# XV JORNADAS ARGENTINAS DE DE TRATAMIENTO DE MINERALES



# SAN JUAN | 2021 | ARGENTINA





Universidad Nacional de San Juan



FACULTAD DE INGENIERÍA



ITUTO DE STIGACIONES RAS



XV Jornadas Nacionales de Tratamiento de Minerales / Antonio Aballay [et al.] ; Compilación de María Valentina Soria ; Rodolfo Lara ; Roberto Meissl. - 1a ed - San Juan: Universidad Nacional de San Juan. Facultad de Ingeniería. Inst. de Investigaciones Mineras, 2021. Libro digital, PDF

Archivo Digital: descarga y online ISBN 978-950-605-913-2

 Minería. 2. Industria Minera. I. Aballay Amin, Antonio II. Soria, María Valentina, comp. III. Lara, Rodolfo, comp. IV. Meissl, Roberto, comp. CDD 338.4

Logotipo: DG. Claudia Molina

Diseño y diagramación de Interior: María Valentina Soria

Foto de tapa: Calera San Juan. Ciénaguita, Sarmiento, San Juan.

ISBN: 978-950-605-913-2

Queda hecho el depósito que marca la Ley 11.723

Avda. Libertador Gral. San Martín 1109 (O), Capital, San Juan, República Argentina.

Prohibida la reproducción total o parcial, por cualquier medio mecánico, óptico y/o eléctronico, de éste material, sin autorización del autor.

Todos los derechos de autoría quedan reservados por el autor.



Este libro de las XV Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales (JATRAMI), contiene los trabajos completos de investigaciones de científicos del ámbito académico, de la madre de las ciencias, "La Minería".

Estos trabajos, reflejan el gran esfuerzo de investigadores nacionales e iberoamericanos, que a pesar de las restricciones sanitarias impuestas por la pandemia del COVID-19 que estamos viviendo desde el año 2020, han presentado sus investigaciones y desarrollos en las diferentes áreas temáticas de las jornadas.

El Comité Organizador, quiere agradecer y valorar el gran esfuerzo y empeño puesto por el Comité Científico y evaluadores, para la revisión de todos los trabajos.

Las XV JATRAMI se realizaron los días 15, 16 y 17 de Septiembre de 2021. Para el Nucleamiento Minas de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de San Juan, esta nueva organización de las jornadas, en modalidad virtual, representó un gran desafío.

Los tópicos abordados en esta oportunidad fueron: Hidrometalurgia y Pirometalurgia, Modelado de Procesos Metalúrgicos, Control y Procesamiento de Minerales, Control y Tratamiento de Efluentes de Plantas de Tratamiento de Minerales, Biohidrometalurgia, Procesamiento de Arenas para Fracturación Hidráulica y Otras Técnicas Aplicadas al Procesamiento de Minerales.

El Comité Organizador desea que las futuras Jornadas vuelvan a ser presenciales.

XV JATRAMI JORNADAS ARGENTINAS DE TRATAMIENTO DE MINERALES • SAN JUAN 2021

Ш

#### AUTORIDADES UNVERSIDAD NACIONAL DE SAN JUAN

#### **RECTOR**

Mg. Ing. Tadeo A. Berenguer

#### VICERECTORA

Dra. Lic. Analía V. Ponce

# AUTORIDADES FACULTAD DE INGENIERÍA

# DECANO

Esp. Ing. Oscar M. Fernández

#### VICEDECANA

Dra. Ing. Andrea A. Díaz

**AUTORIDADES NUCLEAMIENTO MINAS** 

## **INSTITUTO DE INVESTIGACIONES MINERAS**

## DIRECTOR

Esp. Ing. Víctor A. Quinzano

## **SUBDIRECTOR**

Dr. Ing. Marcelo R. Bellini

# DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE MINAS

**JEFA** 

Mg. Ing. Regina S. Bertero

**SUBJEFA** 

Ing. Andrea C. Tello

# COMITÉ ORGANIZADOR JATRAMI XV

PRESIDENTE	Esp. Ing. Víctor A. Quinzano (IIM-UNSJ)
VICEPRESIDENTE	Ing. Edith M. Barrera (IIM-UNSJ)
SECRETARIA	C.P. Lorena N. García (IIM-UNSJ)
TESORERA	Lic. Claudia V. Salem (IIM – UNSJ)
VOCALES	Mg. Ing. Mónica Ramírez (IIM – UNSJ)
	Dra. Andrea A. Díaz (IIM – UNSJ)
	Mg. Ing. Graciela Castro (IIM – UNSJ)
	Ing. Marina E. Romero (IIM – UNSJ)
	Mg. Lic. Eleonora Espín (IIM – UNSJ)
	Mg. Ing. Victor Ciribeni (IIM – UNSJ)
	Ing. Matías Puertas (IIM – UNSJ)

## **COLABORADORES**

Dr. Rodolfo F. Lara (Informática) (IIM – UNSJ)

Dra. Lic. María V. Soria (Edición gráfica) (IIM – UNSJ)

# COMITÉ CIENTÍFICO JATRAMI XV

COORDINADOR	
	Mg. Ing. Roberto J. Meissl (IIM – UNSJ)
COLABORADORAS:	
	Mg. Ing. Ivana M. Orozco (IIM – UNSJ)
	Mg. Prof. María E. Caroprese (IIM – UNSJ)
INTEGRANTES:	
	Dra. Alejandra Giaveno (UNCo. CONICET)
	Dra. Patricia Chiacchiarini (UNCo. CONICET)
	Ing. Lucia Garaventa (CIPROMIN-INTEMIN)
	Dra. Natalia Marchevsky (UNSL)
	Dra. Vanesa Bazán (IIM-UNSJ)
	Dra. Elena Brandaleze (FRSN-UTM)
	Dr. Nicolás Carrizo Rosales (UNLaR)
	Ing. Horacio R. Flores (IMBEMI-UNSA)
	Dr. Fernando Torres (IDIM-UNCA)
	Dr. Eduardo Donati (CINDEFI-CONICET)
	Dr. Eduardo Marchevsky (UNSL. CONICET)
	Dr. Mario Rodríguez (UNCu)
	Dr. Marcelo Esquivel (CNEA-CONICET-UNCo)
	Dr. Paulo Braga (CETEM-BRASIL)
	Dr. Luis Gonzaga Santos Sobral (CETEM-BRASIL)
	Dr. Patricio Navarro Donoso (USACH-CHILE)
	Mag. Andre Santos (UFMG-BRASIL)
	Dr. Roberto Parra (UdeC-Chile)
	Dr. Marcelo Bellini (IIM-UNSJ)
	Mag. Luis Gutierrez (IIM-UNSJ)

# ÍNDICE GENERAL

# HIDROMETALURGIA y PIROMETALURGIA

REUTILIZACIÓN DEL EFLUENTE DE LA EXTRACCIÓN POR SOLVENTES EN EL PROCESO HIDROMETALÚRGICO DEL URANIO	15
Arias, M.J.; Camporotondi, D.; Kinbaum, A.; Chocrón, M.	
RECUPERACIÓN DE LITIO Y MANGANESO PRESENTES EN BATERÍAS ION-LITIO AGOTADAS MEDIANTE LA CLORACIÓN	21
Barrios Torres, O.; González, Y.; Orosco P.; Ojeda M.	
EFICACIA DEL TRATAMIENTO DE MICROONDAS EN LA RECUPERACIÓN DE MOLIBDENO DESDE EL CONCENTRADO DE MOLIBDENITA	27
Bazán, V.; Lara, R.; Villafañe, G.; Maratta, A.; Brandaleze, E	
MEDICIÓN DE VISCOSIDAD DE ESCORIAS A ALTAS TEMPERATURAS Y SU IMPACTO SOBRE LA EFICIENCIA DE LOS PROCESOS PIROMETALÚRGICOS	33
Santini, L.; Benavidez, E.; Brandaleze, E.	
ESTUDIO CINÉTICO DE LA RECUPERACIÓN DE ORO DESDE SOLUCIONES DE TIOSULFATO AMONIACAL MEDIANTE CEMENTACIÓN Y ELECTRODEPOSICIÓN	39
Caroprese, M.; Meissl, R.; Quinzano, V.; Salem, C.; García, L.	
OPTIMIZACIÓN DE LA LIXIVIACIÓN DE LIBs CON HCI-ÁCIDO ASCÓRBICO USANDO METODOLOGÍA DE SUPERFICIE DE RESPUESTA	45
Drajlin Gordón, D.S.; Pinna, E.G.; Barufaldi, M.A.; Suarez, D.S.; Rodriguez, M.H.	
EFECTO DEL CONTENIDO DE AROMÁTICOS EN DILUYENTES EN EL PROCESO DE EXTRACCIÓN POR SOLVENTES DE COBRE	51
Espinoza, D.; Navarro, P.; Vargas, C.	
ESTUDIO PRELIMINAR DE LA CARBOCLORACIÓN DE LITIO Y COBALTO PRESENTES EN LAS BATERIAS DE ION LITIO AGOTADAS	57
González, Y.; Barrios, O.; Barbosa, L.; González, J.	
ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TG/DTA) DE DESECHOS MINEROS PERTENECIENTES A MINA LA ESTANCIA (SAN LUIS)	63

Kanneman, C.; Túnez, F.; Marchevsky, N.; González, J.

ENSAYOS HIDROMETALÚRGICOS PARA LA RECUPERACIÓN DE ORO Y PLATA A PARTIR DE UN ANTIGUO RELAVE MINERO	69
Kanneman, C.; Meissl, R.; Marchevsky, E.; González, J.; Marchevsky, N.	
APLICACIÓN DE SOLUCIONES DE IODO-IODURO AL PROCESAMIENTO DE MINERALES AURÍFEROS CARBONOSOS	75
Meissl, R.J.; Quinzano, V.A.; Caroprese, M.E.; Bracco, L.	
RECUPERACIÓN DE MAGNESIO Y BORO DE SALMUERAS DE LA PUNA	81
Orce Schwarz, A.; Valdez, S.; Kwok, L.	
ESTUDIO CINÉTICO DE LA TOSTACIÓN CON REDUCCIÓN CARBOTÉRMICA DEL MINERAL SULFURADO DE RENIO	87
Orozco, I.; Bazán, V.; Brandaleze, E.	
ENSAYOS DE LIXIVIACIÓN EN COLUMNAS UTILIZANDO UN REACTIVO LIXIVIANTE ALTERNATIVO AL CIANURO DE SODIO	93
Quinzano, V.A.; Meissl, R.J.; Caroprese, M.E.	
LIXIVIACIÓN DE CALCOPIRITA SULFURADA	99
Quiroga, V.; Orozco, I.; Bazán, V.	
ANÁLISIS MULTIVARIADO DE LA EXTRACCIÓN DE Li DESDE $\alpha$ -ESPODUMENO CON NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub>	105
Resentera, A.C.; Rosales, G.D.; Esquivel, M.R.; Rodriguez, M.H.	
EXTRACCIÓN DE Li DESDE α-ESPODUMENO MEDIANTE ACTIVACIÓN MECÁNICA Y LIXIVIACIÓN A BAJA TEMPERATURA	111
Rosales, G.; Matteuci, N.; Resentera, A.; Wuilloud, R.; Rodriguez, M.; Esquivel, M.	
RECICLADO DE PILAS PRIMARIAS POR VIA HIDROMETALÚRGICA PARA LA EXTRACCIÓN DE Zn	117
Rosales, G.; Godoy C.; Pinna, E.; Rodriguez, M.	
RECUPERACIÓN DE ORO DESDE SOLUCIONES DE TIOSULFATO EN MUESTRAS DE MINERAL REFRACTARIO AL CIANURO	123
Torres, F.; Tua, A.S.; Onorato, R: Aballay, A.A.; Rojas, P.; Marzano, A.; Manrique, E	
RESEÑA SOBRE LOS DIFERENTES USOS DE LA ENERGÍA TÉRMICA SOLAR EN LA INDUSTRIA. APLICACIONES EN EL SECTOR MINERO	129

Valdez, S.; Thames, M.; Orce, A.; Kwok, L.

# MODELADO de PROCESOS METALÚRGICOS

CÁLCULO DE LA ENERGÍA REQUERIDA PARA LA MOLIENDA DE UN MINERAL DE ORO APLICANDO ROCKY DEM	136
Bazán, V.; Sola, J.; Brandaleze, E.	
APLICACIÓN DEL MODELO CINÉTICO ACUMULATIVO PARA DETERMINAR EL ÍNDICE DE TRABAJO EN LA MOLIENDA DE MINERALES	142
Ciribeni, v.; menenaez Aguaao, J.M.; Beriero, K.; Teito, A.; Puerias, M.; Aveita, E. Paez, M.	
CONTROL de PROCESAMIENTO de MINERALES	
AREIA QUARTZOSA PARA APLICAÇÕES INDUSTRIAIS: CARACTERIZAÇÃO E PROCESSAMENTO	149
Braga, P.F.A.; Pinto, C.P.; Moreira G.C.; França, S.C.A.; Bertolino, L.C.	
ESTUDIO DE FACTIBILIDAD DE RECUPERACIÓN DE URANIO Y VANADIO EN UN MINERAL ARGENTINO PROVENIENTE DE PILAS AGOTADAS Y ESCOMBRERAS	155
Camporotondi, D.; Kinbaum, A.; Torino, I.; Chocrón, M.; Arias, M.J.	
UTILIZACIÓN DE UNA ROCA VOLCÁNICA EN LA FORMULACIÓN DE LADRILLOS DE ALTA RESISTENCIA QUÍMICA Y MECÁNICA. I. OPTIMIZACIÓN DE MOLIENDA EN UN MOLINO VERTICAL	161
Correa, A.; Fuertes, L.; Castro, P.; Bruno, O.	
PROPUESTA DE UN ESQUEMA DE PROCESAMIENTO DE ESCOMBRERAS PEGMATÍTICAS DEL DEPARTAMENTO VALLE FÉRTIL, SAN JUAN, ARGENTINA, PARA AUMENTAR SU VALOR AGREGADO	167
Díaz, A.; Muñoz, E.; Castro, G.; Menéndez Aguado, J. M.; Martínez Blanco, D.	
CARACTERIZACIÓN DEL COMPORTAMIENTO CINÉTICO EN MOLIENDA DE UNA MENA EUROPEA DE WOLFRAMIO	173
Nava, J.V.; Menéndez Aguado.; J.M.	
INFLUÊNCIA DA VAZÃO DE AR E ROTAÇÃO DA CÉLULA DE FLOTAÇÃO NA RECUPERAÇÃO DE UM MINÉRIO DE FERRO	179
Oliveira, M. I.; Teixeira, M. H.; Papini, R. M.	
ESTUDIO DE LAS ETAPAS DE PRECONCENTRACIÓN PARA LA RECUPERACIÓN DE COBRE A PARTIR DE LOS RESIDUOS DE CIRCUITOS INTEGRADOS DE APARATOS ELECTRÓNICOS	185

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

USO ANALÍTICO DE NANOPARTÍCULAS DE TIO2 EN MINERALES	191
SULFURADOS PARA LA PRECONCENTRACIÓN DE BIPOR ADSORCIÓN	
FOTOCATALÍTICA Y SU DETERMINACIÓN POR ETAAS	

Maratta, A.; Villafañe, G.; Lara, R.; Bazán, V.

#### MINERÍA URBANA: CUANTIFICACIÓN DE METALES NOBLES EN PLACAS 197 DE COMPUTADORA Y COMPONENTES ELECTRÓNICOS POR DIFERENTES FRACCIONES GRANULOMÉTRICAS

Soares, V.; Sinisterra, R.D.; Galéry, R.

### **CONTROL de TRATAMIENTO de EFLUENTES de PLANTAS de TRATAMIENTO de MINERALES**

PROPUESTA DE TRATAMIENTO DE UN EFLUENTE ELECTROLESS	204
Chiacchiarini, P.; Martinez Stagnaro, S.; Giaveno, A.; Marturano, C.; Agüero, Y.	
EFEITO DO USO DE COAGULANTES NA SEDIMENTAÇÃO DE LAMA DE MINÉRIO DE FERRO	210
Prado da Costa, N.; Papini, R.M.	
ESTUDIOS PRELIMINARES DE CARACTERIZACIÓN FÍSICA Y QUÍMICA DE RELAVES DE MINA LOS CÓNDORES (PROVINCIA DE SAN LUIS)	216
Escudero Acuña, A.D.; Roquet, B.; Perino, E.; González, J.; Marchevsky, N.	
CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES ANTIMICROBIANAS DE NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS Cu-Ni PARA USO EN SANEAMIENTO DE EFLUENTES	222
Fernández, C. de los A.; Illanez Y.; Yanke, J.; Comelli, N.; Esquivel, M. R.;	
Cangiano, M. de los A.	
ADSORCIÓN COMPARATIVA DE PLOMO ENTRE BIOMASA DE ORIGEN FÚNGICO, BENTONITA Y CARBON ACTIVADO	228
Hidalgo, N.; Bustos, D.; Mamaní, A.; Senese, A.; Gutiérrez, L.	
Ni-Nps OBTENIDAS A PARTIR DE UN EFLUENTE DE LA INDUSTRIA DE REVESTIMIENTO GALVÁNICO	234
Martínez Stagnaro, S.; Giaveno, A.; Ramos, S.	
PROCESAMIENTO ESTÉRIL DE MINA CON REUSO DE AGUA DE MAR Y AGUA CONTINENTAL SUBTERRÁNEA	239

Olcay, R.H.; Cárdenas, C.A.; Tíjaro, R.; Barraza, J.P.; Briceño, M.A.

BIOSORCIÓN Y ADSORCIÓN DE RESIDUOS ELECTROLESS CON NIQUEL EMPLEANDO SACCHAROMYCES CEREVISIAE Y BENTONITA	245
Vásquez, R.; Martinez Stagnaro, S.; Lavalle, T.; Chiacchiarini, P.; Giaveno, A.	
BIOHIDROMETALURGIA	
EXTRACCIÓN DE METALES POR ACCIÓN BIOLÓGICA DE RESIDUOS ELECTRÓNICOS - ESTUDIO PRELIMINAR	252
Sandoval, A.; Lavalle, L.; Chiacchiarini, P.; Giaveno, A.	
OPTIMIZACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE UN CONSORCIO MICROBIANO APLICADO A LA BIOMINERÍA	258
Ulloa, J.R.; Martinez Stagnaro, S.; Chiacchiarini, P.; Quatrini, R.; Giaveno, A.	
BIORREACTORES EN ESCALA PARA ESTUDIOS DE BIOLIXIVIACIÓN DE URANIO	264
Venturini, M.; Espantoso, M.; Silva Paulo, P.; Sobral, L.; Karkanis, C.; Ceballos, E.;	
López, L.	
PROCESAMIENTO de ARENAS para FRACTURACIÓN (FRACKING)	
CÁLCULO DE LA REDONDEZ DE ARENAS PARA FRACTURACIÓN HIDRÁULICA POR MEDIO DE VISIÓN ARTIFICIAL Y TRANSFORMADA DE FOURIER	271
Chuk, O.D.; Rodriguez Medina, C.G.; Luna, A.L	
OTRAS TÉCNICAS APLICADAS al PROCESAMIENTO de MINERALES	
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UNA ARCILLA BENTONITA PILAREADA CON Al2O3 PARA SU APLICACIÓN EN CATÁLISIS	278
Alvarez, P.; Castrillo, N.; Davies, L.; Mercado, A.; Sapag, K.	
EFICIENCIA DE ADSORCIÓN DE AZUL DE METILENO SOBRE UNA ARCILLA NATURAL	284
Della Bruna, T.; Salazar, K.; Ruiz, M.L.; Avila, M.C.	

MINERALOGÍA APLICADA EN EL BENEFICIO DE UN MINERAL DE Pb-Ag- Zn	290
Espín, E.; Negrelli, M. M.; Castro, G.	
MICROSCOPÍAS ELECTRÓNICAS Y TÉCNICAS ASOCIADAS APLICADAS AL CONTROL Y PROCESAMIENTO DE MINERALES	296
Esquivel, M.R.; Zelaya, E.	
DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE ALTA TEMPERATURA Y SUS APLICACIONES AL CONTROL Y PROCESAMIENTO DE MINERALES	302
Esquivel, M.R.	
EFECTO DEL TRATAMIENTO ÁCIDO SOBRE LAS PROPIEDADES FÍSICO- QUÍMICAS EN UNA ARCILLA NATURAL	308
Monasterio, M.P.; Quiroga, M.B.; Ávila, M.C.; Ruiz, M.L.	
INCIDENCIA DE LAS CARACTERÍSTICAS LITOFACIALES CALCÁREAS EN LOS DISTINTOS PROCESOS DE LA ELABORACIÓN DE LA CAL	314
Negrelli, M.M.; Arroqui Langer, A.; Soria, T.	
TÉCNICAS DE APOYO PARA LA CARACTERIZACIÓN DE MINERALES GRANULARES (ÁRIDOS) COMO MATERIA PRIMA PARA DIFERENTES INDUSTRIAS	320
Romero, M, Negrelli, M, Neyra, G, Cano, E.	
APLICACIÓN DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS PARA REMOVER ARSÉNICO DESDE CONCENTRADOS DE MOLIBDENO	326

Villafañe, G.; Maratta, A.; Lara, R.; Bazán, V.

# Hidrometalurgia y

Pirometalurgia

# REUTILIZACIÓN DEL EFLUENTE DE LA EXTRACCIÓN POR SOLVENTES EN EL PROCESO HIDROMETALÚRGICO DEL URANIO REUTILIZATION OF WASTE WATER FROM SOLVENT EXTRACTION TREATMENT IN URANIUM HYDROMETALLURGICAL PROCESS

Arias, M.J.<sup>1</sup>; Camporotondi, D.<sup>2</sup>; Kinbaum, A.<sup>1</sup>; Chocrón, M.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>División Procesos Químicos e Ingeniería / Departamento de Química y Procesos en Instalaciones Nucleares / Gerencia Química / Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Gral. Paz 1499, Buenos Aires, 1650, Argentina.
<sup>2</sup>División Aplicaciones Biológicas / Departamento Procesos por Radiación / Gerencia de Aplicaciones y Tecnología de las Radiaciones / Centro Atómico Ezeiza, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Presbítero González y Aragón 15, 1802, Buenos Aires, Argentina. marias@cnea.gov.ar

#### RESUMEN

En el presente trabajo se evalúa la implementación de una corriente efluente (LA) proveniente de la purificación por extracción por solventes, para su reutilización en dos etapas del proceso hidrometalúrgico del uranio. Primero se estudia la factibilidad de aplicación como lixiviante en la etapa de lixiviación convencional (A); y luego su utilización como solución biolixiviante en la etapa de tratamiento de colas (B).

El proceso (A) se realiza por agitación mecánica a  $60^{\circ}$ C durante 6h al 54% de densidad de pulpa, evaluando diferentes concentraciones de LA, adición de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y agente oxidante. Aquí se concluye que es factible la reutilización del LA en el proceso, no alterando ninguna de las etapas, mejorando un 6% la extracción del U y un 20% la extracción de Mo en la etapa de lixiviación. Asimismo, permitió reducir el consumo de reactivos lixiviantes en un 25% y el consumo del agua del proceso en un 50% en la etapa de lixiviación.

Para los estudios de biolixiviación (B), se utilizaron colas de este mineral, inóculos de *A. ferrooxidans* y *A. thiooxidans*, y LA al 50 y 100%, a 30°C en agitación durante 60 días. Se observa que es posible llevar a cabo la biolixiviación en todos los sistemas propuestos, considerando como más adecuada la condición de utilización de LA al 100% (incremento global de 31,25% de U y 22,84% de Mo).

Se obtuvieron resultados alentadores para ambos casos, logrando reducir el consumo de agua, aumentar la producción global y disminuir así mismo el costo del proceso.

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

#### ABSTRACT

In this work we evaluate the implementation of an effluent stream (LA) from purification by solvent extraction for utilization in two steps of uranium hydrometallurgical process. First we study the feasibility as a leaching solution in the conventional leaching step (A) and then its application as a bioleaching solution in the dump treatment step (B).

Process (A) is carry out by mechanical stirring at  $60^{\circ}$ C for 6hs with 54% pulp density. We evaluate different concentration of LA, the incorporation of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and oxidizing reagent.

We conclude that the reuse of LA in the process is feasible, not altering any of the stages. In the leaching step the uranium extraction is improved by 6% and molybdenum extraction by

20%. Additionally, leaching reagents are reduced by 25% and water consumption is reduced by 50%. For the bioleaching study (B), mineral dumps, inocula of *A. ferrooxidans* y *A. thiooxidans*, LA in 50% and 100% were used at 30 ° C for 60 days. It is observed that it is possible to carry out bioleaching in all the proposed systems, considering the use of 100% of LA as the best condition, with an overall increase in U of 31,25% and 22,84% of Mo.

Encouraging results were obtained in both cases; a reduction in water consumption, an overall increase extraction and a decrease in the cost of the process were achieved.

Keywords: mineral processing, hydrometallurgy, environmental, recycling.

#### INTRODUCCIÓN

El proceso hidrometalúrgico del uranio incluyen las tareas desde la extracción hasta la obtención del óxido de uranio concentrado. Las etapas involucradas son clasificación, trituración, almacenamiento, molienda, lixiviación, separación sólido-líquido, purificación, precipitación, secado / calcinación y finalmente, la obtención del concentrado.

En este trabajo, se propone una mejora del proceso, a los fines de contribuir a reducir el volumen de efluentes y residuos, y con el objetivo de incrementar el rendimiento de la producción de uranio.

La recuperación de uranio se realiza mediante biolixiviación de colas de mineral, que luego es mezclado con lixiviado convencional y ambos enviados a la etapa de purificación mediante extracción por solvente empleando una amina terciaria. Con esto se busca elevar el rendimiento de la producción de uranio. Asimismo, se evalúa la utilización del lixiviado agotado (LA) para el proceso de biolixiviación y el proceso de lixivación convencional, con el fin de reducir el volumen de efluentes del proceso y el consumo de agua (Figura 1).



Figura 1. Propuesta de mejora para la recuperación de uranio residual y reutilización de corrientes acuosas del proceso de lixiviación convencional.

#### PARTE EXPERIMENTAL

En el trabajo se utiliza mineral lixiviado, perteneciente a un yacimiento argentino, con concentraciones de uranio de 180 mg/kg, 10677 mg/kg de hierro y 85,8 mg/kg de molibdeno, y un tamaño de partícula menor a 0,149 mm y para los ensayos de lixiviación convencional se utiliza un mineral con concentraciones de uranio de 1290 mg/kg y 220mg/kg de molibdeno y un tamaño de partícula menor a 0,297mm.

La composición del lixiviado agotado (LA) utilizada en los ensayos contiene 270mg/kg de U, 449 mg/kg de Mo, 51557mg/kg de Fe, trazas de la fase orgánica utilizada en la extracción (30-Solvente: 0,1M Alamine 336, 5% v/v Isononanol, 90% v/v Kerosene ShellSol 2046) y un pH de 1 [1].

Durante los ensayos se realizan mediciones de pH, potencial de oxidorreducción (ORP), recuentos bacterianos y concentración de uranio, molibdeno, hierro y hierro divalente.

Las mediciones de pH se realizan con un electrodo de membrana de vidrio modelo ThermoScientificOrion 9106BNWP, calibrado a pH inferior a 3.

Las determinaciones de potencial de óxido reducción se realizan con un electrodo de platino de medición de ORP, modelo Mettler Toledo PT4865-50-90-S7.

La concentración de células viables se determina mediante microscopía óptica de contraste de fases, con un equipo modelo Leica DM1000, con cámara de Neubauer "improved".

Las concentraciones de U y Mo a distintos tiempos se determinan mediante un equipo ICP-OES Perkin Elmer Optima 5100 DV.

#### Lixiviación Convencional

Los ensayos consistieron en una lixiviación convencional en tanque con agitación mecánica en medio ácido. Se varió la concentración de oxidante (MnO<sub>2</sub>), reactivo lixiviante (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y el porcentaje de LA.

Luego de la lixiviación se realizó la separación sólido-líquido mediante filtración con bomba de vacío Vacuumbrad modelo ME 4C NT +2AK, posteriormente se lavó la torta residual con una solución de lavado (solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a pH=1). Las variables que se mantuvieron constantes durante los ensayos, fueron: porcentaje de sólidos en la pulpa: 54 %, temperatura: 60°C, tiempo de lixiviación: 6 hs, recipiente: tanque cilíndrico de vidrio y agitador de acero AISI 316, modelo: hélice [2, 3]. Todos los ensayos se realizaron por duplicado. Se presentan en la Tabla 1 las condiciones de lixiviación ensayadas.

Ensayo	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg/Ton)	MnO <sub>2</sub> (kg/Ton)	LA (%)
1	0	0	100%
2	0	0,6	100%
3	27,5	0,6	100%
4	55	2,5	100%
5	82,5	3,75	100%
6	110	5	100%
7	0	0	50%
8	27,5	0,6	50%
9	55	2,5	50%
10	82,5	3,75	50%
11	110	5	50%
12	110	5	0%

Tabla 1. Condiciones experimentales.

#### Ensayos de Biolixiviación

En los ensayos de biolixiviación se utiliza medio de cultivo "DSMZ 271 *Acidithiobacillus ferrooxidans* (APH) medium" (2,0g de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 0,1 g de KCl; 0,5 g de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>; 0,5g de MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O; 0,01 g de Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 8,0g de FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, agua destilada c.s.p. 1000mL, pH=2), modificado con 1% de S0. Los cultivos se preparan en frascos Erlenmeyer de 250mL, al 10% de densidad de pulpa, en agitación constante 100rpm a una temperatura de 30°C durante 57 días.

Se emplea inóculos de bacterias *Acidithiobacillus ferrooxidans* DSM 11477 y *Acidithiobacillus thiooxidans* DSM 11478, donadas por el Dr. Edgardo Donati, en una concentración inicial de 10<sup>7</sup>células/mL.

La condición AA -inoculado en agua acidificada, contiene agua esterilizada a pH 2,31 con solución de  $H_2SO_4$  al 40 %, mineral al 10 % p/v e inóculos.

En la condición de ensayo LA50 -Inoculado en lixiviado agotado 50 %, se tiene mineral al 10 % p/v, agua esterilizada acidificada a pH 2,31, lixiviado convencional agotado e inóculos.

La condición LA100 - Inoculado en lixiviado agotado 100 % se preparó con mineral al 10% p/v, lixiviado convencional agotado e inóculos.

La composición del lixiviado agotado fue previamente analizada, y contiene 270mg/kg de U, 449 mg/kg de Mo, 51557mg/kg de Fe, trazas de la fase orgánica utilizada en la extracción (30-Solvente: 0,1M Alamine 336, 5% v/v Isononanol, 90% v/v Kerosene ShellSol 2046) y un pH de 1.

#### **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

#### Lixiviación Convencional

En la Tabla 2 se presentan los valores de pH, ORP, y los rendimientos de recuperación de U y Mo finales obtenidos en las distintas condiciones estudiadas.

El rendimiento de extracción se calculó teniendo en cuenta el uranio extraído del mineral y el rendimiento de extracción global se calculó considerando además el uranio proveniente del lixiviado agotado.

Ensayo	pH*	ORP (mV)*	Rendimiento Extracción U (%)	Rendimiento Extracción Mo (%)	Promedio Extracción Global U (%)	Promedio Extracción Global Mo (%)
1	1,37	414,05	84,47	72,70	87,63	86,13
2	2,20	385,70	84,83	76,54	88,46	90,35
3	0,62	435,45	84,83	76,54	88,46	90,35
4	0,33	448,55	90,81	83,23	94,60	97,66
5	0,40	454,35	91,74	84,33	95,44	98,41
6	0,30	464,00	96,03	85,73	99,04	97,17
7	3,30	345,70	62,30	13,40	63,88	19,27
8	1,73	395,10	81,32	59,54	82,98	66,56
9	0,86	427,45	87,45	69,30	89,18	75,88
10	0,54	440,20	91,91	75,18	93,62	81,69
11	0,50	453,25	85,08	71,88	86,69	77,99
12	0,58	432,30	85,80	62,89	85,80	62,89

Tabla 2. Porcentajes de recuperación de U y Mo.

\*Promedio entre los valores medidos en cada ensayo y sus duplicados

Los valores de pH y ORP se mantuvieron en los rangos óptimos de operación en las distintas condiciones estudiadas, salvo al trabajar con el 50% de lixiviado agotado, sin el agregado de reactivos, donde los valores de ORP y pH no fueron los óptimos, mostrando la necesidad de su

incorporación. Sin embargo, cuando se utilizó solamente lixiviado agotado como solución lixiviante en las mismas condiciones, los valores de pH y ORP medidos fueron los adecuados para la extracción.

Al comparar los rendimientos de extracción de U y Mo en las distintas condiciones estudiadas con los obtenidos en el ensayo de control (concentración de reactivos implementados en el proceso convencional utilizando solamente agua) observamos que la utilización de lixiviado agotado no afecta la extracción del U ni del Mo, en efecto mejora los rendimientos globales, ya que se recupera el U y Mo proveniente del lixiviado agotado. Además, la reutilización del lixiviado agotado permite reducir el consumo de reactivos y el agua utilizada en el proceso.

Los rendimientos más bajos se observan al utilizar solamente el 50% de lixiviado agotado, aun así, el rendimiento para el U es superior al 50%.

Los mayores porcentajes de extracción se obtienen al trabajar con un 75% de ambos reactivos (ensayos 5 y 10) ya sea utilizando un 100% o 50% del lixiviado agotado.

#### Biolixiviación

En todas las condiciones y durante toda la duración del ensayo, los valores de pH se encontraron por debajo de 2 y el potencial de óxido-reducción se mantuvo alrededor de 700mV, siendo ambas condiciones óptimas para la lixiviación de U.

El seguimiento de la concentración de bacterias en el tiempo se presenta en la Figura 2. En las condiciones AA y LA50, la concentración de bacterias inoculadas se incrementa en el tiempo con un comportamiento similar, destacando que los microrganismos inoculados fueron capaces de desarrollarse en agua.

En el sistema LA100, la concentración de células disminuye a lo largo del tiempo, pudiendo deberse a la falta de nutrientes para seguir en fase exponencial o a la presencia de restos de la fase orgánica que actúen como inhibidores del metabolismo bacteriano. Los compuestos orgánicos pueden resultar tóxicos para los microorganismos, para la supervivencia de los mismos es probable que se requiera un periodo de adaptación cuyo tiempo supera el contemplado en el presente trabajo, justificado por el ligero incremento observado al día 57. Está demostrado que los microorganismos de biolixiviación se adaptan a la contaminación por compuestos orgánicos de flotación y extracción por solvente en biorreactores.



Figura 2. Recuentos bacterianos en función del tiempo para las condiciones de ensayo: Agua acidificada (AA), lixiviado agotado al 50% (LA 50), y lixiviado agotado al 100% (LA100).

El seguimiento de las concentraciones de U y Mo en el tiempo se muestra en la Figura 3. Para la condición AA, podría considerarse que la biolixiviación ocurre desde el tiempo inicial debido probablemente a la inoculación de bacterias *A. ferrooxidans* y *A. thiooxidans*. Las concentraciones de uranio y molibdeno se incrementan con el tiempo alcanzando un máximo cercano al día 15 (alrededor de 50% de extracción). Luego la concentración de los metales disminuye probablemente por precipitación.

En LA50, se observa una mayor incidencia de las reacciones de precipitación de los metales, que podría atribuirse a la elevada concentración inicial proveniente del lixiviado agotado. Si bien normalmente estos valores se encuentran entre 10 - 15 ppm de uranio y 10 - 50 ppm de molibdeno para la corriente acuosa posterior a la extracción, resulta interesante destacar que las bacterias son capaces de tolerar concentraciones superiores de U y Mo a las que se trabajarían en el proceso real.

Finalmente, en LA100 se debe tener en cuenta que si bien las condiciones del medio no favorecen inicialmente el crecimiento de las bacterias, se observa biolixiviación de ambos elementos.



Figura 3. Concentración de U y Mo en función del tiempo para las condiciones de ensayo: Agua acidificada (AA), lixiviado agotado al 50% (LA 50), y lixiviado agotado al 100% (LA100).

#### CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos en ambos procesos (proceso de biolixiviación y lixiviación convencional), es factible la reutilización del lixiviado agotado (LA).

Las mejores condiciones para la biolixiviación resultan AA y LA100. En la muestra AA, la disolución de uranio y molibdeno aumenta, manteniéndose la concentración de bacterias en el tiempo. En el caso LA100, se logran los mayores porcentajes de extracción tanto de uranio como de molibdeno (cercanos al 80%), en presencia de lixiviado agotado puro, donde si bien ocurre disminución en el número de bacterias, lo mismo sucede de manera gradual y no pareciera afectar el rendimiento del proceso. Asimismo, es la condición donde los porcentajes de metales extraídos resultan más significativos respecto a la condición control.

En el proceso de lixiviación convencional, el uso del lixiviado agotado mejora un 6% la extracción del U y un 20% la extracción de Mo, permite reducir el consumo de reactivos lixiviantes en un 25% aproximadamente sin afectar los rendimientos de extracción y hasta un 50% el consumo de agua.

La reutilización del lixiviado agotado permite reducir el caudal de efluentes del proceso disminuyendo su impacto al ambiente

#### REFERENCIAS

- 1. P. Díaz. "Recuperación y purificación de uranio extraído mediante la técnica de biolixiviación a partir de colas de mineral". Instituto Balseiro, Argentina. 2017.
- M.J. Arias, V.A. Díaz y M. Chocron. "Preliminar de manual de operación para la Planta de Procesamiento del Mineral proveniente de Cerro Solo". Arias DQPIN – GQ – GASNyA – CNEA. 2017.
- J.L.J. Pérez Narváez. "Reutilización de la corriente de lixiviado agotado en el proceso de obtención de uranio a partir de un mineral argentino". Instituto Balseiro, Argentina. 2018.

# RECUPERACIÓN DE LITIO Y MANGANESO PRESENTES EN BATERÍAS ION-LITIO AGOTADAS MEDIANTE LA CLORACIÓN RECOVERY OF LITHIUM AND MANGANESE PRESENT IN SPENT ION- LITHIUM BATTERIES THROUGH CHLORINATION

Barrios Torres, O.<sup>1,2</sup>; González, Y.<sup>1,2</sup>; Orosco P.<sup>3</sup>; Ojeda M.<sup>1,2</sup>

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

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

<sup>3</sup>Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico de Materiales Avanzados en Acumulación de Energía (CIDMEJu), Av. Martijena s/n, Jujuy, Y4612, Argentina. orianabarrios2511@gmail.com

#### RESUMEN

La necesidad de minimizar los problemas ambientales generados por el avance tecnológico está conduciendo al desarrollo de nuevas tecnologías para el tratamiento de residuos contaminantes. La acumulación de baterías agotadas es un ejemplo de esta necesidad, ya que por un lado los metales que contienen pueden afectar al medio ambiente y por otro, estos metales son valiosos a nivel industrial. Por ello la importancia de recuperar los metales contenidos en estos desechos electrónicos.

En este trabajo se investigó la recuperación de litio y manganeso del cátodo de las baterías de ion-litio agotadas mediante el uso de un proceso pirometalúrgico de cloración con gas cloro. Se realizaron ensayos en condiciones no-isotérmicas e isotérmicas, en un analizador termogravimétrico adaptado para operar en atmósferas corrosivas. Se estudió el efecto de temperatura y tiempo de reacción en la extracción de litio y manganeso. Los reactivos, los productos y los residuos sólidos de la cloración fueron caracterizados mediante espectrometría por absorción atómica (EAA) y difractometría de rayos X (DRX). Los resultados experimentales mostraron que la extracción de litio en forma de LiCl inicia a 400 °C, mientras que el MnCl<sub>2</sub> comienza generarse a 500 °C.

**Palabras Clave:** cloración, metales, baterías ion-litio, reciclado, termogravimetría, difractometría de rayos X.

#### ABSTRACT

The need to minimize the environmental problems generated by technological advance is leading to the development of new technologies for treating polluting waste. The accumulation of spent batteries is an example of this need, since on the one hand the metals they contain can affect the environment and on the other hand, these metals are valuable at an industrial level. Hence, it is important to recovering the metals contained in these electronic wastes.

In this work, the recovery of lithium and manganese from the cathode of spent ion-lithium batteries was investigated using a chlorine gas chlorination pyrometallurgical process. Tests were performed under non-isothermal and isothermal conditions, on a thermogravimetric analyzer adapted to operate in corrosive atmospheres. The effect of temperature and reaction time on the extraction of lithium and manganese was studied. The reagents, products, and solid residues of chlorination were characterized by atomic absorption spectrometry (EAA), and X-

ray diffractometry (XRD). The experimental results showed that the extraction of lithium in the form of LiCl begins at 400 °C, while the MnCl<sub>2</sub> begins to be generated at 500 °C.

**Keywords:** chlorination, metals, ion-lithium batteries, recycling, thermogravimetry, X-ray diffractometry.

#### **INTRODUCCIÓN**

La gran demanda de las baterías ion-litio debido a la disponibilidad de nuevas tecnologías y el corto periodo de vida útil que poseen las mismas (3-5 años) conducirán en los próximos años a una generación de grandes volúmenes de residuos electrónicos [1]. Hoy en día la gestión de los residuos se ha centrado básicamente en un único aspecto, la eliminación de los mismos a través de rellenos sanitarios. Millones de toneladas de baterías agotadas son vertidas cada año en rellenos sanitarios. Al transcurrir el tiempo, las baterías se descomponen por una serie de procesos químicos y biológicos generando líquidos y gases contaminantes [2].

Los efectos negativos que impactan directamente sobre el medio ambiente y la salud humana son los principales motivos que crean la necesidad de una adecuada gestión ambiental de las baterías agotadas. Esto se logra a través del reciclado de las baterías [2].

Hoy en día, el reciclado de baterías y la recuperación de los metales valiosos contenidos en las mismas se llevan a cabo mediante una combinación de procesos físicos y químicos [3].

En la actualidad, la cantidad de baterías agotadas que son recicladas es mínima en comparación con la cantidad que se usa [4]. Esto es debido principalmente al costo que conllevan los procesos de reciclado y a la baja eficiencia de la mayoría de los mismos para recuperar algunos de los metales valiosos. El litio es uno de los metales que no se puede recuperar en forma cuantitativa, quedando mayoritariamente en los residuos al finalizar los diferentes procesos [5].

La cloración puede ser una alternativa para el reciclado de baterías ion-litio agotadas, ya que ha demostrado ser un método eficiente y económico en la recuperación de metales contenidos en muestras sólidas de variada naturaleza tales como óxidos, silicatos y sulfuros [5, 6, 7].

En este trabajo se investigó la recuperación de litio y manganeso del cátodo de las baterías de ion-litio agotadas mediante el uso de un proceso pirometalúrgico de cloración usando gas cloro como agente clorante.

#### DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### Reactivos

Las muestras empleadas fueron óxidos mixtos provenientes de los cátodos de baterías marca Samsung que se denominaron como MSO. Los gases usados fueron cloro 99,5 % v/v y nitrógeno 99,9 % v/v.

#### 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, y de un sistema de regulación y control de gases.

Los análisis por difracción de rayos X (DRX) se realizaron en un equipo Rigaku Última IV tipo II, Cu Kα, operado a 30 kV y 20 mA. Las composiciones de MSO, de los residuos clorados (RCl) y productos de cloración (PL) fueron analizadas empleando la técnica de absorción atómica, en un equipo marca Shimadzu, modelo AA-6300.

#### Procedimiento

Se realizaron ensayos de calcinación isotérmicos y no-isotérmicos empleando muestras de aproximadamente 0,5 g con un caudal de gases de 76 ml/min de  $Cl_2/N_2$  (75 % v/v). *Calcinación no-isotérmica* 

Se colocó la muestra en el interior del dispositivo termogravimétrico. Se hizo circular un flujo de Cl<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (mezcla al 75 % v/v) de 76 ml/min a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min hasta alcanzar 650 °C, registrando la variación de masa en función de la temperatura. *Calcinación isotérmica* 

Se ingresó la muestra en el interior del reactor, se hizo circular una corriente de N<sub>2</sub> de 19 ml/min y se programó el calentamiento una velocidad de 5 °C/min hasta alcanzar la temperatura de trabajo seleccionada. Una vez estabilizada la temperatura, se hizo ingresar 57 ml/min Cl<sub>2</sub> para conformar la mezcla Cl<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (75 % v/v) de 76 ml/min y comenzar la reacción de cloración. Cuando se alcanzó el periodo de reacción seleccionado, se cortó el paso de Cl<sub>2</sub> y se procedió a purgar el sistema permitiendo el ingreso de N<sub>2</sub>. Finalmente se extrajo el residuo clorado formado (RCl).

#### Lavado y filtración del residuo clorado

En esta etapa el RCl es lavado y filtrado con el objeto de separar los compuestos solubles de las insolubles. La técnica consistió en lavar con agua destilada el RCl sólido colocado sobre un filtro, obteniendo un producto lixiviado (PL), que está conformado por los cloruros metálicos solubles, quedando retenidas en el filtro las partículas sólidas, que componen la muestra que no ha sido clorada que identificamos como MSCl. Luego, el PL y la MSCl son secados en una estufa a la temperatura de 70 °C por un tiempo de 24 h.

#### **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Los resultados de las caracterizaciones realizadas a los diferentes sólidos (MSO, RCl, PL) se muestran seguidamente.

#### Caracterización de la MSO

La composición química de la muestra de partida MSO, expresada como % p/p y determinada por EAA, se muestra en la Tabla 1.

Metal	Со	Mn	Li	Ni
Composición	52,1	7,04	6,77	1,37

Tabla 1. Composición porcentual (% p/p) de MSO.

Los resultados indican que el cátodo de las baterías está compuesto mayoritariamente por cobalto. De acuerdo a los datos de la tabla y la fórmula química de cada compuesto, se puede inferir que el cátodo contiene un 86% p/p de LiCoO<sub>2</sub>, 12 % p/p de LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y 2 % p/p de LiNiO<sub>2</sub>.

El patrón de DRX de MSO mostrado en la Figura 1 revela que la muestra está compuesta principalmente por las fases  $LiCoO_2$  y  $LiMn_2O_4$ . La ausencia de la fase  $LiNiO_2$  en el patrón puede deberse a que su contenido está próxima al límite de detección de esta técnica.

#### Análisis termogravimétrico no isotérmico

El termograma de MSO en corriente de  $Cl_2/N_2$  (Figura 2), presenta dos regiones de cambio de masa. La primera zona, entre 400 y 500 °C, muestra una ganancia de masa que es consecuencia de la generación del LiCl debido a la cloración parcial de LiCoO<sub>2</sub> del cátodo:

$$LiCoO_2 + \frac{1}{2}Cl_2^{\uparrow} \rightarrow LiCl + \frac{1}{3}Co_3O_4 + \frac{1}{3}O_2^{\uparrow}$$
 (1)



Figura 1. Difractograma de MSO.



Figura 2. Termograma de MSO calcinada en flujo de Cl<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.

La ocurrencia de esta reacción es verificada teniendo en cuenta los resultados de la DRX del PL, obtenido a partir de experimentos de cloración realizados a 400 °C y un tiempo de reacción de 90 min (Figura 3). La Figura muestra picos característicos del LiCl, que es uno los productos de esta reacción.



Figura 3. Difractograma del PL obtenido a 400 °C y 90 min.

En la segunda región, comprendida entre 500 y 650 °C, se observa un incremento significativo de ganancia de masa, que se puede atribuir a la continuación de la reacción (1) y a la cloración de Li $Mn_2O_4$ :

$$LiMn_2O_4 + \frac{15}{6}Cl_2^{\uparrow} \rightarrow LiCl + 2MnCl_2 + 2O_2^{\uparrow}$$
<sup>(2)</sup>

15, 16 y 17 de Septiembre de 2021. San Juan, Argentina

Estos fenómenos son corroborados analizando los resultados de la DRX del PL generado a 500 °C y un periodo de 90 min (Figura 4). En el difractograma se pueden observar picos característicos de LiCl y  $MnCl_2$ , que fueron generados durante la cloración bajo estas condiciones.



Figura 4. Difractograma del PL obtenido a 500 °C y 90 min.

#### Caracterización de la MSCL

La Figura 5 presenta los resultados del análisis por DRX de las MSCL obtenidas en atmósfera de  $Cl_2/N_2$  a diferentes temperaturas durante un período de 90 min. El análisis de los difractogramas nos permite inferir que a 400 °C se inicia la descomposición parcial del LiCoO<sub>2</sub> que se evidencia por la aparición de los picos característicos de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, y a 500 °C se genera también Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a partir de la descomposición parcial de LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.



Figura 5. Difractogramas de MSCL obtenidas de la calcinación de MSO en N<sub>2</sub>/Cl<sub>2</sub> durante 90 min.

Comparando los patrones de DRX de la Figura 5 se puede observar que la intensidad de los picos de las fases  $LiCoO_2$  y  $LiMn_2O_4$  disminuye con la temperatura. Este hecho es debido a que las reacciones de cloración son favorecidas a medida que incrementa la temperatura.

#### Análisis por absorción atómica

La Tabla 2 muestra la composición química de los productos generados durante la cloración del cátodo entre 400 y 600 °C.

T(°C)	LiCl	MnCl <sub>2</sub>	CoCl <sub>2</sub>	NiCl <sub>2</sub>
400	100	-	-	-
500	65,40	34,60	-	-
600	50,67	26,19	23,14	-

Tabla 2. Composición porcentual (% p/p) de los PL a diferentes temperaturas.

Estos datos indican que la cloración de los óxidos mixtos da como productos LiCl a 400 °C (reacción (1)), LiCl y MnCl<sub>2</sub> a 500°C (reacciones (1) y (2)), mientras que a 600 °C comienza a generarse CoCl<sub>2</sub>.

#### CONCLUSIONES

Los resultados experimentales mostraron que el proceso pirometalúrgico de la cloración es un método eficiente para extraer litio y manganeso a temperaturas moderadas. Los resultados indicaron que la cloración de los óxidos mixtos de las baterías ion-litio agotadas da como productos: LiCl a 400 °C, LiCl y MnCl<sub>2</sub> a 500 °C y LiCl, MnCl<sub>2</sub> y CoCl<sub>2</sub> a 600 °C, siendo el LiCl extraído selectivamente a 400 °C.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al FONCyT, CONICET y la UNSL por el soporte financiero brindado.

#### REFERENCIAS

- 1. C. Liu, J. Lin, H Cao, Y. Zhang and Z. Sun. "Recycling of spent lithium-ion batteries in view of lithium recovery: A critical review". Journal of Cleaner Production 228, 801-813, 2019.
- 2. 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". Journal of Energy Storage 27, 101111, 2020.
- 3. T. Huang, L. Liua and S. Zhang. "Recovery of cobalt, lithium, and manganese from the cathode active materials of spent lithium-ion batteries in a bio-electro-hydrometallurgical process". Hydrometallurgy 188, 101-111, 2019.
- 4. Y. Zhang, Y. Wang, H. Zhang, Y. Li, Z. Zhang and W. Zhang. "Recycling spent lithiumion battery as adsorbents to remove aqueous heavy metals: Adsorption kinetics, isotherms, and regeneration assessment". Resources, Conservation & Recycling 156, 104688, 2020.
- L. Zhuang, C. Sun, T. Zhou, H. Li and A. Dai. "Recovery of valuable metals from LiNi0.5Co0.2Mn0.3O2 cathode materials of spent Li-ion batteries using mild mixed acid as leachant". Waste Management 85, 175-185, 2019.
- 6. P. K. Jena and E. A. Brocchi. "Metal Extraction through chlorine metallurgy". Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 16, 211-237, 1996.
- 7. P. Orosco, L. Barbosa and M. Ruiz. "Synthesis of magnesium aluminate spinel by periclase and alumina chlorination". Materials Research Bulletin 59, 337-340, 2014.
- 8. L. Barbosa, J. González and M. Ruiz. "Extraction of lithium from b-spodumene using chlorination roasting with calcium chloride". Thermochimica Acta 605, 63-67, 2015.

### EFICACIA DEL TRATAMIENTO DE MICROONDAS EN LA RECUPERACIÓN DE MOLIBDENO DESDE EL CONCENTRADO DE MOLIBDENITA EFFICACY IN THE TREATMENT OF MICROWAVES IN THE RECOVERY OF MOLYBDENUM FROM MOLYBDENITE CONCENTRATES

Bazán, V.<sup>1</sup>; Lara, R.<sup>2</sup>; Villafañe, G.<sup>1</sup>; Maratta, A.<sup>1</sup>; Brandaleze, E.<sup>3</sup>

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

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

<sup>3</sup>Universidad Tecnológica Nacional-FRSN-Colón 332-San Nicolás, Buenos Aires, Argentina. bazan@unsj.edu.ar

#### RESUMEN

La molibdenita ( $MoS_2$ ) es el mineral con mayor contenido de molibdeno; este último no existe en estado puro en la naturaleza. Sin embargo, es posible encontrarlo como subproducto de otros minerales, como el caso del cobre.

Los métodos tradicionales para la extracción y producción de molibdeno se han basado en procesos hidrometalúrgicos y pirometalúrgicos, que traen aparejado desprendimiento de gases tóxicos al medio ambiente.

Con el objeto de realizar una metodología diferente a la actualmente utilizada se plantea la recuperación del molibdeno desde concentrados a través del tratamiento de microondas utilizando las propiedades de tal técnica para disminuir las emanaciones y aumentar el rendimiento del proceso en sí.

El pretratamiento de microondas aprovecha las características de conversión de energía en calor en la mayoría de los minerales por conducción iónica donde la penetración del campo electromagnético en el material ocurre a la velocidad de luz y la inducción sólo ocurre en esos constituyentes que son receptores, la generación de calor es casi instantánea en el receptor.

El calentamiento en un horno microondas depende de las características del material y no del medio, lo que origina una clasificación de estos según, absorban, dejen pasar o sean transparentes o reflejen la energía microonda. Para el caso de los minerales absorbentes con los que se realizó el presente trabajo, la tasa de calentamiento depende de su composición, estructura interna, cantidad de masa a calentar, potencia del horno y tiempo de exposición del material a la radiación de microondas.

Palabras Clave: molibdenita, microonda, recuperación.

#### ABSTRACT

Molybdenite  $(MoS_2)$  is the mineral with the highest molybdenum content; the latter does not exist in a pure state in nature. However, it is possible to find it as a by-product of other minerals, such as copper.

Traditional methods for the extraction and production of molybdenum have been based on hydrometallurgical and pyrometallurgical processes, which bring about the release of toxic gases into the environment.

In order to carry out a different methodology from that currently used, the recovery of molybdenum from concentrates through microwave treatment is proposed, using the properties of such a technique to decrease the emanations and increase the performance of the process itself.

Microwave pretreatment takes advantage of the energy-to-heat conversion characteristics in most minerals by ion conduction where the penetration of the electromagnetic field into the material occurs at the speed of light and induction only occurs in those constituents that are receptors, the Heat generation is almost instantaneous at the receiver.

Heating in a microwave oven depends on the characteristics of the material and not on the medium, which causes a classification of these according to whether they absorb, let pass or are transparent or reflect microwave energy. In the case of the absorbent minerals with which this work was carried out, the heating rate depends on their composition, internal structure, amount of mass to be heated, power of the furnace and time of exposure of the material to microwave radiation.

Keywords: molybdenite, microwave, recovery

#### INTRODUCCIÓN

Los minerales valiosos, por lo general, no se encuentran libremente en la naturaleza, y con frecuencia están encerrados dentro de la ganga de partículas. Como un ejemplo, el molibdeno generalmente ocurre en concentraciones extremadamente bajas en la naturaleza y están finamente dispersas dentro de la roca huésped, la mineralización presenta un núcleo de baja ley que contiene pirita diseminada.

En la producción industrial se realiza flotación de minerales de cobre donde se obtiene como producto el concentrado de cobre que posteriormente es sometido a diversos procesos generalmente de índole hidrometalúrgica para la separación de Cu y Mo. Dentro de la práctica, existen propuestas en donde se emplea altas temperatura con el objetivo de eliminar el S por medio de procesos oxidantes provocando de esta manera una tostación selectiva.

Utilizando los criterios antes mencionados se propone realizar un pretratamiento de microondas aprovechando sus características para la conversión de energía en calor en donde por medio de la componente eléctrica de la radiación microondas interacciona con la materia, comunicando energía a los átomos y las moléculas y así realiza la conversión de estas energías.

El calentamiento por microondas (MW) es diferente del calentamiento convencional calienta directamente el material a través de la pérdida dieléctrica dentro del material. Además, los diferentes componentes de los minerales tienen propiedades de absorción significativamente diferentes en el campo de microondas, y hay un gran gradiente de temperatura en la escala micro-nano dentro del material, lo que es beneficioso para generar grietas y micro grietas y liberar el valioso metal [1, 2].

Debido a que las rocas consisten en diferentes minerales, el análisis de cada capacidad de absorción de microondas es una condición previa para comprender la respuesta de la roca con la irradiación de microondas, hasta la fecha, pocos estudios se centraron en comprender el efecto de interacción entre los diferentes granos minerales principales. La capacidad de absorción de microondas del material se relaciona con sus propiedades dieléctricas [3].

Es por lo expuesto anteriormente que se pretende analizar un mineral anterior y posteriormente al tratamiento de microondas ya que cada mineral depende de su morfología y composición química es alterada debido a las transformaciones térmicas que provocan microgrietas produciendo caminos para la mejor recuperación de metales con posteriores tratamientos hidrometalúrgicos como la lixiviación [4]

#### METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Se realizó una investigación mineralógica para determinar el mineral valioso y ganga (residuos). Se prepararon las muestras para el análisis, utilizando una sierra de diamante, produciendo secciones pulidas. Las secciones fueron sistemáticamente examinadas utilizando microscopía convencional de luz reflejada, las fases opacas individuales se identificaron en base a sus propiedades ópticas. También se capturaron fotomicrografías de luz con sistema de análisis de imagen, donde se pudo observar la relación entre el mineral y los minerales de ganga. En el estudio estructural se realizó la observación de muestras mediante microscopía óptica empleando una Lupa estereoscópica Olympus SZ 61 con sistema de análisis de imágenes Material Plus. Se completó el estudio mediante microscopía electrónica de barrido (SEM+EDS) con un equipo FEI Quanta 200. Un estudio respaldatorio de lo mencionado anteriormente es la difracción de rayos X, (DRX), la cual es una de las técnicas más aplicadas para el análisis cualitativo de fases sólidas cristalinas.

Para las condiciones de difracción de rayos-X presentadas en este trabajo se utilizó un difractómetro Marca Bruker PHILIPS, con goniómetro vertical, tubo con un filamento de tungsteno y ánodo de cobre (Cu) cuya emisión más intensa es la conocida como línea o pico Ka, la radiación Kb de menor intensidad que la anterior, se elimina mediante un filtro de níquel (Ni).

El voltaje aplicado para acelerar los electrones y producir las emisiones de rayos X fue, en todos los casos, 35 KV y la corriente 30 mA. Los difractogramas tomados a las muestras bajo estudio se realizaron en un rango de 2 °C a 60 °C en pasos de 0,02 °C y una duración de 1,5 segundos por paso. Las muestras originales y productos fueron analizadas mineralógicamente por la técnica DRX mediante el Difractómetro Philips WP 1011 con goniómetro vertical, tubo con filamento de tungsteno y ánodo de cobre.

La composición química se determinó mediante diferentes técnicas acordes a la concentración del elemento a determinar ya que existen algunos mayoritarios, otros minoritarios y vestigios.

El ataque por vía húmeda consistió en una digestión con multiácido sobre muestras de 0,2 a 0,5 g dependiendo de la determinación analítica que se realizó, con doble ataque y posterior puesta en solución de 5% de ácido nítrico.

Posteriormente se determinó la concentración del elemento requerido por espectroscopía de absorción atómica la cual abarcó el estudio de la absorción de energía radiante, generalmente en la región del ultravioleta y visible, por los átomos neutros en el estado gaseoso.

Se diagramó una serie de ensayos para determinar las variables óptimas de recuperación del metal deseado (Mo) desde los concentrados de molibdenita como se explica en el diagrama de bloques, Figura 1.

#### **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Los minerales sulfurados tienen una alta conductividad electromagnética y uno puede esperar un calentamiento rápido y participación activa del campo MW, el mecanismo de oxidación de la molibdenita por radiación de microondas se puede explicar en términos de temperatura mineral. El calentamiento de material hasta 400-500 °C en cámara de microondas favorece al Mo ya que los mantiene dentro del concentrado acrecentando de esta manera su valor final, debido que no se observa una volatilización.

El humo blanco propio de los gases de SO<sub>2</sub> transparente apareció a 150-200 ° C, el sistema de calentamiento de componentes de molibdeno concentrado, ocurrió por corrientes de conductividad. Los constituyentes de este tipo de mineral que tienen altos valores de dieléctrico provocaron un calentamiento al llegar al rojo incandescente del mineral obligando a realizar calentamientos discontinuos para evitar la sinterización del mismo.



Figura 1. Diagrama de Bloques de metodología experimental.

Peng y Lui informaron que las pruebas de minerales sulfurados, que el azufre se convirtió en azufre elemental, y el hierro fue oxidado [5]. El material se vuelve magnético lo que significa la probabilidad de transiciones de fase en la región 400-500  $^{\circ}$  C, como lo indica los autores.

En la Figura 2 se puede observar el comportamiento mencionado en los párrafos anteriores en donde se observa un aumento de Mo a los 750 W, ya que posteriormente a los 950W se observa claramente una disminución de la especie de Mo debido a su volatilización.

Para correlacionar la temperatura obtenida mediante la frecuencia según el tipo de mineral estudiado se realizaron cinco determinaciones térmicas mediante pirómetro infrarrojo calibrado para altas temperaturas y sus datos de analizaron en la Figura 3, donde se determina que la temperatura de reacción dentro de la molibdenita es proporcional a la potencia a la cual es sometida la muestra, los resultados experimentales demuestran la linealidad con una regresión del R2= 0.9855

En la Figura 4 se observa que la máxima recuperación se obtiene una vez fijada la potencia y realizando una variación de tiempos de exposición de microondas, se observa que la variable óptima es de 20 minutos.

El estudio estructural se completó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). La Figura 5 muestra el aspecto de las fases presentes dentro de las partículas de concentrado de sulfuros (sin tratamiento térmico) y con posterior tratamiento térmico en la Figura 6.

Es posible identificar una fase blanca (CuFeS<sub>2</sub>) integrada con otras dos fases: gris claro y gris oscuro. Además, también se observaron partículas brillantes aisladas. La fase gris oscuro contiene Si, Al, Ca y Mg. En el caso de las muestras de MW (tratadas térmicamente a 750 W durante 20 min), las fases presentan decohesión en las interfaces y se observan pequeños fragmentos que verifican un mecanismo de fragmentación causado por el tratamiento térmico con microondas, ver Figura 6. Es evidente que la muestra de MW presenta una combinación de mecanismos de degradación tales como microgrietas, decohesión y estratificación, Figura 7. Sin embargo, también se observan microgrietas en la fase gris oscuro de la misma muestra, Figura 8.





Figura 4. Recuperación de Molibdeno a 750W y variación de tiempo.



Figura 5. Aspecto de las fases presentes en las partículas concentradas sin tratamiento térmico.



Figura 6. Muestra las partículas de la muestra MW tratadas térmicamente con microondas a 750 W durante 20 min.



Figura. 7. Microgrietas, decohesión y estratificación observadas en la fase blanca de la muestra de MW.



Figura. 8. Presencia de microfisuras en la fase gris oscuro de partículas de muestra de MW.

#### CONCLUSIONES

Según lo observado por el tratamiento de microondas en concentrados de molibdenita en las condiciones óptimas de mayor recuperación de 750W y 20 min de exposición, se puede concluir que existe un aumento de la concentración de Mo de un valor de 49% a un valor postratamiento de 57% este se traduce en un incremento del valor comercial del concentrado.

Además, desde el punto de vista estructural, se analiza la muestra original y posterior al tratamiento de microondas y se puede dilucidar que existen micro fisuras y micro grietas, lo cual genera buenas condiciones para el posterior tratamiento hidrometalúrgico de extracción de los metales deseables por medio de líquidos lixiviantes. Al favorecer los caminos de difusión de los metales se incrementa de la recuperación de los mismos dentro de la ganga.

#### REFERENCIAS

- 1. S.W. Kingman and N.A. Rowson. "Microwave treatment of minerals-a review". Minerals Engineering, Volume 11, Issue 11, ISSN 0892-6875, 1081-1087, 1998.
- 2. Mamdouh Omran, Timo Fabritius and Riku Mattila. "Thermally assisted liberation of high phosphorus oolitic iron ore: A comparison between microwave and conventional furnaces". Powder Technology, Volume 269, ISSN 0032-5910, 7-14, 2015.
- 3. D.A. Jones, T.P. Lelyveld, S.D. Mavrofidis, S.W. Kingman and N.J. Miles. "Microwave heating applications in environmental engineering a review". Resources, Conservation and Recycling, 34, 0921-3449, 75–90, 2002.
- 4. Satoshi Horikoshi and Nick Serpone. "Role of microwaves in heterogeneous catalytic systems". Catal. Sci. Technol., 4, ISSN 2044-4761, 1197-1210, 2014.
- 5. J. Peng and Ch Liu. "Desulfurization of nickel pyrrhotite by steam in the microwave field". J. Mater. Sci. Technol. , Vol. Issue (05), ISSN 1005-0302, 561-564, 2001.

# MEDICIÓN DE VISCOSIDAD DE ESCORIAS A ALTAS TEMPERATURAS Y SU IMPACTO SOBRE LA EFICIENCIA DE LOS PROCESOS PIROMETALÚRGICOS SLAG VISCOSITY MEASUREMENTS AT HIGH TEMPERATURES AND THE IMPACT ON PYROMETALURGIC PROCESS EFFICIENCY

Santini, L.<sup>1</sup>; Benavidez, E.<sup>1</sup>; Brandaleze, E.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional San Nicolás, Departamento Metalurgia, Colón 332, San Nicolás, B2900LWH, Argentina. ebrandaleze@frsn.utn.edu.ar

#### RESUMEN

El presente trabajo presenta resultados de mediciones de viscosidad de escorias utilizadas en el proceso de colada continua de aceros de ultra bajo contenido de carbono (ULC) en el rango de 1200°C a 1350°C, empleando un viscosímetro de cilindro rotativo de diseño propio. Los valores obtenidos se comparan con datos estimados a partir de modelos teóricos en las mismas condiciones de temperatura, permiten establecer el grado de acierto asociado a cada modelo de cálculo y seleccionar la escoria más adecuada para optimizar la eficiencia del proceso pirometalúrgico. Los resultados obtenidos, están en buen acuerdo con las predicciones teóricas y son validados por los parámetros de calidad relevados a partir de las condiciones del proceso.

Palabras Clave: viscosidad, escorias, pirometalurgia.

#### ABSTRACT

This work presents results of slag viscosity measurements used in the continuous casting process of ultra low carbon steels (ULC) in the range of 1200°C to 1350°C, using a self-designed rotary cylinder viscometer. The obtained values are compared with data estimated from theoretical models under the same temperature conditions, they allow establishing the degree of success associated with each calculation model and selecting the most suitable slag to optimize the efficiency of the pyrometallurgical process. The results obtained are in good agreement with the theoretical predictions and are validated by the quality parameters revealed from the process conditions.

Keywords: viscosity, slags, pyrometallurgy.

#### INTRODUCCIÓN

La elaboración y afino de metales líquidos implica la aplicación de complejas prácticas metalúrgicas a lo largo de todo el proceso de obtención y solidificación del producto. Por esta razón, resulta muy importante disponer de datos confiables sobre propiedades termofísicas tales como viscosidad, densidad y tensión superficial involucradas en el procesamiento de metales (aleaciones, escorias y refractarios) a alta temperatura [1]. Dichas propiedades, constituyen un requerimiento necesario para mejorar los procesos industriales y la calidad final del producto. En los procesos pirometalúrgicos tales como la colada continua de aceros, la viscosidad de la escoria juega un rol muy importante, dado que afecta diversos parámetros que se consideran críticos para el proceso y la calidad del producto final: i) lubricación, ii) transferencia térmica

horizontal que se proporciona hacia el molde, iii) el atrape de escoria y iv) la erosión de la buza sumergida (SEN). Este último mecanismo, puede disminuirse con un aumento de viscosidad. A partir del estudio de los parámetros óptimos de las condiciones de proceso, se ha propuesto que su rango óptimo; es decir, mínima fricción y óptima transferencia térmica horizontal, queda definido por el parámetro  $\eta \cdot Vc^2$ , donde  $\eta$  es la viscosidad de la escoria y Vc la velocidad de colada. En la bibliografía, se reporta que las condiciones óptimas ocurren cuando:  $\eta \cdot Vc^2 = 5 \pm 3 \text{ dPa} \cdot \text{s} \cdot (\text{m/min})^2$  [2].

El presente trabajo, tiene como objetivo realizar la medición de viscosidad a altas temperaturas sobre muestras de escorias sintéticas comerciales formuladas para el colado de aceros ULC a partir del desarrollo, montaje y puesta en servicio de un equipo para realizar mediciones de viscosidad por el método del cilindro rotativo. A partir de los datos obtenidos, es posible correlacionarlos con estimaciones realizadas a través de diversos modelos teóricos utilizados ampliamente en el ámbito académico e industrial. Los valores hallados, permiten seleccionar la escoria más adecuada para satisfacer los requerimientos de calidad del producto. La eficiencia del material seleccionado es contrastada con parámetros de calidad superficial del acero relevados a partir del proceso.

#### **EXPERIMENTAL**

#### Preparación de muestras

Para la medición de viscosidad se emplean tres muestras de escorias sintéticas comerciales formuladas para el colado de aceros ULC, identificadas como C1, C2 y C3 cuya composición química en estado de recepción se presenta en la Tabla 1. La relación CaO/SiO<sub>2</sub> está comprendida entre 0,84-1. Previo a la medición de viscosidad, las muestras son calcinadas a 800°C durante 12 horas para eliminar la totalidad del material carbonoso, posteriormente son fundidas a 1300°C y coladas en un crisol de grafito.

Óxido / Fluoruro	C1	C2	С3
SiO <sub>2</sub>	39,58	40,32	42,24
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,40	3,93	4,53
CaO	33,30	40,82	35,42
MgO	4,99	3,45	5,30
MnO	0,04	0,06	0,07
Na <sub>2</sub> O	6,43	2,93	3,63
K <sub>2</sub> O	0,33	0,11	0,20
TiO <sub>2</sub>	0,14	0,21	0,16
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,81	1,24	1,23
F	10,90	6,88	7,07
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,06	0,04	0,14

Tabla 1. Composición química de las muestras As Received (% en peso).

#### Medición experimental de viscosidad

El arreglo experimental para realizar las mediciones de viscosidad está diseñado, construido y calibrado según los lineamientos establecidos en [3,4]. El equipo está compuesto por un viscosímetro rotativo comercial, con límites de error certificados dentro de  $\pm 1\%$  del máximo

rango de viscosidad medido. El mismo, se encuentra montado sobre una columna vertical que permite su alineación y desplazamiento sobre un horno tubular con control de temperatura programable. El tubo de trabajo es de alúmina y en sus extremos posee dos bridas de acero con sellos para garantizar su hermeticidad. Dentro del mismo, se aloja el crisol de grafito que contiene la muestra prefundida y el rotor de acero para la medición de viscosidad. Los accesorios que se ubican dentro del tubo de trabajo tales como: soportes, barra de acople con el cabezal del viscosímetro y placas anti-radiación son de alúmina. En la figura 1, se presenta un esquema del equipo construido.



Figura 1. Equipo construido y calibrado para la medición experimental de viscosidad.

Para la calibración del viscosímetro, se emplean patrones de viscosidad certificados de: 1,024; 2,547; 4,681 y 8,550 dPa·s a 298 K, respectivamente. El sistema de medición se completa con una estación de acondicionamiento de gases, diseñada especialmente para suministrar gases secos y con la menor proporción posible de  $O_2$  y  $CO_2$ , a los efectos de minimizar la oxidación del rotor y la degradación del crisol durante las mediciones de viscosidad. Dicho sistema, posee un regulador del flujo que permite variar el caudal de gas que ingresa al tubo de trabajo.

La medición de viscosidad se realiza a partir del estado líquido y durante el ciclo de enfriamiento a diferentes temperaturas (1200-1350°C) y velocidades de rotación (0,1-99,9 rpm) para confirmar la validez de los resultados y asegurarse de que se trata de un fluido Newtoniano. Como gas de limpieza, se emplea argón con un caudal variable entre 0,1-1 l/min. Finalizada la medición, es posible recuperar la muestra para realizar estudios post-mortem.

#### Modelos para estimar la viscosidad

La dificultad y el alto costo de las mediciones de viscosidad han generado el desarrollo de diversos modelos matemáticos que predicen la tendencia de la viscosidad como función de la temperatura y la composición de las escorias, ayudando en la selección de las condiciones de procesos y en la optimización del desempeño del sistema de interés. En el ámbito industrial se emplean más comúnmente los modelos propuestos por Riboud [5] e Iida [6], los cuales se basan en la composición química de la escoria expresada en fracción molar de óxidos o fluoruros y de ciertas propiedades termodinámicas de dichos componentes como la temperatura y el calor de fusión, entre otras.

Por su parte, el software FactSage<sup>TM</sup> 7.2 [7] posee un módulo para el cálculo de la viscosidad basado en un modelo cuasi-químico modificado que utiliza una base de datos optimizada

aplicable a escorias que contengan SiO<sub>2</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–FeO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CaO–MgO–Na<sub>2</sub>O–K<sub>2</sub>O–PbO–ZnO–MnO–TiO<sub>y</sub>–MF<sub>x</sub> (M = Ca, Mg, Na, K y Al).

La determinación del modelo que mejor se desempeña en la predicción de la viscosidad, se realiza mediante dos parámetros denominados: i) error asociado a cada estimación ( $\delta_n$ , %) y ii) variación global promedio ( $\Delta$ , %) que se definen según:

$$\delta_n = \frac{(\eta_n)_{cal} - (\eta_n)_{med}}{(\eta_n)_{med}} \times 100 \tag{1}$$

$$\Delta = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^{N} |\delta_n| \tag{2}$$

Donde  $(\eta_n)_{cal}$  y  $(\eta_n)_{med}$  son las viscosidades calculadas y medidas para una muestra *n* respectivamente, y N es el número de muestras.

#### **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

#### Viscosidad medida versus calculada

La viscosidad promedio medida resulta ser mayor en la muestra C3, un valor muy cercano pero menor lo presenta la muestra C2, en tanto que C1 presenta el menor valor de viscosidad en todo el rango de temperatura medido. En la figura 2 se muestran los valores de viscosidad expresados como ln  $\eta$ , (Poise = dPa·s) medidos sobre la muestra C1, versus los valores estimados a través de los diferentes modelos en base a su composición química en estado de recepción.



Figura 2. Viscosidad medida  $(\ln \eta)$  versus calculada para la muestra C1.

En cuanto al ajuste entre las mediciones y los diversos modelos empleados, en la muestra C1 los modelos FactSage<sup>TM</sup> e Iida, son que mejor predicen la viscosidad del fundido. Por su parte, las muestras C2 y C3 ajustan mejor con los modelos de Iida y Riboud. En todos los casos se calcula el error asociado a cada medición ( $\delta_n$ %) y la variación global promedio ( $\Delta$ %) según las ecuaciones (1) y (2). Los resultados se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Variación global promedio entre viscosidades calculadas y medidas, ( $\Delta$ %).

Muerstra	Riboud	Iida	FactSage <sup>TM</sup>
C1	62	25	15
C2	33	16	104
C3	12	17	103

A partir de esta información se comprueba que en general, tanto el modelo de Iida como el de
Riboud, permiten estimar la viscosidad dentro de un  $\Delta$ % del 25-35%. Por su parte, las estimaciones realizadas a través del software FactSage<sup>TM</sup>, presentan una variación promedio demasiado elevada. Esto obedecería al hecho de que existe una gran discrepancia entre los datos de viscosidad experimental del CaF<sub>2</sub> reportados en la literatura debido a las dificultades experimentales que presenta su medición [8]. Por lo tanto, se considera más recomendable emplear los modelos de Iida y Riboud que el Software FactSage<sup>TM</sup>, para estimar viscosidades de polvos empleados en el colado de aceros ULC. Ambos modelos, han sido desarrollados y optimizados a partir de mediciones experimentales de este tipo de sistemas. El modelo de Riboud, se prefiere antes que el de Iida debido a su mayor simpleza de cálculo.

#### Impacto de la viscosidad sobre la calidad superficial del acero ULC

La utilidad de las mediciones realizadas con el equipo desarrollado, se ponen de manifiesto a partir de un estudio comparativo entre diversas variables que definen la calidad superficial de los aceros ULC desarrollado por Shin et al. [9] y su comparación con datos relevados industrialmente en nuestro país para el colado de este tipo de aceros empleando el polvo de alta viscosidad C2.

A partir de la información relevada por los investigadores (ver Tabla 3) se observa que, para parámetros de oscilación del molde similares, a medida que disminuye la velocidad de colada y la viscosidad a 1300°C, aumenta la profundidad de la marca de oscilación (d<sub>OM</sub>). Dicha marca de oscilación representa el grado de rugosidad superficial del acero solidificado. Si aumenta la rugosidad, disminuye la calidad del producto.

Velocidad de colada	Viscosidad del polvo colador a 1300°C	Tiempo negativo de oscilación (NST)	dом
mm/s - (m/min)	$P = dPa \cdot s$	S	mm
24,8-(1,49)	3,21	0,139	0,309
24,4-(1,46)	3,21	0,154	0,338
16,5 - (0,99)	2,62	0,152	0,495
13,9-(0,84)	2,62	0,175	0,566

Tabla 3. Condiciones de operación y d<sub>OM</sub> relavadas en los ensayos industriales [9].

Esta observación se torna más interesante si para cada velocidad de colada y parámetros de oscilación, se analizan los efectos que provocaría el uso de polvos con distintas viscosidades sobre las profundidades de marcas de oscilación en aceros ULC.

Los estudios realizados sobre planchones del mismo material producidos en nuestro país, empleando la escoria C2 arrojaron los resultados que se resumen en la Tabla 4.

Tabla 4. Condiciones de operación y  $d_{OM}$  relavadas en ensayos industriales en nuestro país.

Velocidad de colada	Viscosidad del polvo colador a 1300°C	Tiempo negativo de oscilación (NST)	d <sub>OM</sub>
mm/s - (m/min)	$P = dPa \cdot s$	8	mm
16,6 - (1,0)	4,62	0,150	0,290

Claramente se aprecia que utilizando la escoria C2 (o C3, que posee una viscosidad similar), se obtiene un menor valor de  $d_{OM}$  (aproximadamente la mitad del valor reportado en la literatura

para similares valores de velocidad de colada y tiempo negativo de oscilación, NTS) y al mismo tiempo el parámetro  $\eta \cdot Vc^2$ , se acerca a su valor óptimo de:  $5 \pm 3 \, dPa \cdot s \cdot (m/min)^2$ , lo cual garantiza una fricción mínima y una óptima transferencia térmica horizontal. Por lo tanto, C2 y C3 se prefieren antes que C1 debido a que su menor viscosidad provocada por un mayor contenido de elementos fluidificantes (F y Na<sub>2</sub>O) ocasionaría marcas de oscilación más profundas y un consiguiente aumento en la erosión de la buza sumergida.

#### CONCLUSIONES

El desarrollo y puesta en funcionamiento del viscosímetro presentado constituye una importante fuente de información para obtener valores precisos de viscosidad de escorias utilizadas en los procesos pirometalúrgicos, contrastarlos con las estimaciones realizadas a través de modelos teóricos ampliamente utilizados en la industria, y seleccionar el material más adecuado para satisfacer los requerimientos de calidad del producto. Simultáneamente, permite optimizar o desarrollar nuevos modelos en base a la información experimental que se genera.

Existe un buen acuerdo entre las predicciones teóricas realizadas con el material seleccionado y los parámetros de calidad del producto relevados en el proceso industrial.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar un agradecimiento muy especial a la UTN y al CONICET por el apoyo recibido a través de la Beca Interna Doctoral Cofinanciada CONICET/UTN para la concreción de este proyecto.

#### REFERENCIAS

- 1. S. Seetharaman. "Fundamentals of metallurgy". CRC Press, pp 109-113, 2005.
- 2. K.C. Mills and C-Å. Däcker. "The casting powders book". Springer International Publishing AG, Chapter 9, pp 285-392, 2017.
- 3. N.J. Howell, Y. Lee, H. Yin and K.E. Blazek. "High-temperature mold powder viscosity: Basic experimental procedure and quantitative analysis". AISTech Proceedings, pp 1251-1257, 2012.
- 4. ASTM International. "Standard test method for measuring the viscosity of mold powders above their melting point using a rotational viscometer". ASTM C 1276–94 (1994, Reapproved 1999), pp 1-3, 1999.
- 5. P.V. Riboud. "Mold fluxes to continuous casting, continuous casting seminar". Clausthal University of Technology, pp 6-8, 1985.
- 6. T. Iida. "A model for accurate viscosity predictions of various types of molten slags and glasses". Proceedings of the Ken Mills symposium, NPL, Middlesex, pp 101-110, 2002
- C.W. Bale et al. "FactSage thermochemical software and databases 2010–2016, CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry", 54, pp 35-53, 2016.
- 8. W. Kim. "Modelling viscosities of slags and glasses". Doctoral Thesis, Université de Montréal, Départament de Génie Chimique, École Polytecnique de Montréal, 2011.
- 9. S-H. Shin et al. "Structural investigations of CaO–CaF<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub>–Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> based glasses by Raman spectroscopy and XPS considering its application to continuous casting of steels". Materials and Design, Vol. 76, pp 1–8, 2015.

# ESTUDIO CINÉTICO DE LA RECUPERACIÓN DE ORO DESDE SOLUCIONES DE TIOSULFATO AMONIACAL MEDIANTE CEMENTACIÓN Y ELECTRODEPOSICIÓN KINETIC STUDY OF GOLD RECOVERY FROM AMMONIA TIOSULFATE SOLUTIONS THROUGH CEMENTATION AND ELECTRODEPOSITION

Caroprese, M.<sup>1</sup>; Meissl, R.<sup>1</sup>; Quinzano, V.<sup>1</sup>; Salem, C.<sup>1</sup>; García, L.<sup>1</sup>

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

## RESUMEN

El tiosulfato de amonio es un lixiviante que está siendo estudiado actualmente en nuestra provincia, con intenciones de reemplazar parcialmente al cianuro de sodio en el caso de menas que presentan preg-rrobing.

En este trabajo se estudió la influencia de diferentes parámetros del proceso que afectan la velocidad de reacción, en términos de recuperación de oro, para los procesos de cementación y electrodeposición, estableciéndose diferencias y similitudes de ambos procesos.

En el caso de la cementación, se investigó la influencia de las siguientes variables: concentración de  $Na_2S_2O_3.5H_2O$ ,  $NH_4OH$ ,  $CuSO_4.5H_2O$ , Zn y Au. Además se evaluó la influencia del tamaño de partícula, temperatura, velocidad de agitación y concentración de oxígeno disuelto. Se realizó un estudio mineralógico con SEM (EDS) donde se observaron los sitios activos en la superficie de cinc.

Se efectuaron ensayos de electrodeposición de oro desde soluciones de tiosulfato de amonio, evaluando la cinética. Se estudió la influencia del cobre en la solución y se empleó EDTA para minimizar la co-deposición de este metal.

Se concluye que ambos métodos tienen recuperaciones de oro superiores al 95% y el mayor inconveniente es la codeposición de cobre.

Palabras Clave: hidrometalurgia, oro, tiosulfato de amonio, recuperación.

## ABSTRACT

Ammonium thiosulfate is a leaching agent that is currently being studied in our province, with the intention of partially replacing sodium cyanide in the case of ores presenting preg-robbing. In the present work, the influence of different process parameters that affect the reaction rate, in terms of gold recovery, for the cementation and electrodeposition processes was studied, establishing differences and similarities between both processes.

In the case of cementation, the influence of the following variables was studied: concentration of.  $Na_2S_2O_3.5H_2O$ ,  $NH_4OH$ ,  $CuSO_4.5H_2O$ , Zn and Au. In addition, the influence of particle size, temperature, stirring speed and dissolved oxygen concentration was evaluated. A mineralogical study with SEM (EDS) was performed where the active sites on the zinc surface were observed.

Gold electrodeposition tests were carried out from ammonium thiosulfate solutions, evaluating the kinetics. The influence of copper in the solution was studied and EDTA was used to minimize the co-deposition of this metal.

It is concluded that both methods have gold recoveries greater than 95% and the major drawback is copper codeposition.

Keywords: hydrometallurgy, gold, ammonium thiosulfate, recovery.

#### INTRODUCCIÓN

En la recuperación de oro desde soluciones de tiosulfato amoniacal se pueden emplear los siguientes procesos: cementación, electrodeposición, adsorción en carbón activado, extracción por solvente y adsorción en resinas [1].

La electrodeposición es empleada comúnmente como complemento de los últimos tres métodos mencionados aunque también puede emplearse directamente, como único método.

La cementación fue elegida por ser un método ampliamente utilizado en la hidrometalurgia del oro y que es conocido como proceso Merril Crowe.

En el presente trabajo se estudia la recuperación de oro en función del tiempo, para diferentes condiciones, en los procesos de cementación y electrodeposición. Ambos involucran reacciones redox, por lo que se los considera dentro de la hidrometalurgia como procesos electrometalúrgicos. La reacción catódica es la misma para ambos procesos [2].

$$\left[Au(S_2O_3^{2^-})_2\right]^{3^-} + e^- \leftrightarrow 2S_2O_3^{2^-} + Au \downarrow \tag{1}$$

Mientras que la reacción anódica difiere en el modo en el que se entregan los electrones necesarios para la reducción:

Cementación:	$Zn + 2S_2O_3^{2-} \leftrightarrow [Zn(S_2O_3)_2]^{2-} + 2e^{-}$	(2)
Electrodeposición	$4OH^- \leftrightarrow 2H_2O + O_2 + 4e^-, E^\circ = -0,40V$	(3)

#### **DESARROLLO EXPERIMENTAL**

#### Soluciones

Las soluciones fueron artificiales. La concentración de Au fue de 10 ppm preparado con solución patrón de Au. Las restantes condiciones fijas fueron 1 M de NH<sub>4</sub>OH; 0,5 M de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O; 0,005 M de CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O.

#### Cementación

Se realizaron ensayos con dos tamaños de partícula de zinc. Para el estudio de la influencia de las variables se empleó 1 g/l de Zn; tamaño de Zn p80 250( $\mu$ m), pH 10,5, temperatura 25°C, velocidad de agitación 200 rpm. Para los ensayos comparativos de cinc en diferentes concentraciones, se empleó un tamaño de partícula p80 (44 $\mu$ m).

#### Electrodeposición

Se realizaron ensayos de electrólisis de oro empleando una celda de cátodo de lana de acero, que operó con recirculación de la solución. Los valores de las variables fueron: pH 10,8; voltaje de celda 1,8 v; intensidad de corriente 0,75 A; volumen del reservorio 4,00x10<sup>-3</sup>m<sup>3</sup>; área superficial específica (A) 4950 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>; área transversal del cátodo (a) 6,60x10<sup>-3</sup>m<sup>2</sup>; longitud del cátodo 1,29x10<sup>-1</sup>m; flujo volumétrico (Q) 1,66x10<sup>-5</sup> m<sup>3</sup>/s y velocidad del fluido 2,5x10<sup>-3</sup> m/s.

#### Análisis químico y mineralógico

La determinación de las concentraciones de Au, Cu y Zn, en solución, se realizaron por lectura directa en Espectrómetro de emisión atómica con plasma inductivo de argón ICP-OES

#### OPTIMA 7300 DV de Perkin Elmer.

El análisis mineralógico de los productos de la cementación se realizó con microscopio Electrónico de Barrido (SEM-EDS), modelo EVO MA10W, con sistema de micro análisis por dispersión de energía de rayos X (EDS) marca Bruker.

#### DISCUSIÓN Y RESULTADOS CEMENTACIÓN Concentración de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O

# En la Figura 1 se muestra la recuperación de oro en función del tiempo para diferentes concentraciones iniciales de $Na_2S_2O_3.5H_2O$ . Se observa que elevadas concentraciones de tiosulfato desfavorecen la recuperación de oro. Sin embargo, como es el reactivo lixiviante para mantener el oro en solución, se estableció 0,5 M como la concentración mínima necesaria.

#### Concentración de NH4OH

En la Figura 2 se presenta la recuperación de oro vs. tiempo, para diferentes concentraciones de NH<sub>4</sub>(OH). La presencia de amoniaco favorece la recuperación de oro. Si bien el complejo diamino oro (I) [Au(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> y di(tiosulfato) aurato (I) [Au (S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>3-</sup> tienen similares constantes de estabilidad, la molécula de oro-tiosulfato es aproximadamente cuatro veces más grande que la de oro-amoniaco. Por lo tanto, la movilidad de iones hacia la superficie del cinc sería predominantemente de iones [Au(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> dado su menor tamaño, por lo cual se adsorben preferencialmente en la superficie del cinc. La relación tiosulfato/amoniaco mínima fue de 1 y la óptima de 2, lo que es coincidente con lo observado por otros investigadores [3].







#### Concentración de CuSO4.5H2O

La recuperación de oro vs. tiempo, para diferentes concentraciones iniciales de CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O, se presenta en la Figura 3. Se alcanzan mayores recuperaciones de oro cuando se reduce la concentración de cobre en la solución. Con una concentración de 0,005 M Cu se obtuvo una recuperación final de 99,8%, en tanto con una concentración de 0,05 M Cu la recuperación fue 48,6%. Esto puede atribuirse a la precipitación del cobre, que produce una pasivación por formación de varios compuestos como CuO y CuO<sub>2</sub> sobre la superficie del zinc. Aunque la principal razón es el aumento del factor oxidante en el proceso de lixiviación ya que la concentración del complejo  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ impide la reducción a la vez que puede redisolver

parte del oro precipitado, desplazando el equilibrio del sistema hacia la oxidación del oro. Este factor es muy importante y sería el equivalente a la concentración de oxígeno en el proceso Merril Crowe.

#### Tamaño de partícula

La recuperación de oro vs. tiempo, para diferentes tamaños de partícula de cinc, se muestra en la Figura 4. Se observa que para un tiempo de cementación de 5 minutos, las recuperaciones de Au fueron 97% y 57%, para tamaños de partículas de Zn p80 44  $\mu$ m y p80 250  $\mu$ m, respectivamente. Después de los 15 minutos, las curvas de recuperación vs. tiempo tienden a coincidir y a los 20 minutos ambas terminan con un 99% de recuperación. Las partículas de menor tamaño de Zn presentan una mayor superficie específica y consecuentemente más sitios activos.



Figura 3. Recuperación de oro vs. tiempo, para diferentes concentraciones iniciales de CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O

Figura 4. Recuperación de oro vs. tiempo, para diferentes tamaños de partícula de cinc.

#### Reductor

En la Figura 5, se muestra la recuperación de oro vs. tiempo, para diferentes concentraciones de cinc metálico, expresadas en g/l. Se observa que la codeposición de cobre sobre cinc ocurre de tal manera que un mol de cobre, consume un mol de cinc. Esto es coincidente con la estequiometría de la reacción aportada por la bibliografía [1].

#### Oxígeno

La recuperación de oro vs. tiempo, con y sin desoxigenación previa, se presenta en la Figura 6. Se observa que el Zn es capaz de cementar el oro sin necesidad de desoxigenar previamente la solución áurica, que es una diferencia importante con la cementación de oro desde soluciones cianuradas (proceso Merril Crowe). Esto se debe sencillamente a que el oxígeno no es el oxidante en las soluciones de tiosulfato amoniacal, sino el cobre.

Por otro lado se observó que los valores de pH muy alcalinos, generan compuestos pasivantes. Los mejores resultados se obtuvieron para pH entre 10,5 y 11. No se encontró mayor influencia en la velocidad de agitación, ni en la temperatura.



Figura 5. Recuperación de oro vs. tiempo para diferentes concentraciones de cinc.

Figura 6. Recuperación de oro vs. tiempo con y sin desoxigenación previa.

## Caracterización de los cementos

En la Figura 7 se muestra una microfotografía de los cementos obtenidos. No se observan cambios importantes en la morfología de la muestra. La caracterización de los productos de la cementación mostró que los compuestos hallados en los productos de la cementación con cinc son: principalmente  $Zn^{\circ}$ ,  $Cu^{\circ}$ ,  $Au^{\circ}y$  CuS.



Figura 7. Micrografía de SEM con EDS del cemento empleando cinc como reductor.

#### Electrodeposición

En la Figura 8 se presentan las recuperaciones de oro vs. tiempo, para diferentes concentraciones de cobre y de EDTA. Se debe considerar que las reacciones que ocurren entre el EDTA (Ácido etilen di-amino tetra acético) y los iones metálicos tienen la característica de tener una relación molar 1:1. Es decir que este reactivo está en exceso ya que las concentraciones de cobre son inferiores en ambos casos a 0,03 M. [4]

Se observa que cuando se agregó EDTA, tanto en los ensayos con 0,005 M de Cu como para los ensayos con 0,01M de Cu, la recuperación de Au aumentó. Para concentraciones 0,01 M Cu y 0 M EDTA, la recuperación final resultó 86%; en tanto para 0,01 M Cu y 0,03 M EDTA la recuperación final fue 96%.

En la Figura 9, se observa la concentración de cobre en función del tiempo, para diferentes concentraciones de EDTA. En ambos ensayos la concentración inicial de cobre fue de 0,01 M. Cuando el sistema no tiene EDTA, la concentración de Cu disminuye notablemente, codepositándose con el Au. Por el contrario, cuando el EDTA está presente (0,3 M), la concentración de cobre recién comienza a disminuir a los 40 minutos, permaneciendo mayoritariamente en solución.



Figura 8. Recuperación de oro vs. tiempo, para diferentes concentraciones de Cu y EDTA.



Figura 9. Concentración de CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O en mol/l en función del tiempo para diferentes concentraciones de EDTA.

Durante este ensayo, no se observó la formación de ningún precipitado. Esto se a atribuye a la formación del complejo  $CuEDTA^{2-}$ , que predomina sobre el tritiosulfatocuprato (I)  $[Cu(S_2O_3)_3]^{5-}$  y los complejos amoniacales de cobre, y requiere mayores potenciales que los aplicados para la deposición de este metal.

## CONCLUSIONES

La cementación y electrodeposición directa, pueden ser empleados para la recuperación de oro desde soluciones de tiosulfato amoniacal con excelentes recuperaciones, superiores al 95 %. En ambos métodos, se codepositó cobre, lo cual por un lado beneficia a la reducción porque es el oxidante del sistema pero consume cinc metálico en el caso de la cementación y energía en la electrodeposición además de impurificar el oro. Sin embargo, en la electrodeposición cuando se adicionó EDTA a la solución, el cobre permaneció mayoritariamente en solución mejorando los coeficientes de transferencia de masa y por consiguiente la recuperación. Esa es la ventaja adicional que tiene este proceso.

#### REFERENCIAS

- 1. C. Abbruzzese, P. Fornari, R. Massidda, F. Veglio and S. Ubaldini,"Thiosulfhate leaching for gold hydrometallurgy. Hydrometallurgy" 39, 265-276. 1995.
- 2. P. Navarro, C. Vargas y R. Alvarez. "Cementación de oro con polvo de cinc en soluciones de lixiviación con annoniaco-tiosulfato" Rev. Metal Madrid 41,12-20. 2005.
- 3. P. Navarro, C. Vargas, EJ. Alguacil y R. Alvarez "Aplicación de modelos cinéticos en la cementación de oro con cinc desde soluciones con tiosulfato y amoniaco" Rev. Metal Madrid Vol Extr, 69-73 R. 2005.
- 4. R. Meissl, V. Quinzano, M. Caroprese and R. Gomez Guirado. "Electrólisis de oro de soluciones diluidas de tiosulfato de amonio" Actas XII Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales, 283-288, San Luis, Argentina. 2014.

# OPTIMIZACIÓN DE LA LIXIVIACIÓN DE LIBS CON HCI-ÁCIDO ASCÓRBICO USANDO METODOLOGÍA DE SUPERFICIE DE RESPUESTA OPTIMIZATION OF THE LEACHING OF LIBS WITH HCI-ASCORBIC ACID USING RESPONSE SURFACE METHODOLOGY

Drajlin Gordón, D.S.; Pinna, E.G.; Barufaldi, M.A.; Suarez, D.S.; Rodriguez, M.H.

Laboratorio de Metalurgia Extractiva y Síntesis de Materiales (MESiMat), Instituto Interdisciplinario de Ciencias Básicas (ICB), UNCUYO-CONICET, FCEN, Padre Contreras 1300, M5502JMA, Mendoza, Argentina. dsdrajlin@gmail.com

#### RESUMEN

En los últimos años, la demanda de litio ha crecido sostenidamente especialmente vinculada a sus aplicaciones en baterías ion-litio y otras fuentes de almacenamiento de energía. Pero, su corta vida media, ha redundado en una generación singular de residuos tecnológicos. Así, el reciclado de las baterías de ion-litio agotadas (LIBs) se presenta como una solución dual: reducir la producción de desechos y aumentar la oferta de metales valiosos.

La disolución ácida del óxido mixto de litio y cobalto (LiCoO<sub>2</sub>), presente en los cátodos de LIBs, ha sido ampliamente estudiada. El ácido que mejores resultados exhibió fue el HCl, usado en concentraciones mayores a 4 M, produciendo disoluciones del óxido del 92%. No obstante, este ácido es costoso y su uso en altas concentraciones puede implicar elevados consumos de agua, corrosión del equipamiento y liberación de contaminantes secundarios.

Una estrategia aplicada para reducir la concentración de HCl es la incorporación de un agente reductor adicional, con el objetivo de reducir todo el  $Co^{3+}$  en el óxido a  $Co^{2+}$ , lo que desestabilizaría la red cristalina, facilitando su ruptura.

En este trabajo se propone un diseño de metodología de superficie de respuesta (MSR) para estudiar el efecto de las siguientes variables: concentración de HCl y de ácido ascórbico, temperatura, tiempo y relación sólido-líquido sobre la disolución de LiCoO<sub>2</sub>. Se estudiaron interacciones entre las variables mencionadas, optimizando la respuesta y los factores, obteniendo conversiones superiores a 90% con HCl 1,6 M y ácido ascórbico 0,3 M.

Palabras Clave: LIBs, lixiviación, HCl, ácido ascórbico, MSR.

#### ABSTRACT

In recent years, the lithium demand has risen steadily, especially due to its applications in Liion batteries and other energy sources. However, their short lifespan has led to a singular generation of electronic waste. Thus, the recycling of spent Li-ion batteries (LIBs) appears as a dual solution: reducing the production of waste and increasing the supply of valuable metals. The acid dissolution of the lithium and cobalt mixed oxide (LiCoO<sub>2</sub>) present in the cathodes of LIBs has been widely studied. Hydrochloric acid, the one with the best results when used in concentrations higher than 4 M, led to dissolutions of 92%. Nevertheless, this acid is expensive and its use in high concentrations may imply high water consumption, corrosion of the equipment, and release of secondary pollutants.

A strategy to reduce the concentration of HCl is the incorporation of an additional reducing agent, intending to reduce all  $Co^{3+}$  in the oxide to  $Co^{2+}$ , which would destabilize the crystalline

lattice facilitating its rupture.

In this work, a response surface methodology (RSM) design is proposed to study the following variables: concentration of HCl and ascorbic acid, temperature, time, and solid-liquid ratio, on the dissolution of  $LiCoO_2$ . The interactions among the mentioned variables were evaluated, optimizing the response and the factors, obtaining conversions higher than 90% with HCl 1,6 M and ascorbic acid 0,3 M.

Keywords: LIBs, leaching, HCl, ascorbic acid, RSM.

### INTRODUCCIÓN

En los últimos años, el rápido crecimiento de la industria de equipos portátiles y el desarrollo de vehículos eléctricos, han estimulado la demanda de litio para las baterías de ion-litio (LIB), ampliamente usadas por su alta densidad energética, alto voltaje de celda, baja tasa de autodescarga y mayor capacidad de trabajo en un amplio rango de temperaturas. Sin embargo, su corta vida útil y frecuente reemplazo por la emergencia de nuevas tecnologías, ha conducido a la generación de grandes volúmenes de residuos. Las baterías de ion-litio agotadas (LIBs) constituyen al mismo tiempo un peligro para el ambiente y una oportunidad para el reciclado y la recuperación de metales valiosos.

Los procesos hidrometalúrgicos pueden ser utilizados para el reciclado de LIBs. Estos tratamientos son flexibles, eco-amigables, requieren menos energía que otros y tienen velocidades de reacción aceptables [1]. No obstante, estas tecnologías requieren pretratamientos para ajustar el tamaño de partícula (molienda) y pasos de separación para aislar todos los componentes. Luego, los metales pueden ser recuperados por vía de lixiviación, precipitación, extracción con solvente y resinas de intercambio iónico.

Diferentes agentes han sido evaluados para la lixiviación ácida de LiCoO<sub>2</sub> (LCO), principal componente catódico de LIB, tales como H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>OH.HCl, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> y HF [2-4]. Los mejores resultados fueron obtenidos con HCl, probablemente por la habilidad de los iones Cl<sup>-</sup> de reducir parcialmente el Co<sup>3+</sup> a Co<sup>2+</sup> en la estructura del óxido mixto [5]. Según trabajos previos, con HCl a concentraciones mayores a 4 M, se logran disoluciones del óxido del 92%. Las eficiencias reportadas al trabajar con dichas concentraciones son de 99% tanto para Li como para Co [4]. Sin embargo, esto representa un alto consumo de HCl, el cuál es costoso y su uso en altas concentraciones puede implicar elevados consumos de agua, corrosión del equipamiento y liberación de contaminantes secundarios.

Una estrategia para mejorar el rendimiento de la lixiviación ácida, es su uso conjunto con un agente reductor, tal como  $H_2O_2$ , ácido ascórbico, glucosa, sacarosa [6-9]. Sin embargo, en la búsqueda bibliográfica, no se han encontrado reportes de lixiviación ácida de LIBs con HCl y ácido ascórbico como agente reductor. Teniendo en cuenta que el HCl es dentro de los ácidos, orgánicos e inorgánicos, aquel que tiene mejores resultados, en este trabajo se propone utilizar un diseño de metodología de superficie de respuesta para encontrar los valores óptimos en cuanto a concentración de HCl y ácido ascórbico, temperatura, tiempo y relación sólido-líquido, para el proceso de lixiviación ácida reductiva de LIBs, lo cual conducirá a proponer un proceso con ventajas económicas y ecológicas, con vistas a una posible aplicación industrial.

#### EXPERIMENTAL

#### Materiales

La muestra fue obtenida de cátodos de LIBs de teléfonos celulares de diferentes marcas y modelos. Los reactivos empleados fueron ácido clorhídrico 37(%p/p) y ácido ascórbico, ambos de calidad analítica.

#### Técnicas de caracterización

La caracterización de los sólidos se realizó mediante difracción de rayos X (DRX), en un equipo Rigaku, Modelo D-MAX III-C, operado a 35 kV y 30 mA, usando la radiación K $\alpha$  del Cu y filtro de Ni,  $\lambda$ = 0,15418 nm. El análisis morfológico fue efectuado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) en un microscopio LEO 1450 VP.

#### Preparación y caracterización de las muestras

La muestra fue obtenida a partir de 500 LIBs de teléfonos celulares de diferentes marcas y modelos, las cuales fueron descargadas con una solución de NaCl durante 48 horas y posteriormente desmanteladas. Sus componentes fueron separados y se seleccionaron los cátodos, a partir de los cuales fue obtenido el LiCoO<sub>2</sub>, mediante raspado mecánico, el cual fue calcinado durante 1 hora a 300°C para la eliminación de los solventes presentes.

En el difractograma de la Figura 1a, se puede observar que el cátodo está compuesto por óxido de litio y cobalto (JCPDS 01-075-0532). En la micrografía de la Figura 1b se observa que las partículas del LiCoO<sub>2</sub> tienen formas irregulares con bordes redondeados.



Figura 1. Difractograma a) y micrografía SEM b) de la muestra.

#### **Procedimiento experimental**

Los ensayos experimentales fueron realizados en un recipiente cerrado de 500 mL de capacidad construido en PVC, sumergido en un baño termostatizado provisto de un sistema de agitación mecánica y de control de temperatura.

Para estudiar la lixiviación de LiCoO<sub>2</sub> proveniente de LIBs con HCl como agente lixiviante y ácido ascórbico (AA) como agente reductor se realiza un análisis multivariable. El diseño experimental elegido es factorial fraccionado  $2^{5-1}$  (Resolución V) aleatorizado, sin bloques, con 3 puntos en el centro. Se evaluaron 5 factores: concentración de HCl (A), concentración de ácido ascórbico (B), temperatura (C), tiempo (D) y relación sólido-líquido (E). Los factores y niveles trabajados se presentan en la Tabla 1.

Factor	Nombre	Unidades	Tipo	Niveles		
				-1	0	+1
А	HC1	М	Numérico	0,6	1,1	1,6
В	AA	М	Numérico	0,3	0,6	0,9
С	Т	°C	Numérico	45	60	75
D	t	min	Numérico	15	30	45
E	S/L	g/L	Numérico	10	20	30

Tabla 1. Factores y niveles del diseño experimental.

La respuesta evaluada fue la conversión de LiCoO2 (X%), calculada según la expresión:

$$X\% = \left[ (m^0 - m^f)/m^0 \right] .100 \tag{1}$$

Donde: X%, es la conversión;  $m^0$ , es la masa inicial del sólido y  $m^f$  es la masa del sólido que permanece sin reaccionar al final del proceso.

#### **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Los resultados obtenidos fueron analizados con el Software Design Expert 12. A partir del gráfico de Pareto fue posible evidenciar que hay 6 efectos activos. Los 3 más importantes, que incluso sobrepasan el límite de Bonferroni son la temperatura, la concentración de HCl y el tiempo, todos ellos con efecto positivo. En segundo lugar, sobrepasando el valor t, se encuentran las interacciones HCl-tiempo, temperatura-tiempo y HCl-temperatura.

Numéricamente, las contribuciones de cada efecto para explicar la respuesta son: Temperatura (35,96%), concentración de HCl (30,83%), tiempo (9,19%), HCl-tiempo (3,43%), temperatura-tiempo (2,83%) y HCl-temperatura (2,08%).

Estos 6 efectos más un término para evaluar la curvatura de la superficie de respuesta son incorporadas en un modelo que se somete a análisis de varianza (ANOVA) (Tabla 2).

Fuente	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado medio	Fo	Valor p
Modelo	410,71	6	68,45	42,83	<0,0001
A-HCl	150,19	1	150,19	93,96	<0,0001
C-T	175,17	1	175,17	109,59	<0,0001
D-t	44,76	1	44,76	28,00	0,0003
AC	10,11	1	10,11	6,33	0,0287
AD	16,69	1	16,69	10,44	0,0080
CD	13,80	1	13,80	8,63	0,0135
Curvatura	58,77	1	58,77	36,77	<0,0001
Residual	17,58	11	1,60		
Falta de ajuste	14,26	9	1,58	0,9556	0,6097
Error Puro	3,32	2	1,66		
Cor Total	487,06	18			

Tabla 2. ANOVA para el modelo seleccionado.

Todos los factores seleccionados son significativos (p <0,05) y el modelo también resulta significativo. La prueba de falta de ajuste resulta no significativa. El ANOVA revela la presencia de una curvatura por lo que la aplicación de un modelo de superficie de respuesta de segundo orden puede ser evaluada a futuro. No obstante, las estadísticas de ajuste presentadas en la Tabla 3, dan cuenta de la validez del modelo de efectos principales e interacciones dobles para explicar el comportamiento de la respuesta. El R<sup>2</sup> presenta un valor adecuado, 0,9589. El R<sup>2</sup> predicho está en acuerdo razonable con el R<sup>2</sup> ajustado; la diferencia es menor a 0,2. El parámetro "Adeq Precision" mide la relación o la razón señal a ruido y un valor mayor a 4 es deseable. En este caso, un valor de 20,2901 indica una señal muy adecuada y que el modelo puede ser usado para navegar el espacio de diseño. Además, se verificó que el modelo cumple los criterios de normalidad, varianza constante e independencia.

Desv. Est.	1,26	<b>R</b> <sup>2</sup>	0,9589
Media	91,43	R <sup>2</sup> ajustado	0,9366
C.V. %	1,38	R <sup>2</sup> predicho	0,8773
		Adeq Precision	20,2901

Tabla 3. Estadísticas del ajuste.

En la Figura 2 se presentan los gráficos de interacción HCl-tiempo a temperaturas bajas (Fig. 2a) y temperaturas altas (Fig. 2b). A  $45^{\circ}$ C, el efecto de la concentración de HCl sobre la conversión es más marcado a bajos tiempos (15 min) que a altos tiempos (45 min). A  $75^{\circ}$ C, la temperatura es el factor más importante, por lo que el efecto de HCl sobre la conversión es más pequeño que a temperaturas bajas para ambos tiempos. A altas temperaturas ( $75^{\circ}$ C) y altas concentraciones de HCl (1,6 M), no hay diferencias estadísticamente significativas entre tiempos bajos (15 min) y altos (45 min). A partir de este hecho, se puede ver la factibilidad de trabajar a bajos tiempos (15 min).



Figura 2. Gráfica de interacción HCl-tiempo. a) A 45°C. b) A 75 °C.

A partir de lo anterior, se propuso una optimización, haciendo uso de la función deseabilidad. Los criterios utilizados fueron: concentración de HCl (en rango 0,6-1,6 M), concentración de ácido ascórbico (minimizar en el rango 0,3-0,9 M), temperatura (en rango 45-75°C), tiempo (minimizar en intervalo 15-45 min), relación sólido-líquido (maximizar en el rango 10-30 g/L) y conversión (maximizar en el rango 80-100%). Las condiciones óptimas elegidas, con una deseabilidad global de 0,888; son: concentración de HCl, 1,6 M; concentración de ácido ascórbico, 0,3 M; temperatura, 75°C; tiempo, 15 minutos; relación sólido-líquido, 30 g/L. La conversión esperada en dichas condiciones es de 96,53%.

#### CONCLUSIONES

A partir de los resultados experimentales del proceso de lixiviación ácida de LiCoO<sub>2</sub> en un recipiente cerrado podemos concluir que:

- ✓ La temperatura, seguida de la concentración de HCl y del tiempo, tuvieron efectos significativos positivos sobre la disolución de LiCoO<sub>2</sub>. A su vez, las 3 interacciones dobles entre ellos, también fueron significativas, aunque con una menor contribución y con efecto negativos.
- ✓ Esta respuesta pudo ser explicada mediante un modelo de efectos principales e interacciones dobles, a partir del cual, se hizo una optimización numérica de la función deseabilidad, obteniendo las condiciones óptimas de trabajo: concentración de HCl, 1,6 M; concentración

de ácido ascórbico, 0,3 M; temperatura, 75°C; tiempo, 15 minutos; relación sólido-líquido, 30 g/L. La conversión esperada en dichas condiciones es de 96,53%.

✓ El uso de un agente reductor tiene un doble efecto, por un lado, disminuye el tiempo de reacción y por el otro reduce significativamente el consumo del agente lixiviante, para obtener valores de disolución similares a los reportados en la bibliografía. Ello permite proponer un proceso alternativo a los existentes con ventajas económicas y ambientales.

#### REFERENCIAS

- 1. R. Golmohammadzadeh, F. Faraji and F. Rashchi. "Recovery of lithium and cobalt from spent lithium ion batteries (LIBs) using organic acids as leaching reagents: A review". Resources Conservation and Recycling Journal, 136, 418-435, 2018.
- 2. S. Sakultung, K. Pruksathorn and M. Hunsom. "Simultaneous recovery of valuable metals from spent mobile phone battery by an acid leaching process". Korean Journal Chemical Engineering, 24, (2), 272-277, 2007.
- 3. D.S. Suarez, E.G. Pinna, G.D. Rosales and M.H. Rodriguez. "Synthesis of lithium fluoride from spent lithium ion batteries". Minerals, 7, (5), 1-13, 2017.
- 4. P. Zhang, T. Yokoyama, O. Itabashi, T. M. Suzuki and K. Inoue. "Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries". Hydrometallurgy, 47, 2-3, 259-271, 1998.
- 5. M. Joulié, R. Laucournet and E. Billy. "Hydrometallurgical process for the recovery of high value metals from spent lithium nickel cobalt aluminum oxide based lithium-ion batteries". Journal of Power Sources, 247, 551-555, 2014.
- 6. E.G. Pinna, M.C. Ruiz, M.W. Ojeda and M.H. Rodriguez. "Cathodes of spent Li-ion batteries: Dissolution with phosphoric acid and recovery of lithium and cobalt from leach liquors". Hydrometallurgy, 167, 66-71, 2017.
- F. Pagnanelli, E. Moscardini, G. Granata, S. Cerbelli1, L. Agosta, A. Fieramosca and L. Toro. "Acid reducing leaching of cathodic powder from spent lithium ion batteries: Glucose oxidative pathways and particle area evolution". Journal Indian Engineering Chemical, 20, (5), 3201-3207, 2014.
- 8. F. Beolchini, M. Petrangeli Papini, L. Toro, M. Trifoni and F. Vegliò. "Acid leaching of manganiferous ores by sucrose: Kinetic modelling and related statistical analysis". Minerals Engineering, 14, (2), 175-184, 2001.
- 9. G.P. Nayaka, K.V. Pai, J. Manjanna and S.J. Keny. "Use of mild organic acid reagents to recover the Co and Li from spent Li-ion batteries". Waste Management., 51, 234-238, 2016.

# EFECTO DEL CONTENIDO DE AROMÁTICOS EN DILUYENTES EN EL PROCESO DE EXTRACCIÓN POR SOLVENTES DE COBRE EFFECT OF THE CONTENT OF AROMATICS IN DILUENTS IN THE SOLVENTS EXTRACTION PROCESS OF COPPER

Espinoza, D.<sup>1</sup>; Navarro, P.<sup>1</sup>; Vargas, C.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Santiago de Chile, Avda. Libertador Bernardo O´ Higgins, Santiago, Chile. daniel.espinozae@usach.cl

#### RESUMEN

En esta investigación se estudió el comportamiento de tres diluyentes con diferentes porcentajes de aromáticos en extracción por solvente de cobre. Se trabajó con tres porcentajes de aromáticos, menor a 0,5%, 15% y 22,4%. El extractante utilizado corresponde a una mezcla de aldoxima/cetoxima comercialmente denominado LIX 984N. La solución acuosa utilizada en todas las pruebas contenía 3,5 g/l de Cu<sup>2+</sup> a un pH de 1,8; trabajando a una razón de fases igual a 1 y temperatura constante de 25°C

Mediante diferentes pruebas, se determinó la cinética de extracción, isoterma de extracción, carga máxima y tiempo de separación de fases. Los resultados muestran que la velocidad de la reacción de extracción es mayor con menor contenido de aromáticos, pero al trabajar a tiempos prolongados, la cantidad de cobre extraído es el mismo. La misma tendencia ocurre con las isotermas de extracción, donde se alcanza una mayor carga cuando el contenido de aromáticos es menor. En relación a la carga máxima, se obtuvo una carga similar al usar los diferentes diluyentes. En relación a los tiempos de separación de fases, es decir, los tiempos donde se alcanza la ruptura primaria, fueron 43,15; 49,8 y 53,3 segundos para 15%, 22,4% y menores a 0,5% de aromáticos respectivamente.

Palabras Clave: diluyente, extracción por solventes, cinética, isotermas, carga máxima, separación de fases.

## ABSTRACT

In this research work, the behavior of three diluents with different percentages of aromatics in extraction by copper solvent was studied. Three percentages of aromatics were used, less than 0,5%, 15%, and 22,4%. The extractant used corresponds to an aldoxime/ketoxime mixture commercially called LIX 984N. The aqueous solution used in all the samples contained 3,5 g/L of Cu<sup>2+</sup> at a pH of 1,8; working at a phase ratio equal to 1 and constant temperature of 25°C. Using different tests, the extraction kinetics, extraction isotherm, maximum load, and phase separation time were determined. The results show that the extraction reaction rate is greater with less content of aromatics, but for long periods, the amount of extracted copper is the same. The same tendency occurs with the extraction isotherms, a larger load is reached when the aromatic content is smaller. A similar maximum load was obtained when using different diluents. Phase separation times: 43,15; 49,8, and 53,3 seconds for percentages of 15%, 22,4%, and less than 0,5% of aromatics content, respectively.

Keywords: diluent, solvent extraction, kinetics, isotherms, maximum load, phase separation.

## **INTRODUCCIÓN**

En la actualidad, los procesos minero-metalúrgico han debido reinventarse y buscar una optimización de los resultados operacionales debido a múltiples factores, tales como, escasez hídrica, problemas medio ambientales, disminución de la ley de cobre, agotamiento de los minerales oxidados de cobre, etc. (cochilco 2016). Debido a esto, es necesario que las tecnologías sean cada vez más eficientes y acordes a los requerimientos actuales.

Para los procesos hidrometalúrgicos, específicamente en extracción por solventes, es necesario realizar un profundo análisis de los tratamientos y de los reactivos utilizados [1, 2], en donde, la fase orgánica, constituida por extractante [6, 7, 8] y diluyente, juega un rol fundamental en la eficiencia del sistema [3, 4, 5]. El diluyente puede comportarse como un compuesto químicamente inerte, pero dada su composición química, constituida por un determinado porcentaje de compuestos aromáticos, este puede influir en el comportamiento del reactivo extractante, incidiendo directamente en la eficiencia del proceso de extracción de cobre [1, 8]. Dadas a conocer las características generales del sistema, se estudiara la incidencia del porcentaje de compuestos aromáticos, en el proceso extracción por solventes, mediante pruebas de cinética de extracción, carga máxima, isotermas de extracción y tiempo de separación de fases.

## PARTE EXPERIMENTAL

#### **Reactivos utilizados**

Los reactivos y soluciones ocupados para la realización de los ensayos experimentales, fueron principalmente los que componen las soluciones orgánicas y acuosas. Para la fase orgánica, el extractante utilizado fue LIX 984N, correspondientes a una mezcla de aldoxima/cetoxima. Los diluyentes utilizados fueron de tres tipos de keroseno con una mezcla de parafinas, naftalenos y diferentes porcentajes de aromáticos, menor a 0,5%, 15% y 22,4% respectivamente. Los reactivos del sistema acuoso corresponden a: sulfato cúprico pentahidratado (99%) y ácido sulfúrico (98%).

### **Equipos e instrumentos**

Los equipos e instrumentos utilizados en las pruebas corresponden a: agitador mecánico para la mezcla de fases dentro del reactor batch enchaquetado de 200 ml de capacidad, reactor batch enchaquetado de separación de fases de 1000 ml, termocalefator, embudo de separación de 100ml de capacidad efectiva, pH-metro con electrodo de referencia Ag/AgCl, balanza de precisión con un error de +/- 0,01 (gr), probetas, pipetas, matraces aforados y vasos precipitados.

#### Técnicas analíticas

Los análisis químicos realizados a la solución acuosa de cobre, se elaboraron en el laboratorio de análisis químico del Departamento de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad de Santiago de Chile, mediante el método espectroscópico de absorción atómica. Por su parte, la concentración de cobre en la fase orgánica, fue obtenida mediante balances de masa.

## Cinética de extracción

Para todas las pruebas realizadas, se agito un volumen de fase orgánica, contactada con el mismo volumen de fase acuosa, obteniendo continuidad orgánica. Para cada curva se realizaron seis contactos a 30, 60, 90, 240, 300 y 600 [s] respectivamente, hasta alcanzar el equilibrio.

## Determinación de carga máxima

Mediante estas pruebas, se determinó la carga total de cobre que se puede obtener en el extractante, la fase orgánica se contactó con la fase acuosa, con una razón de fases O/A=1, posteriormente las fases fueron separadas y el orgánico fue contactado nuevamente con un nuevo volumen de acuoso, lo cual se repitió en 10 contactos hasta alcanzar la saturación de cobre en el orgánico. La concentración de extractante fue de 10, 20 y 30 % v/v para cada

diluyente; con un tiempo de agitación de 300 [s] en cada contacto.

#### Isotermas de extracción

Para la realización de las diferentes experiencias, se contactó la fase orgánica, a 700 [rpm], con la fase acuosa, variando la razón de fases O/A en 1/7, 3/5, 7/9, 1/1, 9/7, 5/3 y 7/1; con un tiempo de mezclado de 300 [s] en cada contacto .

#### Tiempo de separación de fases

En un reactor de 1000 [ml], se agito un volumen de fase orgánica, contactada con un mismo volumen de fase acuosa, trabajando con continuidad orgánica; se determinó el tiempo en el cual se alcanza la ruptura primaria, momento en el que desaparece la banda de dispersión.

#### **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

#### Cinética de extracción

Para las pruebas de cinética realizadas a los tres tipos de diluyentes estudiados, se determinó la velocidad de extracción de cobre y el tiempo en el cual los sistemas alcanzan el equilibrio, ecuación 1.

$$Cu^{2+} + 2RH \rightarrow CuR_2 + 2H^+ \tag{1}$$

Este parámetro es de suma importancia en la determinación del tamaño de los reactores de los procesos industriales. Los resultados son presentados en la Figura 1.



Figura 1. Cinética de extracción para diluyentes < 0,5%, 15 % y 22, 4% de compuestos aromáticos (LIX 984N 10% v/v), [Cu<sup>2+</sup>]=3,5 [g/L], pH=1,8 y 25°C

Se puede observar en la Figura 1, que la mayor cinética para todas las curvas, se obtiene en los primeros 100 [s] aproximadamente. Por su parte, el mejor resultado es obtenido por la fase orgánica constituida por el diluyente con la menor cantidad de compuestos aromático < 0,5%, seguido por el diluyente que presenta un 15% de aromáticos, finalizando con el diluyente que presenta un mayor porcentaje de ellos, 22,4%. Este efecto puede estar relacionado a que los hidrocarburos aromáticos, pueden formar un enlace con el extractante del tipo hidroxioxima, llamado enlace  $\pi$ , los cuales disminuyen la concentración efectiva de la molécula activa del extractante en la fase orgánica; este efecto solvatante podría disminuir el poder de extracción del agente quelante; por otra parte, el porcentaje de esta propiedad, se generarían gotas más pequeñas, incrementando la superficie de contacto y con ello, una mayor cinética. Cabe destacar, que al incrementar el tiempo de contacto, la cinética tiende a ser la misma, obteniendo

extracciones de cobre similares; en donde el grado de solvatación a los 600 [s] podría disminuir a medida que se alcanza la carga máxima.

#### Carga máxima

La máxima capacidad de extracción del reactivo quelante, disuelto en los tres diluyentes analizados es presentado en la Figura 2, utilizando tres diferentes % v/v de extractante LIX 984N.



Figura 2. Carga máxima para diluyentes < 0,5%, 15 % y 22, 4% de compuestos aromáticos (LIX 984N 10% v/v), [Cu<sup>2+</sup>]= 3,5 [g/L], pH= 1,8 y 25°C.

De las curvas presentadas, se puede inferir que los porcentajes de compuestos aromáticos presentes en los diluyentes estudiados, posiblemente no presentan incidencia en la química del sistema, debido a que no existe una diferencia significativa entre las cargas máximas en la fase orgánica para los distintos porcentajes de extractante.

El comportamiento de las curvas muestra una tendencia que se aleja la linealidad teórica al aumentar el porcentaje de extractante en la fase orgánica, representada por una línea segmentada en el gráfico, el aumento del extractante en la fase orgánica puede producir una mayor tendencia en la formación de dímeros de las moléculas de hidroxioxima, disminuyendo la extracción del metal de interés. La Tabla 1 muestra la relación [g/L]/[% v/v], en donde los valores obtenidos representan la máxima capacidad de carga, con respecto al porcentaje de extractante, siendo levemente inferiores para un porcentaje de 30% v/v.

Tabla 1. Relación [g/L]/[%v/v], para diluyentes < 0,5%, 15 % y 22, 4% de compuestos aromáticos, (10%, 20% y 30% v/v), [Cu<sup>2+</sup>]= 3,5 [g/L], pH= 1,8 y 25°C.

% v/v LIX	[g/L]/[%v/v]				
984N	Diluyente < 0,5%	Diluyente 15%	Diluyente 22,4%		
10	0,53	0,53	0,52		
20	0,55	0,54	0,55		
30	0,49	0,50	0,51		

#### Isotermas de extracción

Mediante la variación en la razón O/A para cada diluyente analizado, se construyen las isotermas de extracción, presentadas en la Figura 3; se puede observar que la isoterma más elevada corresponde al diluyente con la menor cantidad de compuestos aromáticos < 0.5%, seguido por el diluyente con un 15% de aromáticos, quedando en la zona inferior el diluyente

con un 22,4% de ellos. Esta tendencia está relacionada con el efecto solvatante que presentan los diluyentes, siendo más elevado, al incrementa el porcentaje de compuestos aromáticos.



Figura 3. Isotermas de extracción para diluyentes < 0,5%, 15 % y 22, 4% de compuestos aromáticos (LIX 984N 10% v/v), [Cu<sup>2+</sup>]= 3,5 [g/L], pH= 1,8 y 25°C.

Los compuestos aromáticos presentes en el diluyente, varían la concentración de hidroxioximas efectiva en la fase orgánica, dependiendo del porcentaje de dichos compuestos, también varía el coeficiente de distribución D, el cual corresponde a la relación de las concentraciones del metal de interés en condiciones de equilibrio de la fase orgánica y acuosa; cuanto mayor sea el valor D, mayor es la extracción de cobre (Ecuación 2).

$$D = \frac{[Cu]_{org}}{[Cu]_{ac}} \tag{2}$$

En la tabla 2, se presentan los coeficientes de distribución obtenidos, en donde el diluyente con un 0,5% de compuestos aromáticos, presenta los mejores resultados, seguidos por un 15% y 22,4% respectivamente.

Razón O/A	<b>D</b> ( <b>Diluyente</b> < 0,5%)	D (Diluyente 15%)	D (Diluyente 22,4%)
1/7	1,46	1,31	1,24
3/5	3,80	2,81	2,45
7/9	5,76	4,49	3,57
1	8,30	6,02	4,71
9/7	11,67	7,63	5,32
5/3	15,40	9,00	5,89
7/1	9,38	7,00	6,21

Tabla 2. Coeficientes de distribución (D) en diferentes razones O/A, para diluyentes < 0,5%, 15 % y 22, 4% de compuestos aromáticos, (10% v/v),  $[Cu^{2+}]=3,5$  [g/L], pH= 1,8 y 25°C.

#### Tiempo de separación de fases

Los tiempos de separación de fases son presentados en la Tabla 3, en donde se aprecia el tiempo para cada diluyente, en el cual ocurre la ruptura primaria; fenómeno asociado a la desaparición de la banda de dispersión, situada entre la fase orgánica y la fase acuosa. La diferencia en los tiempos de separación de fases, podría estar asociada a un fenómeno físico, atribuible a la

viscosidad y/o densidad del sistema, sobre todo en este caso que se trabajó con continuidad orgánica.

Tabla 3. Tiempo de separación de fases para diluyentes < 0,5%, 15 % y 22, 4% de compuestos aromáticos, (10% v/v), [Cu<sup>2+</sup>]= 3,5 [g/L], pH= 1,8 y 25°C.

Tiempo (s)				
Diluyente < 0,5%	Diluyente < 15%	Diluyente 22,4%		
53,30	43,15	49,80		

#### CONCLUSIONES

Para la cinética de extracción, la mayor diferencia en las pendientes fue obtenida a un tiempo cercano de 100 [s], en donde la mayor cinética corresponde a las pruebas con menor porcentaje de compuestos aromáticos < 0.5%, seguido de un 15% y 22,8% respectivamente.

Un mayor porcentaje de compuestos aromáticos, podría disminuir la concentración efectiva de las moléculas activas del extractante, disminuyendo el poder de extracción.

El porcentaje de compuestos aromáticos no tiene efecto sobre la carga máxima, pero un incremento en el porcentaje de extractante, se aleja de la linealidad teórica de extracción, representado en menores valores de [g/L]/[% v/v] para un 30 % v/v.

La isoterma más elevada y el coeficiente de distribución mayor, corresponde a la curva con un menor porcentaje de compuestos aromáticos < 0,5%, seguido de un 15% y 22,4% respectivamente.

Los diferentes tiempos de separación de fases, no son atribuibles al porcentaje de aromáticos, estas diferencias podrían estar asociadas a una variación en la viscosidad y/o densidad de la fase orgánica.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la dirección de investigaciones científicas y tecnológicas de la Universidad de Santiago de Chile (DICYT) por el patrocinio otorgado a través del proyecto  $N^{\circ}$  051414ND.

## REFERENCIAS

- 1. E. Domic. "HIDROMETALURGIA: Fundamentos procesos y aplicaciones". Santiago: consejo minero de Chile, Instituto de ingenieros de minas de Chile, 2001.
- 2. G.V.J.II, "Copper leaching, solvent extraction and electrowining technology". Lettleton USA Society for mining metalurgy, and exploration, Inc, 2009.
- 3. P.N.J.S.F.A.M. Gaete, "Determinación de coeficientes de actividades de iones para el sistema Cu-H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y su uso en extracción por solventes de cobre".
- 4. I.K. a T. Otake. "The effects of diluent in the liquid-liquid extraction of copper and nickel using 2-hudroxy-5-nonylbenzophenone oxime", Journal of Chemical Engineering of Japan, vol. 16, no 5, p. 377-383., 1983.
- 5. J. Szymanowski. "Hydroxyoximes and copper hydrometallurgy". CRC press, 1993.
- 6. F. Alguacil. "Los agentes de extracción del cobre. Asociaciones en la fase orgánica". Madrid: Revista de Metalurgia, vol. 35, no 1, p. 53-61., 1999.
- 7. F. Alguacil. "La recuperación de cobre mediante lixiviación-extracción con disolventeselectrolisis: hacia el siglo XXI". Madrid, España: Revista de metalurgia, vol.34, no 6, p. 499 506, 1998.
- 8. G.M. Ritcey. "Solvent extraction: Principles and applications to process metallurgy". Ottawa, Canada, 2006.

# ESTUDIO PRELIMINAR DE LA CARBOCLORACIÓN DE LITIO Y COBALTO PRESENTES EN LAS BATERIAS DE ION LITIO AGOTADAS PRELIMINARY STUDY ON THE CARBOCHLORATION OF LITHIUM AND COBALT PRESENT IN SPENT LITHIUM ION BATTERIES

González, Y.<sup>1,2</sup>; Barrios, O.<sup>1,2</sup>; Barbosa, L.<sup>1,2</sup>; González, J.<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (CONICET-UNSL), Almirante Brown 1455, San Luis (D5700HGC), Argentina.

<sup>2</sup>Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia (UNSL), Ejército de los Andes 950 San Luis (D5700HHW), Argentina.

<sup>3</sup>Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (UNCuyo), Padre Contreras 1300, Mendoza (M5502JMA) Argentina.

yarithgon11@gmail.com

#### RESUMEN

En este trabajo se estudió una alternativa de tratamiento de baterías de ion-litio agotadas (LIBs) mediante el proceso pirometalúrgico de carbocloración usando gas cloro como agente clorante y carbón comercial como agente reductor. Se empleó como sólido reactivo el material catódico extraído de las LIBs, previamente sometido a un pre-tratamiento térmico de calcinación a 400°C por 40 min. El material catódico y el carbón se mezclaron en proporciones de 75/25 %p/p, respectivamente, obteniéndose la mezcla reaccionante.

Los reactivos y productos se analizaron mediante termogravimetría (TG) y difracción de rayos X (DRX). El patrón de DRX del material catódico mostró que el mismo está compuesto principalmente por la fase LiCoO<sub>2</sub> y en menor medida por LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. En la curva termogravimétrica de la mezcla reaccionante obtenida con un programa de calentamiento de 5°C/min en atmósfera de Cl<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (40/20 mL/min) desde temperatura ambiente hasta 850 °C se pudieron identificar dos zonas significativas de incremento de masa. La primera zona comprendida entre 300 y 460 °C con un incremento del 9% y la segunda entre 500 y 680 °C con un incremento del 30%. Para identificar los productos en cada zona se realizaron dos ensayos adicionales de TG, uno hasta 460 °C y el otro hasta 680 °C, y seguidamente se obtuvieron los patrones de DRX de las muestras residuales respectivas. Los resultados de estos análisis permitieron corroborar que el primer incremento de masa importante se debe a la formación de LiCl y el segundo a la formación de CoCl<sub>2</sub>.

**Palabras Clave:** carbocloración, baterías ion-litio, reciclaje, pirometalurgia, difractometría de rayos X.

#### ABSTRACT

In this work, an alternative treatment for spent ion-lithium batteries (LIBs) was studied, through the pyrometallurgical process of carbochlorination using chlorine gas as chlorinating agent and commercial carbon as reducing agent. The cathode material extracted from the LIBs, previously subjected to a calcination pretreatment at 400  $^{\circ}$  C for 40 min, was used as the reactant solid. The cathode material and carbon were mixed in proportions of 75/25% w/w, to obtain the reactant sample. The reagents and products were analyzed by thermogravimetry (TG) and Xray diffraction (XRD). The XRD pattern of the cathode material showed that it is mainly composed of the LiCoO<sub>2</sub> phase and LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> to a lesser extent. In the thermogravimetric curve of the reaction mixture obtained with a heating program of 5° C/min in an atmosphere of Cl<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (40/20 mL min) from room temperature to 850°C, two important zones of mass increase were identified. The first zone occurs between 300 and 460°C with an increase of 9% and the second between 500 and 680°C with an increase of 30%. Two additional TG tests were performed to identify the products in each zone, one up to 460°C and the other up to 680°C, and then the XRD patterns were obtained from the respective residual samples. The results of these analyzes confirmed that the first significant increase in mass is due to the formation of LiCl and the second to the formation of CoCl<sub>2</sub>.

**Keywords:** carbochlorination, lithium-ion batteries, recycling, pyrometallurgy, X-ray diffractometry.

## **INTRODUCCIÓN**

Las baterías de ion litio LIBs son dispositivos capaces de transformar y almacenar energía en forma electroquímica dentro de un sistema cerrado. Debido a las nuevas tendencias enmarcadas en el desarrollo sustentable, como la implementación de energías alternativas renovables para la disminución del uso de combustibles fósiles contaminantes, el sector energético dependerá cada vez más de los almacenadores de energía, en particular de las LIBs [1, 2].

El aumento de la demanda de las LIBs traerá aparejadas dos nuevas problemáticas. Una de ellas, está relacionada a un aumento considerable de la cantidad de LIBs agotadas, las cuales pueden provocar daños al medio ambiente y a la salud humana. La otra problemática estará representada por un aumento gradual de los impactos ambientales debido a la extracción progresiva de los recursos no renovables usados para la fabricación de las LIBs (litio, cobalto manganeso entre otros) [3].

Por lo tanto, se hace necesario desarrollar nuevas tecnologías de tratamiento de estos desechos electrónicos. Actualmente, para el tratamiento de las LIBs agotadas, se implementan procesos que involucran métodos pirometalúrgicos, hidrometalúrgicos y biometalúrgicos. Particularmente, resultan interesantes aquellas metodologías que permitan extraer componentes metálicos valiosos como el litio y cobalto presentes en el cátodo de las LIBs agotadas de forma eficiente. En el presente trabajo se propone un proceso pirometalúrgico de carbocloración, usando gas cloro como agente clorante y carbón comercial como agente reductor. Esta propuesta busca favorecer los aspectos termodinámicos y cinéticos y así disminuir ampliamente la temperatura de trabajo de extracción de litio y cobalto presentes en las LIBs [4, 5, 6].

El trabajo además de presentar un estudio fisicoquímico también aborda cuestiones tecnológicas y ambientales. De este modo, se busca aprovechar estratégicamente residuos electrónicos para la extracción de metales valiosos, evitando la acumulación de los mismos. Además, se busca favorecer la economía circular devolviendo los metales reciclados al ciclo de fabricación de nuevos materiales [7, 8].

#### PARTE EXPERIMENTAL

#### **Materiales y Reactivos**

La muestra sólida reactiva está constituida por carbon black y material catódico, que se extrajo de las baterías de ion litio agotadas de celulares. La extracción del material catódico requirió de un tratamiento previo de descarga total, sumergiéndolas en una solución salina de cloruro de sodio al 10%. Posteriormente se realizó el desmantelado manual para la separación del material catódico del resto de los componentes. Para despegar el material catódico de la lámina de aluminio contenedora se los calcinó en un horno eléctrico a 400 °C. Luego se dejó enfriar y se

procedió a la separación mecánica del material catódico por vibración y tamizado mediante un tamiz de 100 micrones.

El material catódico sólido reactivo fue analizado DRX. La Figura 1 muestra el difractograma de rayos X obtenido; el cual reveló que el material catódico reactivo está compuesto principalmente por LiCoO<sub>2</sub> y en menor proporción por LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Los gases usados en los diferentes ensayos fueron cloro 99,5% v/v y nitrógeno 99,99% v/v.



Figura 1. Difractograma del material catódico reactivo.

#### Equipamiento

La caracterización del material catódico reactivo y los productos no solubles (PNS), se realizó mediante DRX, en un difractómetro Rigaku D-Max-IIIC operado a 30 kV y 20 mA, usando la radiación Kα del Cr y filtro de V.

Los productos solubles (PS) fueron caracterizados también por DRX usando el equipo Rigaku Última IV tipo II, operado a 30 kV y 20 mA, usando la radiación Kα del Cu y filtro de Ni.

Los ensayos de carbocloración se realizaron en un sistema termogravimétrico apto para trabajar en atmósferas corrosivas [9] constituido por un reactor tubular fabricado en cuarzo y cuyo esquema se muestra en la Figura 2. La muestra sólida reactiva fue contenida en un crisol de cuarzo que luego fue colocado dentro del reactor.



Figura 2. Esquema del equipo experimental. 1: Desecadores, 2: Control de flujo másico, 3: Válvula de tres vías, 4: Venteo, 5: Horno eléctrico, 6: Reactor de cuarzo, 7: Portamuestra, 8: Termocupla, 9: Programador de temperatura.

#### PROCEDIMIENTO

La proporción de la mezcla de material catódico  $LiCoO_2$  y carbon black fue de 75/25 %p/p, respectivamente. De aquí en adelante se denominará a esta mezcla como muestra sólida reactiva (MSR). Se realizaron calcinaciones no isotérmicas, usando aproximadamente 300 mg de la mezcla. El seguimiento de la reacción se realizó mediante termogravimetría.

#### **Estudios No isotérmicos**

La MSR fue introducida en el centro del reactor haciendo circular una de corriente de  $Cl_2/N_2$  (40/20 mL/min) mediante un programa de calentamiento de 5°C/min hasta llegar a 850°C. Se

registró la variación de masa en función a la temperatura durante todo el proceso de calentamiento. Además, se realizaron dos calcinaciones no isotérmicas adicionales, hasta 450°C y 650°C, respectivamente, siguiendo el mismo procedimiento mencionado anteriormente.

El residuo de cloración obtenido se extrajo del reactor y se enfrió en un desecador. Luego fue lavado con agua destilada en plancha de calentamiento con sistema de agitación a 70 °C. Finalmente se procedió a filtrar para separar los productos no solubles (PNS) de los productos solubles PS (cloruros). El líquido de filtrado fue llevado a estufa a 70 °C durante 24h para que cristalicen los productos resultantes. El residuo de filtración retenido en el papel de filtro fue tratado de igual manera. Ambos sólidos fueron analizados mediante DRX.

#### **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

El termograma obtenido para la carbocloración no isotérmica hasta 850 °C de la MSR se muestra en la Figura 3. En el mismo se pueden distinguir cambios considerables de masa entre 300 y 650 °C. Asimismo se pueden distinguir dos zonas diferentes de ganancia de masa: una entre 300 y 460 °C señalada como A y la otra entre 500 °C y 680 °C señalada como B. La zona A se corresponde con un 12% de incremento de masa. La zona *B* representa un 30% de ganancia de masa.



Figura 3. Termograma de la muestra sólida reactiva (MSR) calcinada en flujo de Cl<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> hasta 850°C.

El sólido resultante de esta carbocloración no isotérmica fue enfriado y analizado directamente, sin un lavado previo, mediante DRX. El difractograma obtenido se muestra en la Figura 4. En este patrón se pudieron identificar los picos característicos de LiCl y CoCl<sub>2</sub>, los cuales fueron generados durante la carbocloración.





#### Análisis de los PNS y PS en los diferentes rangos de temperatura estudiados

Las carbocloraciones no isotérmicas hasta 460 °C y hasta 680 °C de la MSR permitieron distinguir en que rango se generan cada uno de los cloruros a partir del análisis de DRX de los PS y PNS.

#### Rango A de 300°C a 460°C

La Figura 5 muestra el difractograma de los PS y PNS resultantes de la carbocloración hasta 460 °C. En el patrón de PS se detectó la fase LiCl en sus diferentes formas y en el patrón de PNS solamente la fase  $Co_3O_4$ . Estos resultados indican que en la zona A tiene lugar la carbocloración parcial de la estructura del material catódico reactivo (LiCoO<sub>2</sub>) y en consecuencia la formación de LiCl de acuerdo a la siguiente reacción:

$$3\text{LiCoO}_2 + \text{C} + 1,5 \text{Cl}_2(g) \rightarrow 3 \text{LiCl} + \text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2(g)$$
 (1)



Figura 5. Difractogramas de PS y PNS del rango entre 300°C y 460°C.

#### Rango B de 500°C y 680°C

La Figura 6 muestra los difractogramas de los PS y PNS resultantes de la carbocloración hasta 680 °C. En el patrón de PS se detectaron las fases de LiCl y  $CoCl_2$  en sus diferentes formas hidratadas. En el patrón de PNS, se observa aun la presencia de cobalto y manganeso en forma de óxidos sin reaccionar. Teniendo en cuenta estos resultados y que en la zona *B* se observa un aumento de masa considerable, se puede deducir que tiene lugar la carbocloración total del litio de acuerdo a la reacción (1) y el comienzo de la carbocloración del cobalto presente en el material catódico reactivo (LiCoO<sub>2</sub>) de acuerdo a la siguiente reacción:

$$LiCoO_2 + C + 1,5 Cl_2(g) \rightarrow LiCl + CoCl_2 + CO_2(g)$$
(2)



Figura 6. Difractogramas de PS y PNS del rango entre 500°C y 680°C.

La presencia de CoO en el PNS de este rango estudiado podría indicar una carbocloración parcial del cobalto de acuerdo a la siguiente reacción:

$$LiCoO_2 + C + 1/2 Cl_2(g) \rightarrow LiCl + CoO + CO(g)$$
(3)

#### **CONCLUSIONES**

Los análisis de los resultados muestran que la carbocloración resulta una vía alternativa eficiente para la extracción total de litio a partir de 300°C y una extracción de cobalto y manganeso a partir de 500°C. La presencia de carbón logra disminuir considerablemente las temperaturas de extracción. Actualmente se sigue estudiando otras variables tales como tiempo de reacción, temperatura, tipo de carbón y porcentaje del mismo en la mezcla.

En este trabajo, se abordaron aspectos desde el punto de vista químico, tecnológico y ambiental, en el que se propone el desarrollo de una metodología que permite la extracción de metales (litio y cobalto) de las LIBs agotadas, lo que disminuiría considerablemente las cargas ambientales producidas por la contaminación de residuos de este tipo; y por otra parte, una alternativa que favorecería la economía circular por la oferta de materia prima disponibles para la fabricación de nuevos materiales a partir de metales reciclados (litio y cobalto).

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a CONICET y a la UNSL por el soporte financiero brindado.

#### REFERENCIAS

- 1. J. Speirs, M. Contestabile, Y. Houari and R.Gross. "The future of lithium availability for electric vehicle batteries" Renew Sustain Energy Rev 35: 183–93. (2014)
- X. Chen, H. Ma, C. Luo and T. Zhou. "Recovery of valuable metals from waste cathode materials of spent lithium-ion batteries using mild phosphoric acid" J Hazard Mater (326) 77–86. (2017)
- 3. X. Zheng, Z. Zhu, L. Xiao and Z. Yi. "A Mini-Review on Metal Recycling from Spent Lithium Ion Batteries" Engineering 4(3) 361-370 (2018)
- 4. S.P. Barik, G. Prabaharan and L. Kumar. "Leaching and separation of Co and Mn from electrode materials of spent lithium-ion batteries using hydrochloric acid: laboratory and pilot scale study". J Clean Prod (147) 37–43, (2017)
- 5. A. Kustov and R. Zakirov. "Titanite processing by hydrobromic acid leaching and carbochlorination", International Journal of Mineral Processing (157) 98–102, (2016)
- 6. L. Barbosa, G. Valente, M. del C. Ruiz, y J. González. "Estudio preliminar de la extracción de litio de espodumeno mediante cloración" X Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales, Argentina (2010)
- 7. J. González, A. Bohé, D. Pasquevich., & M.D. Ruiz. "β-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Carbochlorination with Different Types of Carbon. Canadian Metallurgical Quarterly 41(1) 29–40. (2002).
- 8. L. Barbosa, F. Luna-Lama, Y. Gonzalez Peña and A. Caballero. "Simple and Eco-Friendly Fabrication of Electrode Materials and Their Performance in High-Voltage Lithium-Ion Batteries". CHEMSUSCHEM (13) 838–84 (2019)
- 9. "Aparato de Laboratorio para Realizar Termogravimetrías en Atmósferas Corrosivas y no Corrosivas F. M. Túnez, J. González, y M. del C. Ruiz", P060100450, (2007).

# ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TG/DTA) DE DESECHOS MINEROS PERTENECIENTES A MINA LA ESTANCIA (SAN LUIS) THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS (TG/DTA) OF MINING WASTES FROM LA ESTANCIA MINE (SAN LUIS)

Kanneman, C.<sup>1</sup>; Tunez, F.<sup>2</sup>; Marchevsky, N.<sup>1</sup>; González, J.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Minería, Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas y Naturales, Universidad Nacional de San Luis. Chacabuco 917, CP. 5700, San Luis, Argentina. <sup>2</sup>Instituto de Investigaciones en Tecnología Química, INTEQUI (CONICET-UNSL), Almirante Brown 1455, CP. 5700, San Luis, Argentina. jgonza@unsl.edu.ar.

#### RESUMEN

En este trabajo se investiga el comportamiento de muestras de desechos sólidos mineros (con contenidos superiores a 10000 ppm de Pb) a través del empleo de análisis termogravimétricos (TG/DTA). Los ensayos consistieron en someter las muestras, de peso conocido, a un calentamiento gradual hasta 900 °C bajo atmósfera controlada (aire y nitrógeno), en los cuales se registró la evolución de peso con la temperatura. A fin de conocer las fases cristalinas formadas a diferentes temperaturas (350, 600 y 900 °C) se hicieron estudios complementarios donde los productos sólidos fueron sometidos a análisis por Difracción de Rayos X (DRX). Los resultados de las curvas de DTA muestran a 250 °C un pico máximo asociado a una reacción altamente exotérmica que registra una pérdida de masa cercana al 20% (curva TG), este comportamiento podría atribuirse a la volatilización de compuestos de azufre. A 350 °C se observa la presencia mayoritaria de fases cristalinas correspondientes a jarosita y cuarzo, mientras que a 600 °C también aparece la anglesita. A 900 °C las fases predominantes encontradas fueron cuarzo, hematita y magnetita. Los resultados de este trabajo constituyen un aporte al conocimiento del comportamiento térmico de estos residuos, los cuales podrían ser de utilidad para el beneficio del plomo contenido en los mismos.

Palabras Clave: desechos sólidos, análisis termogravimétricos, plomo.

#### ABSTRACT

This work investigates the behavior of samples of mining solid waste (with contents greater than 10000 ppm of Pb) through the use of thermogravimetric analysis (TG / DTA). The tests consisted of subjecting the samples, of known weight, to gradual heating up to 900°C under a controlled atmosphere (air and nitrogen), in which the evolution of weight with temperature was recorded. In order to know the crystalline phases formed at different temperatures (350, 600 and 900°C), complementary studies were carried out where the solid products were subjected to analysis by X-ray Diffraction (XRD). The results of the DTA curves show at 250 °C a maximum peak associated with a highly exothermic reaction that registers a loss of mass close to 20% (TG curve), this behavior could be attributed to the volatilization of sulfur compounds. At 350°C the majority presence of crystalline phases corresponding to jarosite and quartz is observed, while at 600°C anglesite also appears. At 900°C the predominant phases found were quartz, hematite and magnetite. The results of this work constitute a contribution to the knowledge of the thermal behavior of these wastes, which could be useful for the benefit of the lead contained in them.

Keywords: solid waste, thermogravimetric analysis, lead.

## INTRODUCCIÓN

Los desechos mineros pueden no sólo representar un riesgo ambiental, sino que también pueden ser fuentes potenciales de minerales y metales valiosos [1]. En la actualidad, los residuos mineros pueden ser considerados materias primas; dado que, frecuentemente contienen metales básicos de interés económico y su re-procesamiento supone muchas veces costos menores de obtención de metales respecto a lo que podría demandar hacerlo desde yacimientos primarios [2].

El potencial económico que tienen los desechos de minas históricas podría ser aún mayor, si se tiene en cuenta que las tecnologías modernas de extracción son mucho más eficientes que las que se aplicaron para procesar estas menas [3]. Asimismo, es importante agregar que la extracción de metales en minas antiguas se llevó a cabo sólo en las partes más ricas del yacimiento, con cortes de extracción muy altos y utilizando procesos de tratamiento muy rudimentarios [4]. Por lo tanto, muchos minerales como los sulfuros polimetálicos (Pb/ Zn/ Cu, Pb/ Ba, etc.) han sido explotados para producir un sólo concentrado; dejando sustancias valiosas en los desechos que hoy en día podrían resultar de interés recuperar [5].

El panorama antes descripto es similar a lo que ocurre en Mina La Estancia, Provincia de San Luis, antigua mina de oro en estado de abandono, que presenta desechos con contenidos de metales, algunos en concentraciones muy importantes, como el plomo ([Pb] >1%) [6]. Este trabajo estudia el comportamiento que tienen los minerales presentes en el relaves de Mina La Estancia al ser sometidos a un Análisis Termogravimétrico y Térmico Diferencial (TG/DTA), con énfasis en la actuación del plomo. El objetivo principal es conocer las transformaciones que experimenta la muestra de estudio cuando es sometida a un calentamiento gradual hasta los 900°C. A partir de los resultados obtenidos en este trabajo, se espera poder realizar un aporte al conocimiento del comportamiento térmico de estos residuos, los cuales podrían ser de utilidad para el beneficio del plomo que contienen.

#### **TECNICAS EXPERIMENTALES**

En este estudio se realizó el Análisis Termogravimétrico y Térmico Diferencial (TG/DTA) a muestras pertenecientes al relave de Mina La Estancia. Para dicho análisis se utilizó una masa de muestra de aproximadamente 10 mg soportada en un crisol de cuarzo. Los caudales de aire o nitrógeno (50 cm<sup>3</sup>/min) fueron regulados mediante controladores de flujo másico. La muestra se sometió a un calentamiento lineal de 10 °C/min hasta 900 °C bajo atmósfera controlada; en dicho período se registró la evolución de peso con la temperatura. El ensayo permitió obtener un registro directo de la pérdida de masa de la muestra como una función de la temperatura representado por medio de un termograma. En las "mesetas" halladas en el termograma (temperaturas de 350, 600 y 900 °C) se realizaron tratamientos térmicos individuales en idénticas condiciones hasta dichas temperaturas de modo de disponer de residuos para su análisis por Difracción de Rayos X (DRX).

Por otra parte, se efectuó simultáneamente un Análisis Térmico Diferencial (DTA) en el cual se midió la diferencia de temperatura entre la muestra y un material de referencia (alúmina), cuando fueron sometidos a la misma rampa de calentamiento. El programa de temperatura requirió el calentamiento de la muestra y el material de referencia, de tal manera que la temperatura de la muestra  $T_m$  aumentó linealmente con el tiempo. La diferencia de temperatura  $\Delta T$ , entre la temperatura de la muestra  $T_m$  y la temperatura de la sustancia de referencia  $T_r$  ( $\Delta T = T_m - T_r$ ), se controló y graficó versus la temperatura de la muestra para dar un termograma diferencial, que presentó picos máximos y mínimos.

#### **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

La muestra estudiada mediante análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial contiene inicialmente  $S_8$ , jarosita, cuarzo, plumbojarosita, fase arcillosa y galena (Figura 1). Dichas fases cristalinas fueron determinadas mediante Difracción de Rayos X (DRX) [6].



Figura 1. Difractograma de rayos X del pasivo ambiental de mina La Estancia.

La Figura 2 muestra los termogramas obtenidos en el Análisis Termogravimétrico y Térmico Diferencial (TG/DTA) para las muestras del relave de Mina La Estancia. La curva TGA fue similar en atmósfera de aire como de nitrógeno; se observó entre los 184 y 263 °C una importante pérdida de masa cercana al 20% (2 mg), la cual es prácticamente coincidente con reacciones altamente exotérmicas de acuerdo a la curva DTA (Figura 2). La liberación del calor generado por estas reacciones provocó un incremento de la temperatura en la rampa de calentamiento constante al cual fue programado el ensayo. Los resultados obtenidos por DRX a 350 °C, muestran la presencia de cuarzo y jarosita como fases predominantes; y al mismo tiempo se registra una importante disminución de la intensidad de los picos iniciales correspondientes a S<sub>8</sub>, galena y plumbojarosita, en referencia al cuarzo. Parte de estos compuestos probablemente se oxidaron y algunas de estas reacciones permitirían explicar el comportamiento exotérmico mencionado anteriormente. También es relevante saber que por tratarse de un antiguo relave, este material estuvo sometido a condiciones ambientales (O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O), las cuales favorecieron la oxidación química de los sulfuros presentes, principalmente pirita, dándose las condiciones propicias para que ciertos microorganismos se propaguen y catalicen estas reacciones de oxidación, generando en la muestra grandes contenidos de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [7]. Este ácido detectado experimentalmente en la muestra, al estar sometido a elevadas temperaturas volatiliza alrededor de 180 °C. Por otro lado, el S<sub>8</sub> puede sublimar alrededor de 155 °C (probable pico endotérmico alrededor de esa temperatura) [8]. De esta manera, ambos compuestos pueden dar origen a la reacción (1), la cual es fuertemente exotérmica.

$$S(g) + 2 H_2 SO_4(g) \rightarrow 3SO_2(g) + H_2 O(g)$$
<sup>(1)</sup>

Esta reacción es muy favorecida termodinámicamente  $\Delta G^{\circ}$  -83,5 kCal/mol a 200 °C y valor de entalpía de -44 kCal/mol, temperatura coincidente con el incremento de temperatura que se observa en la rampa de calentamiento para este punto [9].

Por otra parte, entre los 353 y 456 °C el sistema exhibe una ligera pérdida de masa la cual podría corresponder a la volatilización del azufre no sublimado como  $SO_{2(g)}$  y  $SO_{3(g)}$ . Este elemento presenta una temperatura de ebullición cercana a los 444,6 °C por lo que es coincidente con el intervalo de temperatura a la cual se registró la disminución de masa del sistema en estudio [10]. De igual manera, esta pérdida de masa podría ser causada por la descomposición parcial de la pirita a una temperatura alrededor de los 415 °C [11]. Además, posiblemente en el mismo rango de temperatura estas ligeras pérdidas de masa y cambios en las bandas endotérmicas se podrían asociar a la deshidroxilación de caolinita y otros minerales arcillosos presentes en la muestra [12].



Figura 2. Termogramas obtenidos del Análisis Termogravimétrico y Térmico Diferencial.

A los 465 °C la curva de DTA experimenta un pico que probablemente corresponde a la formación de dióxido de azufre, que es una reacción fuertemente exotérmica (véase ecuación 2). El azufre contenido en la pirita, reacciona más rápido (se descompone), generándose entonces más calor al oxidarse el azufre a  $SO_{2(g)}$ , lo que se traduce en un incremento en la temperatura. Esto se acentúa a medida que se aumenta el contenido de oxígeno [9].

$$S_{(g)} + O_{2(g)} \leftrightarrow SO_{2(g)} \quad \Delta H^{\circ} = -361.9 \, kJ \tag{2}$$

Por otra parte, el comportamiento exotérmico en este punto (465 °C) de la curva de DTA, podría atribuirse a la oxidación de la pirita [9]. El calor aportado por la descomposición de este mineral probablemente dio lugar a un incremento de temperatura, lo cual propició la oxidación de la galena presente en la muestra. Los sulfuros de plomo se descomponen bajo atmósfera oxidante entre los 500-1000 °C, generando reacciones meramente exotérmicas [13]. En consecuencia, cuando el sistema superó la temperatura de volatilización del azufre, el plomo que inicialmente estaba asociado a la galena (PbS) posiblemente se liberó y en condiciones de atmósfera oxidante dio lugar a la formación de diversos compuestos oxidados como PbSO<sub>4</sub> y PbO. Entre los 570 y 657 °C, el sistema registró una pérdida de masa cercana al 10%, la cual pudo estar relacionada con la descomposición de parte de la fase arcillosa, como la montmorillonita, que a temperaturas entre 400 y 700 °C, pierde hidróxilos estructurales [12]. Cabe destacar que los eventos de pérdida de masa de la jarosita y plumbojarosita ocurren a temperaturas entre 500 y 622 °C y son atribuidos a la deshidroxilación y desulfatación de estos minerales [14]. También es usual que a estas temperaturas se lleve a cabo la descomposición de carbonatos, semejante a un proceso de calcinación con producción de  $CO_{2(g)}$ , por lo tanto existirían pérdidas de masa generadas por la volatilización de este gas.

Al efectuar el análisis por DRX de los residuos a 600 °C se observa que la única fase cristalina del sistema original que se conserva es el cuarzo. No obstante, a esta temperatura se registró la aparición de fases nuevas que seguramente se sintetizaron por recristalización de productos sometidos a temperaturas mayores que las de formación. Entre estas fases se distinguen la presencia de anglesita (PbSO<sub>4</sub>) y hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Las descomposiciones térmicas de plumbojarosita (PbFe<sub>6</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>) y jarosita (KFe<sup>+3</sup>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>) seguramente proporcionaron; por un lado, la liberación del ión SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> que con el Pb<sup>+2</sup> libre del sistema facilitó la formación de anglesita; y por el otro, el aporte de Fe<sup>+3</sup> en atmósfera oxidante dio lugar a la hematita; es decir, que la deshidratación de la plumbojarosita y jarosita pueden llevar a la formación de sulfatos de plomo menos hidratados y de hematita [15].

Luego de este período no se registraron variaciones importantes de masa en el sistema. El difractograma obtenido por DRX a 900 °C muestra la presencia de cuarzo, hematita y magnetita. De este modo se evidencia que por encima de los 600 °C y por debajo de los 900 °C ocurrió la descomposición de los sulfatos presentes en la muestra, como la anglesita. La descomposición de los carbonatos por encima de los 650 °C y la presencia de Pb en el sistema, probablemente facilitó la formación del gas reductor  $CO_{(g)}$ . Por otro lado, el carbono contenido tanto en el grafito como en la materia orgánica de la muestra, posiblemente reaccionó con el oxígeno beneficiando la formación de  $CO_{(g)}$  [16]. Este gas reductor es capaz de transformar la hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) presente en el sistema. Dichas reacciones podrían explicar el ligero incremento exotérmico experimentado a los 650 °C en la curva de DTA. Finalmente, la desaparición del plomo de las fases cristalinas a 900 °C seguramente se debió a la formación de vidrios. Los PbO, PbO<sub>2</sub>, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en presencia de cuarzo y a temperaturas por encima de 800 °C forman este tipo de compuestos debido a la reacción del plomo fundido con el cuarzo, obteniéndose un vidrio cuya fórmula química es PbSiO<sub>2</sub> [17].

#### **CONCLUSIONES**

El comportamiento térmico de la muestra de estudio manifiesta dos picos exotérmicos importantes que aparecen entre los 184-263 °C y a los 465 °C; éstos se atribuyen: en el primer caso, a las reacciones de oxidación de compuestos como  $S_8$ , galena, plumbojarosita y  $H_2SO_4$ ; en el segundo, a la formación de  $SO_2$  y oxidación de sulfuros (ambas reacciones fuertemente exotérmicas).

En el análisis también se destacan las pérdidas de masa que evidenció la muestra. La primera pérdida importante fue del 20% (2 mg) a los 465 °C, (coincidente con el segundo pico exotérmico); ésta posiblemente fue causada por la liberación de gases volátiles producidos por la oxidación de compuestos con azufre que incluyen los sulfuros como la pirita; como también, por la deshidroxilación de caolinita y otros minerales arcillosos. La segunda pérdida de masa cercana al 10%, se generó a los 500 °C, la misma pudo estar relacionada con la descomposición de la fase arcillosa, la deshidroxilación y desulfatación de la jarosita y plumbojarosita, como también por la volatilización de  $CO_{2(g)}$ , producto de la descomposición de carbonatos. Entre los 600 y 900 °C se generaron otras transformaciones; entre ellas se destacan la descomposición de los sulfatos, como la anglesita; la reducción de hematita a magnetita por efecto del  $CO_{(g)}$ , y la formación de vidrios conteniendo el plomo.

#### REFERENCIAS

- 1. B. Dold. "Evolution of Acid Mine Drainage Formation in Sulphidic Mine Tailings". Minerals, 4 (3), 621–641, 2014.
- 2. M.S. Lutandula and B. Maloba. "Recovery of cobalt and copper through reprocessing of tailings from flotation of oxidised ores". Journal of Environmental Chemical Engineering, 1085-1090, 2013.

- 3. K. Kuhn and J.A. Meima. "Characterization and Economic Potential of Historic Tailings from Gravity Separation: Implications from a Mine Waste Dump (Pb-Ag) in the Harz Mountains Mining District, Germany". Minerals, 9 (5), 303, 2019.
- 4. G.M. Mudd, S.M. Jowitt and T.T. Werner. "The world's lead-zinc mineral resources: scarcity, data, issues and opportunities". Ore Geology Review, 80, 1160–1190, 2017.
- 5. N. Larachil, A. Bali, M. Ould Hamou and S. Bensaadi. "Recovery of lead and barite from the abandoned Ichmoul mine wastes in Algeria". Environmental Earth Sciences, 78 (20), 601, 2019.
- C. Kanneman, N.J. Marchevsky. M.C. Gallard Esquivel, E. Perino y J. González. "Caracterización preliminar de desechos mineros de Mina La Estancia, Provincia de San Luis". En: XIV Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales. Catamarca, Argentina, 103-112, 2018.
- K. Bennett. "Abandoned mines. Environmental, social and economic challenges". In: Proceeding of the 11<sup>th</sup> International Conference on Mine Clouse. Australian Centre for Geomechanics, Perth, Australia, 241-252, 2016.
- 8. M. Katz. "Materiales y materias primas. Azufre. Guía didáctica". Canal Encuentro e Instituto Nacional de Educación Tecnológica, Capítulo 4, 32-38, 2018.
- 9. HSC Chemistry for Windows 5.1 Thermodinamic software with extensive database. Outokumpu.
- 10. R.E. Kirk and D. Othmer. "Encyclopedia of Chemical Technology". ISBN: 978-0-471-48499-8, 1528 pag, 2006.
- 11. M. Runkel and P. Sturm. "Pyrite roasting, an alternative to sulphur burning". The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 109, 491-496, 2009.
- 12. F.I. Adeniyi, M.B. Ogundiran, T. Hemalatha and B.B. Hanumantrai. "Characterization of raw and thermally treated Nigerian kaolinite containing clays using instrumental techniques". SN Applied Sciences 2, 1-14, 2020.
- 13. A. Ballester, L.F. Verdeja and J. Sancho. "Metalurgia extractiva: Fundamentos Vol. 1", ISBN 9788477388029, 507 pag, 2000.
- 14. A.E. Espinosa Borges. "Evaluación de las arcillas caoliníticas de las escombreras del yacimiento Dumañuecos para la producción de cemento de bajo carbono". Tesis doctoral, Ingeniería en Geología, Facultad de Geología-Minas, Universidad de Moa, 78 pag, 2019.
- L.F.O. Silva, M. Wollenschlager, M.L.S. Oliveira and K.M. Da Boit. "Coal Cleaning Residues and Fe-minerals Implications". Environmental Monitoring and Assessment, 172, 367-378, 2010.
- 16. A.T. Ubando, W.H. Chen and H.C. Ong. "Iron oxide reduction by graphite and torrefied biomass analyzed by TG-FTIR for mitigating CO<sub>2</sub> emissions". Energy, 180, 968-977, 2019.
- N. Mythili, K.T. Arulmozhi and S. Sheik Fareeda. "A comparative study: On the properties of PbO-SiO<sub>2</sub> glass systems synthesized via different routes". Optik 127 (22), 10817-10824, 2016.

# ENSAYOS HIDROMETALÚRGICOS PARA LA RECUPERACIÓN DE ORO Y PLATA A PARTIR DE UN ANTIGUO RELAVE MINERO HYDROMETALURGICAL TESTS FOR GOLD AND SILVER RECOVERY FROM AN OLD MINE TAILING

Kanneman, C.<sup>1</sup>; Meissl, R.<sup>2</sup>; Marchevsky, E.<sup>3</sup>; González, J.<sup>4</sup>; Marchevsky, N.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Minería, Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas y Naturales, Universidad Nacional de San Luis. Chacabuco 917, CP. 5700, San Luis, Argentina. <sup>2</sup>Instituto de Investigaciones Mineras, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de San

Juan. Av. Libertador San Martín 1109 (O), CP. 5400, San Juan, Argentina.

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

<sup>4</sup>Instituto de Investigaciones en Tecnología Química, INTEQUI (CONICET-UNSL),

Almirante Brown 1455, CP. 5700, San Luis, Argentina.

nmarchevsky@gmail.com; nmarchevsky@unsl.edu.ar

## RESUMEN

Los relaves de antiguas explotaciones mineras son considerados frecuentemente yacimientos secundarios a partir de los cuales es viable la recuperación de metales. La reducción de costos (40-60%) que supone el tratamiento de menas secundarias respecto a las primarias, la ineficiencia de las prácticas separativas a las que fueron sometidos estos materiales en el pasado, sumado al surgimiento de nuevas tecnologías más modernas, son algunos de los argumentos que sostienen dicho postulado.

El presente trabajo indaga sobre la aplicación de ensayos hidrometalúrgicos para la recuperación de oro a partir de un antiguo relave minero. Las muestras estudiadas reportaron leyes de cabeza promedio de 10,35 g/t de Au y 572 g/t de Ag. Los ensayos fueron realizados en frascos agitados empleando una relación sólido/líquido de 1/3, soluciones de 1000 y 3000 mg/l de NaCN a las cuales se les agregó 5,5 g/l de Ca(OH)<sub>2</sub> para conseguir un pH operacional de 11,5. Los resultados obtenidos a las 48 h fueron promisorios para la recuperación de Au (76,11%); mientras que, sólo se consiguió una extracción del 27,10% de Ag. Otro resultado que se destaca de la investigación, es el importante consumo de Ca(OH)<sub>2</sub> (110 kg/t) que registraron las muestras durante los ensayos; el mismo podría atribuirse a la presencia de minerales generadores de acidez.

Palabras Clave: relaves, hidrometalurgia, recuperación de oro.

## ABSTRACT

Tailings of old mining operations are frequently considered secondary deposits from which metal recovery is feasible. The reduction of costs (40-60%) that supposes the treatment of secondary ores with respect to the primary ones, the inefficiency of the separative practices to which these materials were subjected in the past, added to the emergence of new more modern technologies are some of the arguments that support said postulate.

This work investigates the application of hydrometallurgical essays for the recovery of gold from old mining tailings. The samples studied reported average head grades of 10.35 g/t Au and 572 g/t Ag. The essays were performed in shake flasks using a solid/liquid ratio of 1/3, solutions of 1000 and 3000 mg/l of NaCN to which 5.5 g/l of Ca (OH)<sub>2</sub> was added to achieve

an operational pH of 11,5. The results obtained at 48 h were promising for the recovery of Au (76.11%) while; only an extraction of 27.10% of Ag was achieved. Another result that stands out from the investigation is the significant consumption of  $Ca(OH)_2$  (110 kg/t) that the samples recorded during the essays; it could be attributed to the presence of minerals that generate acidity.

Keywords: tailings, hydrometallurgy, gold recovery.

## INTRODUCCIÓN

La industria minera procesa millones de toneladas de mena por año; de las cuales, más del 95% son dispuestos en forma de escombreras y relaves [1]. En particular, los relaves consisten en grandes volúmenes de roca restante de grano fino (1–600 micrones) generada luego de que los minerales de valor económico han sido extraídos de la mena [2]. A menudo, estos materiales contienen cantidades significativas de elementos potencialmente valiosos que pueden ser reprocesados [3]. La opción de recuperar metales a partir de desechos mineros se vuelve atractiva debido a que los relaves mineros ya han sido parcialmente procesados y el costo de extracción de metales residuales a partir de ellos es muchas veces más rentable que el que supone obtenerlos a partir de un yacimiento primario [4].

En diferentes países del mundo se ha llevado a cabo con éxito el uso de procesos extractivos que han permitido la recuperación de metales valiosos residuales contenidos en relaves mineros [5]. Entre ellos, se destaca la recuperación de elementos de tierras raras desde relaves de oro, haciendo uso de una etapa de concentración (gravimétrica o por flotación, seguida de una separación magnética), lixiviación ácida y extracción por solvente [6]; la recuperación de cobre mediante lixiviación a altas presiones seguido de una etapa de extracción por solventes [7]; o bien, la aplicación de biolixiviación [1]; también el reprocesamiento de relaves de cianuración conteniendo oro y plata a través de procesos de tostación clorurante [8].

El re-procesamiento de relaves se vuelve aún más atractivo, si se aplica sobre desechos de minas abandonadas, dado que estos residuos frecuentemente son fuentes de contaminación ambiental. En nuestro país, diversos estudios han reportado daños ambientales generados por desechos pertenecientes a antiguas explotaciones mineras [9, 10, 11]. No obstante, estos residuos contienen cantidades significativas de elementos potencialmente valiosos, como plomo, hierro y zinc, en concentraciones relativamente altas y ocasionalmente metales preciosos; como oro y plata, los cuales podrían resultar de interés recuperar [2].

Estudios previos de caracterización física y química realizados en el relave de Mina La Estancia, Provincia de San Luis demostraron resultados promisorios en cuanto a los contenidos de oro y plata [12]. El presente trabajo propone estudiar la recuperación de oro y plata presente en este antiguo relave haciendo uso de un proceso hidrometalúrgico. A partir de los resultados obtenidos se espera poder conocer el comportamiento que tienen estos desechos al ser sometidos a un proceso de lixiviación para recuperar el oro y la plata residual.

## **TECNICAS EXPERIMENTALES**

Una muestra de 2 kg de relaves procedentes de Mina La Estancia, Provincia de San Luis fue utilizada en ensayos de lixiviación. El relave se empleó sin ningún tipo de tratamiento. La muestra presentó cerca de un 70% de partículas (m/m) de tamaño inferior a 150 micrones. Inicialmente la muestra fue cuarteada y homogenizada en sucesivas etapas hasta obtener fracciones representativas que permitieron; por un lado efectuar el análisis químico para la determinación de las concentraciones de oro y plata (leyes de cabeza); y por el otro, obtener las porciones de mineral (fracciones de 50 g) que fueron utilizadas en el ensayo de lixiviación en frascos agitados.

La determinación de oro y plata (leyes de cabeza) involucró las siguientes etapas: fusión (vía seca), lixiviación del doré y pesada del botón de oro obtenido. Este procedimiento se lo conoce como método gravimétrico y consiste en obtener el doré por docimasia; el cuál luego es atacado con una solución  $H_2O:HNO_{3(c)}$  (6:1) para separar la plata del doré como nitrato de plata y un segundo ataque con solución  $H_2O:HNO_{3(c)}$  (1:1) con el objeto de confirmar la ausencia de plata. Del proceso antes descrito se obtuvo polvo de oro el que luego fue pesado en una microbalanza. La concentración de plata se determinó por diferencia de peso entre el doré y el polvo de oro. Las pruebas de lixiviación por agitación consistieron en la realización de dos ensayos (A y B) en los que se empleó una relación sólido/líquido 1/3 (50 g de mineral/150 g de agua).

- En el ensayo A se empleó una concentración de 1000 mg/l NaCN.
- En el ensayo B se empleó una concentración de 3000 mg/l NaCN.

Inicialmente, al mineral se le adicionó agua, luego se agitó por 4 horas y se midió el pH natural, añadiendo en intervalos hidróxido de calcio hasta estabilizar el pH en 11,5; este proceso demandó 24 horas y se pesó todo el hidróxido de calcio antes de ser añadido al sistema lixiviante. Seguidamente se agregó NaCN para alcanzar la concentración deseada (en un tiempo cero de lixiviación). Luego de 12 horas de iniciado el ensayo se controló la concentración de NaCN y el pH. A las 24 horas se repitió dicha operación y se ajustó nuevamente la concentración de NaCN en cada frasco de acuerdo a la concentración inicial estipulada (1000 o 3000 mg/l). El tiempo total de lixiviación fue de 48 horas. Al finalizar el ensayo se separaron los sólidos de los líquidos y sobre los sólidos se determinó la concentración de oro y plata, empleando el método gravimétrico descripto anteriormente.

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

La Tabla 1 exhibe los resultados de las pruebas en frascos agitados realizadas en un tiempo de 48 horas, empleándose dos concentraciones diferentes de NaCN. Las leyes de cabeza de oro y plata que se muestran en la Tabla 1 reflejan lo atractivo que resulta esta muestra mineral para ser re-procesada.

Ensayo	Concentración NaCN Solución (mg/l)	Ley cabeza Au (g/t)	Ley cabeza Ag (g/t)	Ley cola Au (g/t)	Ley cola Ag (g/t)	Extracción Au (%)	Extracción Ag (%)
А	1000	10,35	561	4,53	511	56,20	8,90
В	3000	10,50	583	2,51	425	76,11	27,10

Tabla 1. Resultados de las pruebas de lixiviación en frascos agitados.

Los ensayos metalúrgicos reportaron que la muestra estudiada responde favorablemente al proceso de cianuración para la recuperación de oro, alcanzándose una extracción máxima del 76,11% (ensayo B). En este trabajo, se comprobó experimentalmente que al incrementar la concentración de cianuro a 3000 mg/l para la misma relación sólido/líquido (50 g de mineral/150 g de H<sub>2</sub>O), mayor fue la recuperación de oro y plata. En consecuencia, existió una proporcionalidad entre la recuperación de estos metales y la concentración de cianuro utilizada en el ensayo. Estos resultados son similares a los obtenidos en un estudio de cianuración por agitación realizado en relaves de oro y plata pertenecientes al complejo minero Ponce Enríquez, Ecuador, donde al incrementar la concentración de cianuro, el porcentaje de recuperación de oro aumenta significativamente [13].

Las altas recuperaciones de oro obtenidas podrían atribuirse por un lado a la predominancia de partículas finas, reconocidas en la caracterización granulométrica, donde aproximadamente el

60% del material presentó un tamaño inferior a 100 micrones (malla 170) y cerca del 30% fue clasificado como pasante 74 micrones (malla 200) [12]. Algunos trabajos de investigación han demostrado que la recuperación de minerales es favorable en sistemas agitados de lixiviación cuando presentan partículas de tamaño inferior a 150 micrones [14]. En este estudio, cerca del 70% de las partículas (m/m) de la muestra presentaron un tamaño inferior a 150 micrones, por lo que esta característica del material podría haber facilitado la disolución del oro desde el mineral [12]. Asimismo, el grado de oxidación que evidenció la muestra podría haber contribuido favorablemente al proceso. Los sulfatos de hierro hidratados reconocidos en diferentes análisis de caracterización física y química revelan que la matriz de sulfuros sufrió alteraciones que derivaron en la formación de minerales secundarios, tales como jarosita y plumbojarosita [12]. En definitiva, el grado de oxidación encontrado en la matriz pudo facilitar la recuperación de oro por cianuración.

No obstante, también se reconoció la presencia de sulfuros primarios como pirita y esfalerita que podrían haber causado cierta resistencia al proceso de lixiviación para la recuperación de los metales de interés [12]. Frecuentemente, ciertos minerales sometidos al proceso de cianuración muestran "carácter refractario"; esto es, una cantidad significativa de oro y/o plata se encuentra íntimamente asociada con los sulfuros y/o arseniuros presentes en la mena, y al ser procesada mediante lixiviación directa las recuperaciones de los metales son bajas o muy bajas (valores inferiores al 50%) [15]. En referencia a nuestro caso de estudio, un trabajo publicado por Márquez Zavalía & Galliski concluye que el oro en el yacimiento de Mina La Estancia está presente principalmente como inclusiones en pirita con un tamaño promedio de 3-10 micrones [16]. Este hecho podría justificar en parte no haber alcanzado recuperaciones superiores al 90%, valores típicos que se logran con menas propicias para la cianuración en este tipo de sistemas [17].

Los valores de oro remanente que no pudieron ser recuperados fueron: 43,80% (ensayo A) y 23,90% (ensayo B). Estas pérdidas se atribuyeron en parte, al carácter refractario del oro; aunque también pudo haber provocado un efecto negativo la ocurrencia de grafito (0,37%) en la muestra. El grafito en los sistemas de cianuración de oro por agitación causa el efecto *pregrobbing*, donde parte del oro solubilizado es adsorbido por las sustancias carbonáceas presentes en la muestra; en consecuencia la extracción esperada del metal precioso disminuye muchas veces en forma considerable [17].

La baja recuperación de plata alcanzada (máxima 27,10%) es otro resultado que se destaca. Sin dudas este metal resultó muy refractario a la cianuración. El trabajo publicado por Márquez Zavalía & Galliski postula que la plata en este yacimiento se encuentra como inclusiones (<1 $\mu$ m) en galena [16]. La galena fue el sulfuro más abundante encontrado en el relave de esta mina. En consecuencia, la plata podría no haber estado físicamente disponible para ser solubilizada por el cianuro, y esta condición explicaría las bajas recuperaciones obtenidas de este metal.

Si bien en este trabajo no se incursionó en el estudio de las cinéticas de disolución de los metales, es conveniente mencionar que las altas concentraciones de Pb encontradas en la muestra (superiores a 10000 ppm) podrían haber retrasado la velocidad de disolución de los metales; más aún cuando el seguimiento de los ensayos de lixiviación se realizó sólo durante 48 horas [12]. Las elevadas concentraciones de plomo podrían haber favorecido la formación del Pb(CN)<sub>2</sub>, precipitado insoluble cuya formación suele recubrir la superficie de las partículas minerales y en consecuencia ralentizar o limitar el proceso de disolución de los metales [17].

La muestra estudiada mostró un pH inicial de 1,9 lo cual requirió un alto consumo de cal (110 kg/t) para ajustar la pulpa a las condiciones de cianuración (pH de la prueba 11,5). En referencia al valor de pH inicial, la presencia de jarosita y otros minerales secundarios; indicaría que el sistema alcanzó estas condiciones de acidez como consecuencia de la oxidación de los sulfuros
presentes en el relave. La pirita, cuya presencia fue reportada como mineral abundante de este yacimiento al haber sido expuesta durante mucho tiempo a condiciones ambientales (oxígeno, agua y microorganismos) seguramente se oxidó y como consecuencia se obtuvieron: bajos valores de pH (pH < 3), movilización de metales desde minerales primarios y altas concentraciones de sulfatos; estos dos últimos hechos podrían explicar el origen de minerales secundarios; como la jarosita, hallados en la muestra de estudio [1,10]. Además, el bajo contenido de carbonatos en la muestra (6,18%) evidencia la escasa capacidad de neutralización que tuvieron estos minerales para amortiguar la acidez generada por los sulfuros presentes en este sistema.

### CONCLUSIONES

El análisis de los resultados demuestra que al incrementar la concentración de cianuro en las lixiviaciones las recuperaciones de oro y plata fueron mayores.

La recuperación de oro obtenida fue superior al 76% para el ensayo B. La predominancia de partículas finas y el grado de oxidación de la muestra probablemente facilitaron la recuperación del metal. No obstante, el oro remanente que no puedo ser recuperado podría haber estado encapsulado en pirita (carácter refractario); o bien, haber sido solubilizado y luego atrapado por el grafito presente en la muestra (efecto *preg-robbing*).

La recuperación máxima obtenida de plata fue cercana al 27%. Este mineral resultó refractario al proceso de cianuración; posiblemente se encontró como inclusión en galena.

Si bien en este trabajo no se estudiaron las cinéticas de disolución de los metales, las altas concentraciones de Pb (>10000 ppm) podrían haber favorecido la precipitación del Pb(CN)<sub>2</sub>, sobre la superficie de las partículas de mineral, dicho compuesto podría haber ralentizado o limitado las velocidades de disolución de los metales.

El alto consumo de cal necesario para ajustar el pH de la pulpa a las condiciones de cianuración se atribuye al grado de oxidación de los sulfuros y al bajo tenor de carbonatos contenido en la muestra que no logró amortiguar la acidez generada en el sistema.

Este relave podría ser promisorio para aplicar algún tipo de pre-tratamiento que permita incrementar la recuperación de oro y plata durante la cianuración.

# REFERENCIAS

- 1. C. Falagán, B. Grail & D. Johnson. "New approaches for extracting and recovering metals from mine tailings". Mineral Engineering, 106, 71-78, 2017.
- 2. E. Ceniceros-Gómez, K.Y. Macías-Macías, J.E. de la Cruz-Moreno, M.E. Gutiérrez-Ruiz & L.G. Martínez-Jardines. "Characterization of mining tailings in México for the possible recovery of strategic elements". Journal of South American Earth Sciences, 88, 72-79, 2018.
- 3. W. Wang & C. Yang. "Comprehensive utilization and resources of gold mining tailings". Key Engineering Materials, 480, 1438-1441, 2011.
- 4. J. Dodson, A. Hunt, H. Parker, Y. Yang and J. Clark. "Elemental sustainability: Towards the total recovery of scarce metals". Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 51, 69-78, 2012.
- 5. E.E.M. Tripodi, J.A.G. Rueda, C.A. Céspedes, J.D. Vega & C.C. Gómez. "Characterization and geostatistical modelling of contaminants and added value metals from an abandoned Cu–Au tailing dam in Taltal (Chile)". Journal of South American Earth Sciences, 93, 183-202, 2019.
- 6. C. Tunsu, Y. Menard, D. Ø. Eriksen, C. Ekberg & M. Petranikova. "Recovery of critical materials from mine tailings: A comparative study of the solvent extraction of rare earths

using acidic, solvating and mixed extractant systems". Journal of cleaner production, 218, 425-437, 2019.

- 7. B. Han, B. Altansukh, K. Haga, Z. Stevanović, R. Jonović, L. Avramović & A. Shibayama. "Development of copper recovery process from flotation tailings by a combined method of high-pressure leaching-solvent extraction". Journal of hazardous materials, 352, 192-203, 2018.
- 8. H. Li, A. Ma, C. Srinivasakannan, L. Zhang, S. Li & S. Yin. "Investigation on the recovery of gold and silver from cyanide tailings using chlorination roasting process". Journal of Alloys and Compounds, 763, 241-249, 2018.
- 9. M. Rack, A. Nillni, D. Campo, M. Diana, M. Valenzuela & L. Ferro. "Presencia de metales pesados en un suelo aledaño a una escombrera polimetálica en mina la ferrocarrilera, Lago Fontana. Chubut, Argentina. Ingeniería Sanitaria y Ambiental, 131, 81-85, 2017.
- A. Kirschbaum, J. Murray, M. Arnosio, R. Tonda & L. Cacciabue. "Pasivos ambientales mineros en el noroeste de Argentina: aspectos mineralógicos, geoquímicos y consecuencias ambientales". Revista mexicana de ciencias geológicas, 29(1), 248-264, 2012.
- P. Yaciuk, K. Lecomte, F. Colombo & C. Echegoyen. "Caracterización y evolución geoquímica de un río de montaña asociado a explotación minera: arroyo Capillitas". En: V Reunión Argentina de Geoquímica de la Superficie (RAGSU). La Plata, Argentina, 106-109, 2019.
- C. Kanneman, M. Gallard Esquivel, E. Perino, J. González & N. Marchevsky. "Caracterización preliminar de desechos mineros de mina La Estancia, Provincia de San Luis". En: XIV Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales. Catamarca, Argentina, 103-112, 2018.
- M. Carballo, L. Gonzaga Santos Sobral, J. Guerrero Barreto, V. Ramos Cobos & J. Montalbán Toala. "Cianuración por agitación para la disolución de oro de Las menas de Ponce Enríquez (Provincia del Azuay - Ecuador)". En: XXI ENTMME. Natal, Brasil, 109-114, 2005.
- 14. S. Romero & L. Flores. "La influencia de la velocidad de agitación en la lixiviación dinámica de minerales alterados". Revista del Instituto de Investigaciones de la Facultad de Ingeniería Geológica, Minera, Metalúrgica y Geográfica, 12(24), 133-140, 2010.
- V. Bazán, R. Lara & E. Brandaleze. "Characterization of gold refractory minerals". En: XIV Jornadas Argentina de Tratamiento de Minerales. Catamarca, Argentina, 121-131, 2018.
- 16. M.F.M. Zavalía & M.A. Galliski. "Mineralogía y paragénesis de La Estancia, un depósito epitermal de la Sierra de San Luis". Información Tecnológica, 39, 39-47, 1994.
- 17. E.M. Domic Mihovilovic. "Hidrometalurgia: fundamentos, procesos y aplicaciones". ISBN 9562910830, 9789562910830, 947 pag, 2001.

# APLICACIÓN DE SOLUCIONES DE IODO-IODURO AL PROCESAMIENTO DE MINERALES AURÍFEROS CARBONOSOS APPLICATION OF IODINE-IODIDE SOLUTIONS TO THE CARBONACEOUS AURIFEROUS MINERALS PROCESSING

Meissl, R.J.<sup>1</sup>; Quinzano, V.A.<sup>1</sup>; Caroprese, M.E.<sup>1</sup>; Bracco, L<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones Mineras, Facultad de Ingeniería de la U.N.S.J., Av. Del Lib. Gral. San Martín 1109 Oeste, 5400, San Juan, Argentina. rmeissl@unsj.edu.ar

### RESUMEN

Se realizó la caracterización química-mineralógica de una muestra de mineral aurífero de la zona de Gualcamayo, Provincia de San Juan. El análisis químico fue: 2,10 g t<sup>-1</sup> Au, 3,80 g t<sup>-1</sup> Ag, 6,3% C orgánico y 3,9% S. Se confirmó por difractometría de rayos X la presencia de grafito.

Se efectuaron ensayos de lixiviación por agitación con soluciones de 1 g t<sup>-1</sup> NaCN y de diferentes contenidos iniciales de oro, para determinar el preg-robbing potencial (PRP); el cual resultó 65,2%. Las extracciones de oro inferida y verdadera resultaron 0%.

Se ejecutaron ensayos de carbón en lixiviación (CIL) con soluciones de 1 g  $l^{-1}$  NaCN y con contenido de carbón activado de 20 g  $l^{-1}$ . Se obtuvo una extracción de oro de 69,9%.

Se realizaron pruebas de lixiviación por agitación en frascos (BRT) con diferentes concentraciones iniciales de iodo e ioduro. Se encontró que a medida que aumentan estas concentraciones, se reduce el preg-robbing. Esto podría atribuirse a que la adsorción del iodo y/o del tri-yoduro en la materia carbonosa del mineral se hace más preponderante que la adsorción del complejo iodurado conforme aumentan sus concentraciones de iodo-ioduro.

Palabras Clave: oro, preg-robbing, carbonoso, iodo-ioduro.

#### ABSTRACT

The chemical-mineralogical characterization of a gold-bearing mineral sample from the Gualcamayo area, Province of San Juan was carried out. The chemical assay was:  $2.10 \text{ g t}^{-1}$  Au,  $3.80 \text{ g t}^{-1}$  Ag, 6.3% organic C and 3.9% S. The presence of graphite was confirmed by X-ray diffractometry.

Agitation leaching tests were carried out with solutions of 1 g t<sup>-1</sup> NaCN and different initial gold contents, to determine the potential preg-robbing (PRP); which was 65.2%. Inferred and true gold extractions were 0%

Carbon in leach (CIL) tests were run with solutions of 1 g  $l^{-1}$  NaCN and 20 g  $l^{-1}$  activated carbon. Gold extraction was 69.9%.

Bottle roll tests (BRT) were performed with different initial iodine and iodide concentrations. It was found that as these concentrations increase, preg-robbing is reduced. This could be attributed to the fact that the adsorption of the iodine and/or the triiodide in the carbonaceous matter of the mineral becomes more preponderant than the adsorption of the iodine complex as its iodine-iodide concentrations increase.

Keywords: gold, preg-robbing, carbonaceous, iodide-iodine.

# INTRODUCCIÓN

Existen un grupo de minerales auríferos denominados refractarios, cuya cianuración resulta en extracciones de oro menores a 80%. Una de las causas de refractariedad, 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 de este metal por algunos componentes de la mena desde la solución de lixiviación. Aunque varios minerales pueden actuar como adsorbentes, el término fue atribuido principalmente a la presencia de la materia carbonosa [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 tratarse a nivel industrial en los modernos circuitos de carbón en lixiviación (CIL), cuando la actividad del carbón activado es mayor que la del constituyente mineralógico responsable de la adsorción del oro [4]. En estos circuitos ocurre simultáneamente la cianuración y la adsorción del oro en el carbón activado.

Por otro lado, el cianuro es un reactivo de elevada toxicidad y su empleo es fuertemente cuestionado desde el punto de vista ambiental. Los reactivos alternativos son agentes no cianurados, que pueden emplearse para lixiviar oro y son menos impactantes para el medio ambiente. El tiosulfato de amonio, por ejemplo, ha resultado eficaz en el tratamiento de minerales auríferos carbonosos. Las soluciones de iodo-ioduro, presentan una toxicidad inferior a la del cianuro y 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 soluciones de iodo-ioduro.

#### PARTE EXPERIMENTAL

La muestra se secó, se trituró y se molió 100% -200# Ty. Luego se cuarteó en porciones para caracterización, ensayos de preg-robbing potencial (PRP), de carbón en lixiviación (CIL) y lixiviación por agitación en frascos (BRT) con soluciones de iodo-ioduro.

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

Los ensayos de PRP, se efectuaron por agitación con soluciones de 1 g l<sup>-1</sup> NaCN y de diferentes contenidos iniciales de oro. Cada ensayo se realizó con 50 g de mineral molido durante 24 horas y con una relación sólido/liquido de 1/3. 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) se calculó como [2, 3]:

$$PRP(\%) = 100 (1 - m) \tag{1}$$

La extracción inferida (Einf), que es la recuperación de oro que se obtendría sin preg-robbing, se determinó empleando la ecuación [2, 3]:

$$Einf(\%) = 100(\frac{c/m}{c})$$
 (2)

dónde: c = ley de oro recuperable con preg-robbing (g/t) y C = ley de oro de cabeza (g/t).La extracción verdadera (E) se obtuvo como [6]:

$$E(\%) = 100(\frac{c}{c})$$
 (3)

Los tests CIL se realizaron con 1 kg de mineral agitado con 3 l de solución lixiviante de 1 g  $l^{-1}$  NaCN y 25 g  $l^{-1}$  de C activado, durante 24 horas. Concluido el ensayo se determinó la concentración de oro en los sólidos (cabeza, cola y carbón) y en la solución.

Los ensayos de lixiviación por agitación en frascos se efectuaron con una relación sólido/líquido de 1/3, durante 24 horas. Concluido el ensayo se determinó el contenido de oro en los sólidos (cabeza y cola) y la concentración de oro en la solución. Se emplearon soluciones de iodo-ioduro de diferentes concentraciones iniciales.

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

#### **RESULTADOS**

#### Caracterización

El análisis químico de la cabeza se muestra en la Tabla 1. En la Figura 1 se presenta el difractograma de la muestra.

Muestra	Ley Oro (g/t)	Ley Plata (g/t)	Ley C. Orgánico (%)	Ley Azufre (%)
Cabeza	2,10	3.80	6,3	3,9

Tabla 1. Análisis químico de la muestra de cabeza.



Figura 1. Difractograma de la muestra.

Se determinó por DRX la presencia de Cuarzo (SiO<sub>2</sub>), Berlinita (AlPO<sub>4</sub>), Grafito (C), Birnesita ((Na)<sub>0.5</sub>(Mn)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> $\cdot$ 1.5H<sub>2</sub>O), Calcita (CaCO<sub>3</sub>), Pirita (FeS<sub>2</sub>) y Illita (K<sub>0.65</sub>Al<sub>2.0</sub>[Al<sub>0.65</sub>Si<sub>3.35</sub>O<sub>10</sub>](OH)<sub>2</sub>).

#### **Preg-robbing potencial**

En la Figura 2, se presenta la concentración final de oro verdadera y esperada en función de la concentración inicial de oro en solución, para la muestra ensayada.



Figura 2. Concentración final de oro verdadera y esperada en función de la concentración inicial de oro en solución.

El preg-robbing potencial (ecuación 1) y las extracciones inferida y verdadera (ecuación 2 y 3), resultan:

$$PRP(\%) = 100 (1 - 0.3477) = 65.2$$
$$Einf(\%) = 100(\frac{0 / 0.3477}{2.10}) = 0$$
$$E(\%) = 100(\frac{0}{2.10}) = 0$$

#### Carbón en lixiviación

En la Tabla 2, se presentan los resultados del ensayo CIL.

#### Lixiviación con soluciones de iodo-ioduro

Los resultados de la ioduración se presentan en la Tabla 3, para diferentes concentraciones iniciales de iodo y ioduro en la solución lixiviante.

Producto	Peso (g)	Ley Oro (g/t)	Ley Plata (g/t)	Distribución Oro (%)	Distribución Plata (%)
Residuo	1000	0,60	2,41	30,1	66,1
Solución Rica	3000	0,00	0,01	0,0	0,8
C. Activado	75	18,55	16,10	69,9	33,1
Cabeza Calculada		1,99	3,65	100,0	100,0

Tabla 2. Resultados del CIL.

Tabla 3. Resultados de la lixiviación con	soluciones de iodo-ioduro.
---	----------------------------

Concentración	Concentración	Extracción	Extracción Plata	Consumo Lodo Flomental
	(M)	(%)		(kg/t)
1x10 <sup>-3</sup>	5x10 <sup>-3</sup>	11,1	1,2	1,5
5x10 <sup>-3</sup>	2,5 x10 <sup>-3</sup>	19,7	1,2	1,7
1x10 <sup>-2</sup>	5x10 <sup>-2</sup>	23,8	1,5	3,1
7,5x10 <sup>-2</sup>	3,810-1	41,2	1,7	5,2

# DISCUSIÓN

La muestra presentó un preg-robbing potencial de 65,2% (ecuación 1) y las extracciones inferida y verdadera (ecuación 2 y 3) fueron 0%, es decir los componentes carbonosos de la muestra adsorben todo el oro lixiviado. Esto es coincidente con el elevado contenido de C orgánico de la muestra (Tabla 1) y es probable que el principal responsable del preg-robbing sea el carbón grafítico (Figura 1).

La extracción de oro en el CIL resultó 69,9% y la de plata 33,1% (Tabla 2). Las leyes de las cabezas calculadas, resultaron similares a las leyes de cabeza analizadas (Tabla 1).

El preg-robbing de la muestra se puede cuantificar como la diferencia entre la extracción de oro obtenida en el CIL y la obtenida en un ensayo de lixiviación por agitación sin carbón activado. Esta última fue 0% (extracción verdadera). Por lo tanto, el preg-robbing de la muestra resulta 69,9%, que es cercano al PRP.

En la ioduración el tri-yoduro es el agente oxidante y el ioduro el complejante. La lixiviación ocurre como:

$$2Au^{o} + 3I_{3}^{-} \leftrightarrow 2AuI_{4}^{-} \tag{4}$$

$$2Au^{o} + I^{-} + I^{-}_{3} \leftrightarrow 2AuI^{-}_{2} \tag{5}$$

El iodo es un sólido poco soluble en soluciones acuosas, pero se disuelve fácilmente en soluciones de ioduro para generar el tri-yoduro, según:

$$I_2 + I^- \leftrightarrow I_3^-, \ pK = 698,7$$
 (6)

Para que la mayor parte del iodo agregado se convierta en tri-yoduro y la disolución del oro sea efectiva, la relación molar ioduro/iodo debe ser mayor a 4 [7]. Por esto se empleó una relación molar inicial ioduro/iodo de 5 (Tabla 3).

Se observó que al incrementar la concentración inicial de iodo-ioduro, aumentó la extracción de oro (Tabla 3). Esto podría atribuirse a que el  $I_3^-$  y el  $I_2$ , a concentraciones elevadas, también se adsorben en la materia carbonosa, compitiendo con los complejos iodurados de oro por los sitios de adsorción, lo cual podría disminuir el preg-robbing. Esto fue observado por otros

investigadores cuando estudiaron la adsorción del oro sobre carbón activado desde soluciones de ioduración [8].

Las extracciones de plata obtenidas en todos los casos fueron bajas, alcanzando el máximo valor de 1,7% para la mayor concentración de iodo-ioduro en la solución lixiviante. Esto es coincidente con la baja solubilidad de los compuestos que forma la plata con el iodo [9]. Los consumos de iodo se incrementaron al aumentar las concentraciones de  $I_2$  e  $I^-$  en la solución lixiviante.

## CONCLUSIONES

La caracterización química-mineralógica de la muestra mostró un elevado contenido de C orgánico (6,3%) y la presencia de carbón grafítico.

El PRP de la muestra resultó 65,2% y la extracción verdadera de oro 0%, es decir que todo el oro lixiviado fue adsorbido por los componentes carbonosos del mineral. Esto podría deberse a la presencia del grafito.

En la lixiviación de oro con soluciones de iodo-ioduro, se observó que al aumentar la concentración de iodo-ioduro en la solución lixiviante, se reduce el preg-robbing. Por ejemplo, para soluciones  $1 \times 10^{-3}$ M I<sub>2</sub> /  $0.5 \times 10^{-2}$ M I<sup>-</sup> y  $7.5 \times 10^{-2}$ M I<sub>2</sub> /  $3.8 \times 10^{-1}$ M I<sup>-</sup>, las extracciones resultaron 11,1% y 41,2%, respectivamente.

Los resultados de la ioduración demostraron que es posible reducir el "preg-robbing", elevando las concentraciones de iodo y ioduro en la solución lixiviante, pero esto produce un aumento en el consumo de estos reactivos.

### AGRADECIMIENTOS

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

#### REFERENCIAS

- 1. 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. D. Menne. Assaying cyanide extractable gold within an hour, and addressing effects of preg- and assay-robbing. Extractive Metallurgy of Gold and Base Metals", En: Proceedings AusIMM 92. West Adelaide (Australia), 1992.
- 5. M. Gökelma, A. Birich, S. Stopic, B. Friedrich. A review on alternative gold recovery reagents to cyanide. Journal of Materials Science and Chemical Engineering, 4, 8-17, 2016.
- 6. R.J. Meissl, V.A. Quinzano, H.A. Garcia, E.M. Barrera. Determinación de preg-robbing en muestras auríferas del Noroeste de la Provincia de San Juan, Argentina. Rev. LatinAm. Metal. Mat., S4, 42-46, 2012.
- 7. A. Davis, T. Tran. Gold dissolution in iodide electrolytes. Hydrometallurgy, 26 (2), 163-177, 1991.
- 8. B. Altansukh, K. Haga, N. Ariunbolor, S. Kawamura, A. Shibayama. Leaching and adsorption of gold from waste printed circuit boards using iodine-iodide solution and activated carbon. Engineering Journal, 20 (4), 29-40, 2016.
- 9. T.N. Angelidis, K.A. Kydros. Selective gold dissolution from a roasted auriferous pyrite-arsenopyrite concentrate. Hydrometallurgy, 37, 75-88, 1995.

# RECUPERACIÓN DE MAGNESIO Y BORO DE SALMUERAS DE LA PUNA MAGNESIUM AND BORO RECOVERY FROM PUNA BRINES

Orce Schwarz, A.<sup>1,2,3</sup>; Valdez, S.<sup>1,2,3</sup>; Kwok, L.<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>INIQUI (CONICET), Av. Bolivia 5150, Argentina

<sup>2</sup>Universidad Nacional de Salta, Av. Bolivia 5150, Argentina

<sup>3</sup>Consejo de Investigación de la Universidad Nacional de Salta, Ac. Bolivia 5150, Argentina agustina.orce@gmail.com; skvaldez@gmail.com; khidalgo@unsa.edu.ar.

#### RESUMEN

Las salmueras ricas en litio de la Puna argentina deben someterse a diferentes etapas de concentración y purificación antes de obtener las sales comerciales de litio. En particular debe eliminarse el magnesio ya que, de no hacerlo, precipitará junto con los productos finales. La eliminación de magnesio se realiza, por lo general, por precipitación química con cal. Durante este proceso pueden precipitar otros iones tales como boro y sulfato. El boro se elimina en una etapa específica mediante resinas de intercambio o extracción líquido-líquido por lo que eliminar este ión en etapas anteriores supone una reducción en el costo de estas operaciones. Cada empresa establece criterios de operación de acuerdo a la composición inicial de la salmuera. En este trabajo se determinó un criterio de operación basado en los resultados de ensayos de eliminación de magnesio y boro empleando dos salmueras de la Puna argentina. Estas salmueras presentan composiciones iniciales muy diferentes y por ende, su comportamiento durante los procesos de concentración difiere considerablemente. El criterio de procesamiento se basa en obtener la mayor eliminación tanto de magnesio como de boro y teniendo en cuenta un parámetro fácilmente medible como lo es el pH. Se estableció que en un rango de pH entre 9-11 se obtienen las mayores recuperaciones de ambos iones siendo estas  $\approx 100$  % para magnesio y mayores al 60% para boro. Se determinó también la conveniencia de trabajar con salmueras concentradas. Establecer un criterio único de operación facilita la sistematización del beneficio de salmueras.

Palabras Clave: salmueras, purificación, magnesio, boro.

#### ABSTRACT

Brines with lithium content must be concentrated and purified before obtaining lithium salts. In particular, magnesium must be eliminated. If it is not, this ion precipitates along with the lithium salts. In general, magnesium is eliminated by chemical precipitation with lime; in this process other ions such as boron and sulfate can also precipitate. There are specific boron elimination processes like ion exchange or liquid-liquid extraction that can be used; in consequence, eliminating boron by chemical precipitation reduces the operation costs of these specific stages. Each company establishes the operation's criteria based on initial brine composition. In this work the operation criteria was determined based on the results of magnesium and boron elimination from two different brines obtained from the Argentina Puna region. These two brines had very different initial compositions; therefore, their behavior during chemical precipitation considerably differs. Process criteria is based on achieving the maximum magnesium and boron elimination, monitoring an easy to observe parameter, which is the brine's pH value. Almost 100% of magnesium and between 40 and 60% of boron is eliminated at pH values between 9-11. It was also determined that there are several advantages working

with concentrated brines. Establishing a single operation criteria facilitates the brines treatment systematization.

Keywords: brines, purification, magnesium, boron

#### INTRODUCCIÓN

La recuperación de magnesio de salmueras es clave para obtener productos refinados de litio según especificaciones comerciales. Por otro lado, la eliminación de boro es una de las últimas etapas de purificación previa a la obtención de carbonato o fosfato de litio. El método más empleado para recuperar magnesio es la precipitación química [1, 2, 3, 4]. Por otro lado, el boro puede recuperarse de soluciones empleando métodos como adsorción sobre hidróxidos metálicos [5, 6, 7], precipitación química sugerida para concentraciones entre 0,5-3 g B/L [8], intercambio iónico y extracción con solventes [9, 10, 11, 12] entre otros. Huang [13] predijo las formas en que pueden separarse selectivamente magnesio y calcio de salmueras empleando cal (CaO). Concluyó que el Mg<sup>2+</sup>precipita, como Mg(OH)<sub>2</sub>, a valores de pH>8,6 y que pueden formarse boratos insolubles a valores de pH>11,5. Chairul et al. [14] y Woong-An et al. [2] trabajaron con salmueras naturales y efluentes industriales empleando Ca(OH)2 o CaO para precipitar boro y determinaron que a valores de pH > 12 el boro precipita como un borato de calcio. También determinaron que se obtienen cantidades significativas de Mg(OH)<sub>2</sub> a pH<8 [2]. Recuperar cantidades significativas de boro durante el proceso de precipitación de Mg(OH)<sub>2</sub> contribuiría a reducir los costos de las operaciones específicas de remoción de boro. Se trabajó con dos salmueras provenientes de salares de la Puna argentina con composiciones muy diferentes. Se estableció un criterio de procesamiento en función del pH e independiente de la composición de las salmueras, contribuyendo a la sistematización del procesamiento de este tipo de soluciones.

#### **MATERIALES Y METODOS**

En los ensayos se emplearon salmueras naturales provenientes de los salares de Diablillos (Salmuera I) y Pozuelos (Salmuera I), la composición de las mismas se muestra en la Tabla 1.

	Composición de las salmueras en g/100g sol.								ρ	
	$Li^+$	Na <sup>+</sup>	$\mathbf{K}^{+}$	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl-	<b>SO</b> 4 <sup>2-</sup>	<b>B4O</b> 7 <sup>2-</sup>	HCO3 <sup>-</sup>	g/cm <sup>3</sup>
Salmuera I	0,07	6,353	0,657	0,164	0,062	10,589	0,673	0,188	N/D	1,13
Salmuera II	0,095	9,005	0,573	0,267	0,230	16,094	0,202	2,450	0,459	1,21

Tabla 1. Composición de las salmueras naturales.

N/D: No determinado.

La Salmuera I no se encuentra naturalmente saturada en NaCl como es el caso de la mayoría de las salmueras de la Puna argentina. Durante su concentración por evaporación se satura tanto en NaCl como en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.2 H<sub>2</sub>O, esto ocurre al evaporar el 30% del agua presente en la salmuera. Por otro lado, la Salmuera II se encuentra saturada en NaCl y durante su concentración sólo precipita esta sal. En todos los casos se agregó agente precipitante de manera de eliminar el magnesio presente en las salmueras. Como agentes precipitantes se emplearon  $Ca(OH)_2$  (calidad analítica marca Merck) y CaO con 90% de reactividad proveniente de la provincia de San Juan.

Para los ensayos se emplearon diferentes alícuotas de las salmueras y se trabajó a 20°C ( $\pm$ 2°C) y a presión atmosférica. Se midió el pH de las salmueras antes y después de los ensayos de precipitación. Luego de agregar el agente precipitante las salmueras se agitaron durante 15

minutos a 140 r.p.m empleando un agitador magnético. Transcurrido ese tiempo las soluciones se dejaron reposar durante 24 horas. El sólido obtenido se separó por filtración al vacío y se tomaron muestras de la solución sobrenadante para su análisis químico. Los sólidos se secaron en estufa a 40°C hasta peso constante. En todas las soluciones filtradas se analizó el contenido de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>por volumetría basada en la reacción del ácido bórico con manitol y titulando el ácido manitobórico producido con NaOH. Los cationes se determinaron por espectrofotometría de absorción atómica (Shimadzu AA6051F). La composición de la fase sólida en equilibrio se determinó mediante análisis químico, balance de masa y DRX.

En los ensayos en los que se empleó CaO, ésta se apagó agua destilada, se empleó la menor cantidad de agua posible de manera de obtener una pasta. Esta pasta fue así agregada a la salmuera. Las cantidades de cal empleada se calcularon de acuerdo a la ec. 1 como:

$$g CaO = C_{Mg} \frac{1}{\rho} \frac{PM_{CaO}}{PM_{Mg}} \frac{1}{Re} m_{salm}$$
(1)

Donde:  $C_{Mg}$ : concentración de magnesio en la salmuera o solución expresada en g/100mL,  $\rho$  es la densidad de la salmuera expresada en g/mL,  $PM_{CaO}$  y  $PM_{Mg}$  son los pesos moleculares del óxido de calcio y del magnesio respectivamente, Re es la reactividad de la cal y m la masa de salmuera empleada.

#### **RESULTADOS Y DISCUSION Recuperación de magnesio**

Se ensayó la recuperación de magnesio empleando las Salmueras I y II previamente concentradas. En la Figura 1 se puede observar la cantidad de magnesio recuperada de las soluciones frente al pH. Cuando el pH de la salmuera es igual o mayor a 10 se recupera prácticamente la totalidad del magnesio. Esto es así, independientemente de la concentración inicial de este ión y de la de los demás presentesen la salmuera. La Figura 1 indicaría que a valores de pH<10 la cantidad de magnesio recuperada depende de la composición inicial de la salmuera en su conjunto y no exclusivamente de la concentración de Mg<sup>2+</sup>.



Figura 1. Porciento de Mg<sup>2+</sup> recuperado vs. pH.

#### Recuperación de boro

Se trabajó primero con la Salmuera I sin concentrar para estudiar si el NaCl influye sobre la recuperación de magnesio. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

	Salmuera I, natural sin concentrar									
Ensavo	Agente	pН	$Mg^{2+}$ inic/ $Ca^{2+}$ agr.	Binic/Ca <sup>2+</sup> agr.	pН	Recuperación				
Linsayo	precipitante	inicial	molar	molar	final	%				
1	Ca(OH) <sub>2</sub>	7,3	0,91	1,49	9,58	26,01				
2	CaO	7,3	0,91	1,49	9,58	23,27				

Tabla 2. Salmuera I: Composición, valores de pH y recuperación de boro de la Salmuera I sin concentrar.

Las recuperaciones de boro empleando Ca(OH)<sub>2</sub> o CaO son comparables. Considerando que se mantuvo la relación  $B_{inic}/Ca^{2+}_{agr.}$ , es de esperar que el uso de cal requiera que se agregue un exceso ya que durante el proceso de hidratación la reacción no es necesariamente completa. El hecho de que la relación molar  $Mg^{2+}_{inic}/Ca^{2+}_{agr.} < 1$  indica que el agente precipitante debe agregarse en cantidades iguales o mayores a la estequiométrica para alcanzar o superar el valor de pH=10.El sólido obtenido de la precipitación con cal fue analizado mediante difracción de Rayos X (DRX) (Figura 2). En la muestra se identifican: Halita (NaCl), Calcita (CaCO<sub>3</sub>), Silvita (KCl), Yeso CaSO<sub>4</sub>. 2H<sub>2</sub>O y Brucita (Mg(OH)<sub>2</sub>). Dado que no se observa la presencia de un borato se concluye que el boro eliminado de la salmuera se debe exclusivamente a que éste se adsorbe en el hidróxido de magnesio.



Figura 2.Difractograma de la muestra obtenida en el ensayo de precipitación de boro con cal (CaO).

En los ensayos posteriores se trabajó con las salmueras previamente concentradas por evaporación e Ca(OH)<sub>2</sub>. Los resultados se muestran en las Tablas 3 y 4 respectivamente.

	Salmuera I								
Encovo	Mg <sup>2+</sup> inic/Ca <sup>2+</sup> agr.	$B_{inic}/Ca^{2+}agr.$	рН	pН	Recuperación				
Elisayu	molar	molar	inicial	final	%				
1	2,98	3,38	7,30	9,15	42				
2	1,36	1,54	7,30	9,47	73				
3	0,37	0,42	7,30	11,46	19				
4	0,33	0,38	7,30	11,55	32				

Tabla 3. Salmuera I: Composición, valores de pH y recuperación de boro de la Salmuera I concentrada

Se entiende que a mayor cantidad de magnesio precipitado mayor será la cantidad adsorbida de boro sobre el  $Mg(OH)_2$ . Sin embargo, la máxima recuperación de boro se obtiene para un valor de pH=9,5; alcanzados valores de pH>11 parecería que el agregado de calcio a la salmuera modifica el equilibrio del sistema de manera tal que la adsorción del boro disminuye. Dado que la Salmuera I se encuentra saturada en cloruro de sodio y yeso. A medida que la cantidad de agente precipitante aumenta, se desplazaría el equilibrio hacia la formación de yeso y éste interferiría en el proceso de adsorción de boro. El hecho de que la salmuera se encuentre saturada en cloruro de sodio y yeso en un rango de pH entre 7,30 a 9,47.

	Salmuera II									
Ensavo	Mg <sup>2+</sup> inic/Ca <sup>2+</sup> agr.	Binic/Ca <sup>2+</sup> agr.	pН	pН	Recuperación					
Ensayu	molar	molar	inicial	final	%					
1	7,46	2,5	6,3	8,22	39					
2	0,93	0,3	6,3	10,39	46					
3	0,56	0,2	6,3	11,3	60					

Tabla 4. Salmuera II: Composición, valores de pH y recuperación de boro de la Salmuera I concentrada

En estos ensayos se observa que cuando la salmuera se encuentra saturada únicamente en NaCl la cantidad de boro recuperada es proporcional a la cantidad de magnesio precipitada.

#### CONCLUSIONES

En las salmueras naturales estudiadas el pH no alcanza valores  $\geq 12$ , luego de agregar el agente precipitante; por lo tanto no se forman boratos de calcio. De los ensayos experimentales se observa que a valores de pH entre 8-9,5 se recupera una cantidad de boro entre el 39 al 73 % dependiendo si la salmuera se encuentra saturada en cloruro de sodio o en cloruro de sodio y yeso. Si la salmuera está únicamente saturada en cloruro de sodio, la recuperación de boro mejora a valores de pH>10, recuperándose entre 40-60% debido a que hay mayor cantidad de hidróxido de magnesio en donde el boro puede ser adsorbido. Si la salmuera se encuentra saturada en cloruro de sodio, la recuperación de boro mejora a valores de pH>10, recuperándose entre 40-60% debido a que hay mayor cantidad de hidróxido de magnesio en donde el boro puede ser adsorbido. Si la salmuera se encuentra saturada en cloruro de sodio y yeso, un aumento de pH a valores mayores a 10 hace que la recuperación de boro disminuya; en consecuencia el yeso interferiría en el proceso de adsorción. Independientemente de la salmuera a tratar, se propone trabajar de manera de eliminar en una primera etapa una cantidad considerable de boro lo cual se logra en un rango estrecho de pH entre 8-9,5. Una vez separado el sólido se ajusta el pH a un valor comprendido entre 10-10,5 de manera de asegurar la precipitación casi total del magnesio presente.

#### REFERENCIAS

- 1. A.H. Hamzaoui, A. M'nif, H. Hammi and R. Rokbani. "Contribution to the lithium recovery from brine". Desalination, 158(1-3), pp. 221-224. (2003).
- 2. J. Woong-An, D. Jun-Kang, K. Tran, M. Jun-Kim, T. Lim and T. Tran. "Recovery of lithium from Uyuni salar brine". Hydrometallurgy, 117 (11), pp. 64–70.(2012).
- 3. Khuyen Thi Tran, Kyu Sung Han, Su Jim Kim, Myong Jun Kim and Tam Tran. "Recovery of magnesium from Uyuni salar brine as hydrated magnesium carbonate". Hydrometallurgy, 160, pp.106–114. (2016).
- 4. H. Flores, S. Valdez y A. Orce. "Recuperación de Mg(OH)<sub>2</sub> de salmueras". Minería & Geología, 34, pp. 214-226. (2018).

- 5. M. De la Fuente M. and E. Muñoz Camacho. "Boron removal by means of adsorption with magnesium oxide". Separation and Purification Technology, 48, pp. 36-44. (2006).
- 6. M. Turek, P. Dydo, J. Trojanowska, and A. Campen. "Adsorption / Coprecipitation-reverse osmosis system for boron removal". Desalination, 205, pp.192-199. (2007).
- 7. T. Itakura, R. Sasai and H. Itoh. "Precipitation recovery of boron from wastewater by hydrothermal mineralization". WaterResearch, 39, pp. 2543-2548. (2005).
- 8. P. Remy, H. Muhr, E. Plasari and I. Ouerdiane. "Removal of boron from Wastewater by Precipitation of a Sparingly Soluble Salt". Environmental Progress, 24, (1), pp. 105-110. (2005).
- 9. A. Fortuny, M. Coll, C. Kedari and A. Sastre. "Effect of phase modifiers on boron removal by solvent extraction using 1,3diolic compounds". Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 89, pp.858-865. (2014).
- Jyothi Rajesh Kumar, Chul-Joo Kim, Ho-Sung Toon, Dong-Jun Kang and Jin-Young Lee. "Recovery of Boron and Separation of Lithium from Uyuni Salra Brine using 2,2,4-Trimethyl-1,3-Pentanediol (TPD)". Korean J. Met. Mater. 53, (8), pp. 578-583. (2015).
- Z. Ran, X. Yingming, S. Jianfeng, X. Lixin, K. Dingfeng, L. Xue-Mei and H. Tao. "Extraction of boron from salt lake brine using 2-ethylhexanol". Hydrometallurgy, 160, pp. 129-136. (2016).
- 12. Xiaowu Peng, Lijuan Li, Dong Shi, Licheng Zhang, Huifang Li, FengNie and Fugen Song. "Recovery of boric acid from salt lake brines by solvent extraction with 2-butyl-1-n-octanol". Hydrometallurgy, 177, pp. 161-167. (2018).
- 13. H. Huang 2008: Stabcal Software. University of Montana. Montana Tech, USA.
- 14. I. Chairul, K. Yu-Lin and J.C. Liu. "Treatment of boron-containing optoelectronic wastewater by precipitation process". Desalination, 280, pp. 146-15. (2011).

# ESTUDIO CINÉTICO DE LA TOSTACIÓN CON REDUCCIÓN CARBOTÉRMICA DEL MINERAL SULFURADO DE RENIO CARBOTHERMAL ROASTIONG REDUCTION OF A RENIO SULFIDE MINERAL

Orozco, I.<sup>1</sup>; Bazán, V.<sup>2</sup>; Brandaleze, E.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones Mineras. Universidad Nacional de San Juan. Av. Libertador General San Martin1109 (O). Capital, San Juan, CP: 5400, Argentina.

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

<sup>3</sup>Departamento de Metalurgia, Facultad de Ingeniería, Universidad Tecnológica Nacional de San Nicolás, Colón 332 (2900), Buenos Aires, B2900LWH, Argentina. iorozco@unsj.edu.ar

#### RESUMEN

El renio es un elemento muy escaso que se encuentra acompañando al molibdeno en la molibdenita. Debido a que existe limitada bibliografía en el estudio cinético del uso de tostación con reducción carbotérmica aplicado al mineral sulfurado de renio, en este trabajo se estudia el comportamiento cinético del proceso de tostación del renio. Durante el proceso de reducción carbotérmica se utiliza el CaO como agente captador de azufre y C como reductor. Por ello, se estudió la relación molar de CaO y C óptima con respecto al Re, requerida para acelerar la velocidad de reducción y controlar la emisión de S a la atmosfera. Con los datos obtenidos se encontró que existe una dependencia de varios factores, tales como la naturaleza del sulfuro metálico, la temperatura de reducción, las concentraciones molares, tiempos de tostación, etc. En base a los resultados obtenidos se determinaron las óptimas condiciones operaciones para la recuperación de Re.

Por otro lado, durante las reacciones de mezclas de MeS-CaO-C, suponiendo que la reacción de tostación ocurre uniformemente dentro de la mezcla, la velocidad global de reducción puede representarse por un modelo simplificado controlado por reacción química. Entonces los datos obtenidos experimentales son usados para la determinación de la ecuación cinética que gobierna la reducción carbotérmica del mineral sulfurado con altas concentraciones en molibdeno y bajas en renio con presencia de CaO y C. El análisis indica que la ecuación cinética es de primer orden y describe bien la reducción del sulfuro.

Los datos experimentales, analizados según la ecuación de primer orden muestran efectivamente una dependencia lineal en el rango de temperatura de  $300^{\circ}$ C a  $600^{\circ}$ C, el cual indicaría que la tostación del mineral sulfurado se realiza en forma lenta. A temperaturas mayores de  $400^{\circ}$ C la reducción del sulfuro es mayor y una segunda etapa puede ser asumida debido al efecto de la volatilización del renio.

Palabras Clave: renio, cinética, reducción carbotérmica, tostación.

#### ABSTRACT

The rhenium is a very scarce element that is found accompanying the molybdenum in the molybdenite. Since there is limited bibliography in the kinetic study of the use of roasting with carbothermic reduction applied to rhenium sulphide mineral, in this work the kinetic behaviour of the rhenium roasting process is studied. During the carbothermal reduction process, CaO is

used as a sulphur-collecting agent and C as a reducer. Therefore, the optimal molar ratio of CaO and C to Re required to accelerate the reduction rate and control S emission to the atmosphere was studied. The obtained data determined that there is a dependence of several factors, such as the nature of the metallic sulphur, the reduction temperature, the molar concentrations, roasting times, etc. Based on the results obtained, the optimal operating conditions for the recovery of Re were determined.

On the other hand, during reactions of MeS-CaO-C mixtures, assuming that the roasting reaction occurs uniformly within the mixture, the overall reduction rate can be represented by a simplified model controlled by chemical reaction. Then the data obtained experimentally are used for the determination of the kinetic equation governing the carbothermal reduction of the sulphide ore with high molybdenum and low rhenium concentrations in the presence of CaO and C. The analysis indicates that the kinetic equation is of first order and describes the reduction of sulphide well.

The experimental data, analysed according to the first order equation, effectively shows a linear dependence in the temperature range of  $300^{\circ}$ C to  $600^{\circ}$ C, which would indicate that roasting of the sulphide ore is slow. At temperatures above  $400^{\circ}$ C the reduction of sulphide is greater and a second stage can be assumed due to the effect of rhenium volatilisation. This behaviour is supported by a thorough thermodynamic analysis.

Keywords: rhenium, kinetics, carbothermal reduction, roasting

# INTRODUCCIÓN

La reducción carbotérmica es un método alternativo para el tratamiento de concentrados sulfurados, que evita la contaminación del aire con  $SO_2$ , siendo la reducción directa de los sulfuros con agentes reductores apropiados en presencia de un agente desulfurizador como CaO [1, 2]. Para saber si este desarrollo es factible debe analizarse las condiciones termodinámicas del proceso junto al análisis del mecanismo de reacción acompañado con la cinética de la reacción global, aplicada al sulfuro de renio (ReS<sub>2</sub>) [3].

En general, las reacciones de reducción directa de sulfuros con carbón no son enérgicamente favorables, es por ello, que la reducción directa de sulfuros cambia drásticamente cuando las reacciones ocurren en presencia de un agente desulfurizador como el CaO [4]. La ecuación general (1) que rige el proceso de reducción carbotérmica para el renio es:

$$\operatorname{ReS}_2 + C + 2\operatorname{CaO} + 4\operatorname{O}_{2(g)} \longrightarrow \operatorname{Re} + 2\operatorname{CaSO}_4 + \operatorname{CO}_{2(g)}$$
(1)

La transformación de las partículas de concentrados metálicos puede estar entre dos casos extremos, ellos son el modelo de núcleo sin reaccionar y el modelo homogéneo. En el caso de la tostación de sulfuros en general sólo es aplicable el caso del modelo de núcleo sin reaccionar [5]. Para este caso de partículas el modelo cinético en la fase controlante es mediante reacción química. Entonces es de vital importancia plantear y discutir un estudio cinético para el proceso de tostación con reducción carbotérmica para el sulfuro de renio.

# PARTE EXPERIMENTAL

Inicialmente se realizó caracterizaron por análisis químicos y mineralógicos a la muestra en estudio, siendo un concentrado sulfurado denominado  $M_3$ , proveniente de flotaciones diferenciales. La composición mineralógica se determinó mediante técnicas de difracción de rayos X, identificando fases cristalinas mayoritarias presentes. El equipo utilizado es un difractómetro Philips X Pert WP 1011. La composición química, se cuantificó mediante técnicas volumétricas con ataque de digestión ácida y posterior lectura con espectrofotometría

de absorción atómica, en el equipo Perkin Elmer PinAAcle 900T y técnicas espectroscópicas de ICP-OES en el equipo Perkin Elmer 7300 DV. La determinación de azufre total, se realizó mediante gravimétrica de precipitación para minerales sulfurados.

En función de los resultados obtenidos, de los análisis químicos y mineralógicos se programaron los siguientes ensayos de tostación con reducción carbotérmica: variaciones de temperatura, desde 300°C a 600°C; variación de tiempo de reacción: 10, 20, 30, 45, 60 hasta 180 min. También se trabajó con la variación de la razón molar del CaO con respecto al elemento Re (Re:CaO:C), igual a 1:0,5:1; 1:1:1; 1:2:1; 1:3:1 y para el C se trabajó con la siguientes relaciones molares igual a (Re:CaO:C): 1:2:0,5;1:2:1; 1:2:2; 1:2:3.

#### **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

La composición química de la muestra sin tostar  $(M_3)$  y tostada  $(T_3)$  por reducción carbotérmica se puede observar en la Tabla 1. El concentrado obtenido revela valores acordes a los esperados de su origen, concentraciones altas de Mo, Cu, Fe y S; pero bajas en Re.

Manag	Cu	Fe	Na	K	Mo	Mn	Ca	Mg	Re	S	As
witras.	(% wt.)	(%wt.)	(%wt.)	(%wt.)	(% wt.)	(% wt.)	(% wt.)	(% wt.)	(%wt.)	(% wt.)	(% wt.)
<b>M</b> <sub>3</sub>	0,91	1,32	0,04	0,05	52,17	0,01	0,26	0,16	0,10	28,89	0,05
T <sub>3</sub>	1,37	1,91	0,06	0,11	55,10	0,01	5,92	0,17	0,19	25,53	0,05

Tabla 1. Composición química de las muestras M<sub>3</sub> y T<sub>3</sub>.

La composición mineralógica de la muestra sin tostar  $(M_3)$  y tostada  $(T_3)$  por reducción carbotérmica a 400°C 30 min y Re:CaO:C=1:2:1, se detallan en las Figura 1 y 2.



Figura 1. Análisis DRX de la muestra M<sub>3</sub>, sulfuro sin tostar.



Figura 2. Análisis DRX de la muestra  $T_3$  tostada a 400°C 30 min y Re:CaO:C=1:2:1.

Las Figuras 1 y 2 muestran las especies mayoritarias son  $CuFeS_2$  (Calcopirita) y  $MoS_2$  (Molibdenita) y Re (renio) está presente en todas las muestras como óxido (ReO<sub>3</sub>) y Re metálico. Por otro lado, para la muestra tostada también se identifica la fase mineralógica del compuesto carburo de renio (CFeORe<sub>2</sub>).

#### Tostación con reducción carbotérmica

Para la determinación de la reacción de reducción del sulfuro de renio, se efectuaron varias pruebas mezclando el mineral sulfurado con óxido de calcio y carbón para diferentes razones molares de CaO y C con respecto al renio. Para analizar correctamente este comportamiento se define a la fracción de conversión o fracción transformada X se puede definir como se representa en la ecuación 2 para la reducción del sulfuro de renio según la reacción química 1:

$$X = \frac{W_o - W}{W_{\text{Teorico}}} = \frac{\Delta W}{W_{\text{teorico}}}$$
(2)

Donde cada termino representa lo siguiente:  $W_0$ : es el peso inicial de la muestra, W: es el peso a un tiempo t,  $W_{teórico}$ : peso de muestra para conversión completa según la estequiometria de la reacción química 1 y finalmente  $\Delta W$ : ( $W_0$  - W).

Los resultados obtenidos de las variaciones de temperaturas y tiempo, se muestran en las Figuras 3 y 4 para una relación molar del sulfuro de renio mencionadas anteriormente.



Figura 3. Efecto de la temperatura en la reducción del sulfuro de renio de M<sub>3</sub> para diferentes relaciones molares.



Figura 4. Efecto de la temperatura en la reducción del sulfuro de renio de M<sub>3</sub> para diferentes relaciones molares.

Se observa que la velocidad de reducción del renio a 400°C se lleva a cabo más rápidamente para la condición de Re:CaO:C=1:2:1 y para un tiempo de tostación superior a los 30 minutos, en cambio a la temperatura de 300°C la velocidad de reducción es menor. Para temperaturas superiores a los 500°C y 600°C la reducción del renio se realiza en forma lenta, esto puede atribuirse al efecto de la volatilización del renio desde la fase solida de la calcita hacia los gases formados, esta aseveración se fundamenta en el posible mecanismo de reacción y las probables fases que se van generando bajo la variación de las condiciones reinantes en la atmosfera reductora durante la tostación, fases especificadas en las Figuras 5 y 6.



Figura 5. Diagrama de estabilidad del sistema Re-S-Ca-O a pO<sub>2</sub> constante.



Figura 6. Diagrama de estabilidad del sistema Re-S-Ca-O a pO<sub>2</sub> constante.

Dado que los ensayos que se diagramaron fueron numerosos en este trabajo solo se muestran las variaciones del renio para el CaO y el C a 400°C. De las Figuras 7 y 8 puede observarse que las condiciones óptimas encontradas para cada una de las variables analizadas son: temperaturas 400°C, relaciones molares: Re:CaO:C: 1:2:1 para un tiempo de tostación de 30 min (Figura 7). Entonces obtenidas las condiciones óptimas operacionales se pudo abordar un excautivo análisis cinético, el cual se encuentra detallado a continuación.





Figura 7. Efecto de la cantidad de CaO en la velocidad de reducción a 400 °C para M<sub>3</sub>.



#### Estudio de la cinética química de tostación con reducción carbotérmica

Si se parte desde el análisis de reacciones químicas podemos inferir que algunas de estas reacciones ocurren en fase sólida, pero en pequeña proporción puesto que la velocidad de difusión de los sólidos es muy baja. Tales reacciones sólo pueden ocurrir en la interfase de contacto entre las partículas de distintas especies. Entonces, durante las reacciones de mezclas de Re:CaO:C, suponiendo que la reacción de reducción ocurre uniformemente dentro de la mezcla, la velocidad global de reducción puede representarse como un modelo simplificado controlado por reacción química, lo cual da pie a considerar a la cinética de reacción puede modelarse mediante un comportamiento lineal, es decir como una reacción de primer orden con respecto a los reactivos. En síntesis, los datos obtenidos de la cinética de tostación para la reducción de sulfuros en presencia de CaO y C responden a una ecuación de primer orden.

Según bibliografía encontrada para cinéticas químicas que se ajustan a modelos de núcleo sin reaccionar [1, 3 y 5], indican que la cinética de tostación con reducción carbotérmica, es de primer orden. A continuación, se detalla la ecuación 3 que representa la cinética de primer orden para la reducción de sulfuros en presencia de CaO, es la siguiente:

$$-\ln(1-X) = kt \tag{3}$$

Cada término representa a X es la fracción reaccionante del producto de la tostación, t es el tiempo en minutos y k es la constante cinética de la reacción química dimensionada en 1/minutos.

Se detallan en la Figura 9 el gráfico cinético en el que se estudia la dependencia de la temperatura con la constante cinética. Por otro lado, en la Figura 10 se muestra la dependencia de la temperatura con la constante cinética para la reducción carbotérmica en presencia de CaO y C, para una relación molar de Re:CaO:C = 1:2:1, especificando el valor de la energía de activación correspondiente. En función de este resultado se verifica que el proceso de tostación es controlado por reacción química o es un control difusional.

Si se analiza las diferentes temperaturas de tostación por reducción carbotérmica que se trabajaron hacen que la reacción química planteada en la ecuación 1, sea posiblemente factible. Por lo que, solo se considerará que las reacciones ocurren en un sentido, es decir, la constante de velocidad de reacción indirecta es insignificante, por lo que no será considerada en los cálculos. Diferentes autores [5], indica que las reacciones solo ocurren en forma directa. Ellos, plantean el análisis cinético de la tostación con reducción carbotérmica en base a las modificaciones de las temperaturas de tostación. Por consiguiente, se obtuvo una buena regresión para cada una de las gráficas, con la obtención de valores en su fracción reaccionante cercanos a la ecuación planteada. Los valores de los coeficientes de correlación para cada temperatura analizada, varían desde R<sup>2</sup>: 0,9847 a R<sup>2</sup>: 0,9999. La regresión más destacable encontrada (R<sup>2</sup>: 0,9999), para la reducción carbotérmica bajo las condiciones de: 1:2:1 a 400°C. Corroborando que, para el caso de la tostación de sulfuros, en general sólo es aplicable el caso

del modelo de núcleo sin reaccionar dado que las gráficas cinéticas se ajustan al modelo de núcleo sin reaccionar. Las constantes de velocidad obtenidas de la Figura 9, fueron utilizarlas en la construcción del gráfico de Arrhenius que se muestra en la Figura 10. El valor de la energía de activación tiene un valor de Ea: 60,4 Kcal/mol con un valor del coeficiente de correlación de R<sup>2</sup>: 0,9964 e indicaría un excelente ajuste de las contantes cinéticas con respecto a la temperatura, el cual es el típico valor encontrado en un proceso bajo control por reacción química. Comportamiento predecible en el proceso de tostación de sulfuros metálicos según ha sido abordado por diferentes autores [3-5].



Figura 9. Análisis cinético de tostación con reducción carbotérmica.



Figura 10. Diagrama de Arrhenius para la reducción carbotérmica, para una relación molar de Re:CaO:C = 1:2:1.

### CONCLUSIONES

Durante las reacciones de mezclas de Re:CaO:C, suponiendo que la reacción de reducción ocurre uniformemente dentro de la mezcla, la velocidad global de reducción puede representarse con un modelo simplificado controlado por reacción química, lo cual da pie a considerar a la cinética de reacción, como una reacción de primer orden con respecto a los reactivos.

El estudio de la cinética química que se ajusta a modelos de núcleo sin reaccionar se concluye que los datos obtenidos de la cinética de tostación respondían a una ecuación de primer orden con respecto a los reactivos. La regresión más destacable encontrada (R<sup>2</sup>: 0,9999), para la reducción carbotérmica bajo las condiciones de: 1:2:1 a 400°C. El valor de la energía de activación es de Ea: 60,4 Kcal/mol (R<sup>2</sup>: 0,9964), indicando su valor que existe un proceso bajo control por reacción química.

#### REFERENCIAS

- 1. R. Padilla "Reducción carbotérmica de sulfuros metálicos", Rev. Inst. Investig. Fac. Minas metal Cienc. Geogr, ISSN 1561-0888.2002. v.5, n.9. 2010.
- D. Lovera, J. Núñez, N. Zegarra. "Reducción carbotérmica de la calcopirita sin emisión contaminante". Rev. Inst. Investig. Fac. Minas Metal Cienc, Geogr. ISSN 1561-0888. v.3, N°.5, p.07-12. junio 2000.
- 3. R. Padilla, M. C Ruiz., H. Y. Sohn. "Reduction of molybdenite with carbon in the presence of lime" Metall Mater. Trans., 28B: 265-274. 1997.
- I. Orozco, V. Bazán, A. Díaz, P. Sarquis. "Reducción carbotérmica de minerales sulfurados". 11º Congreso Binacional de Metalurgia y Materiales. SAM / CONAMET. 2011.
- 5. P. Nuñez, J. Zegarra, L. Puente. "Reducción carbotérmica de la calcopirita sin emisión contaminante". Revista del Instituto de Investigaciones de la Facultad de Ingeniería, Geológica, Minera, Metalurgia y Geográfica, n. 5, ISSN 1561-0888, 2000.

# ENSAYOS DE LIXIVIACIÓN EN COLUMNAS UTILIZANDO UN REACTIVO LIXIVIANTE ALTERNATIVO AL CIANURO DE SODIO LIXIVIATION TESTS IN COLUMNS USING AN ALTERNATIVE LIXIVING REAGENT TO SODIUM CYANIDE

Quinzano, V.A.<sup>1</sup>; Meissl, R.J.<sup>1</sup>; Caroprese, M.E.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones Mineras, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de San Juan; Av. San Martín 1109 oeste, 5400 San Juan, Argentina; vquinzano@unsj.edu.ar

#### RESUMEN

El objeto de este trabajo fue comparar la respuesta a la extracción de metales nobles en la lixiviación de minerales auríferos, utilizando el reactivo Jin Chan y el Cianuro de Sodio. Para lo cual se realizaron tres columnas de 300 mm de diámetro por 3000 mm de alto. Se denominaron Testigo, A y B. Para la columna Testigo se utilizó una solución lixiviante de una concentración de cianuro libre de 120 mg/l aportado por NaCN y las restantes columnas A y B con 60 mg/l y 80 mg/l de cianuro libre respectivamente, aportados por el reactivo en estudio Jin Chan. Las extracciones finales de oro, plata y cobre, resultaron similares empleando NaCN y Jin Chan como reactivo lixiviante. Debe señalarse que en el caso del Jin Chan, se emplearon menores concentraciones de cianuro en la solución lixiviante. La extracción final de mercurio cuando se empleó Jin Chan resultó aproximadamente un 35% menor que la obtenida con NaCN como lixiviante. Esto significaría un menor aporte de mercurio a la solución de lixiviación, y por lo tanto una reducción sensible en la cantidad de mercurio a recuperar en posteriores etapas de procesamiento.

Palabras Clave: lixiviación, extracción, reactivo alternativo, metales nobles, mercurio.

#### ABSTRACT

The objective of this work was to compare the response to the extraction of noble metals in the leaching of gold-bearing minerals, using the Jin Chan reagent and Sodium Cyanide. For which three columns of 300 mm diameter by 3000 mm high were made. They were named Witness, A and B. For the Witness column, a leaching solution of a concentration of free cyanide of 120 mg/l supplied by NaCN and the remaining columns A and B with 60 mg/l and 80 mg/l of free cyanide were used respectively, contributed by the study reagent Jin Chan. The final gold, silver and copper extractions were similar using NaCN and Jin Chan as a leaching reagent. It should be noted that in the case of Jin Chan, lower concentrations of cyanide were used in the leaching solution. The final extraction of mercury when Jin Chan was used was approximately 35% less than that obtained with NaCN as a leach. This would mean a lower contribution of mercury to the leaching solution, and therefore a noticeable reduction in the amount of mercury to be recovered in subsequent processing steps.

Keywords: leaching, extraction, alternative reagent, noble metals, mercury.

#### INTRODUCCIÓN

En la actualidad no existe ningún otro reactivo que se pueda aplicar en forma tan amplia como el cianuro, para la recuperación técnica y económica del oro [1]. Pero, el cianuro es un reactivo

de elevada toxicidad y su empleo es fuertemente cuestionado desde el punto de vista ambiental. Algunos desafíos y efectos perjudiciales, de los cuales el medio ambiente es clave, como resultado de su aplicación ha sido identificado e informado [2]. Los desafíos ambientales asociados con aplicación de cianuro de sodio en la extracción de oro a llevado a que la industria impulse extensas investigaciones en desarrollo de reactivos alternativos más benignos. Los reactivos alternativos ampliamente investigados para la lixiviación de minerales auríferos incluyen la tiourea, el tiocianato, el tiosulfato, el iodo-ioduro y otros haluros. La lixiviación con tiosulfato, ha sido identificada como la más prometedora de las alternativas existentes con detallados estudios cinéticos de lixiviación de oro en cianuro, amoníaco/tiosulfato, y soluciones de cloruro/hipoclorito [3, 4, 5]. La lixiviación de oro con soluciones de iodo-ioduro para muestras refractarias también se ha estudiado con algunos resultados prometedores [6, 7]. En los últimos años han aparecidos reactivos lixiviantes, algunos de origen Chino como el denominado Jin Chan, que podría ser aplicable a la lixiviación en pilas, a la lixiviación en piletas y al carbón en lixiviación de minerales auríferos oxidados [8]. Este reactivo es un producto patentado de alta tecnología de Guangxi Senhe High Technology Ltd. La información sobre este producto señala que tiene muchas ventajas como una operación simple (similar a la cianuración convencional), alta tasa de lixiviación, elevada cinética de lixiviación, baja toxicidad, transporte y almacenamiento sencillos. Los principales compuestos químicos en el producto incluyen Tiourea o Tiocarbamida (SC(NH<sub>2</sub>)<sup>2</sup>), Metasilicato de Sodio (NaSiO<sub>3)</sub>, Hidróxido de Sodio (NaOH) y Hexafosfato Sódico(Na<sub>6</sub>P<sub>6</sub>O<sub>18</sub>).

Con el objeto de comparar la performance del NaCN versus el lixiviante Jin Chan en respuesta en la extracción de metales preciosos y mercurio, se realizaron ensayos de lixiviación en columnas, con mineral aurífero de la zona de Veladero.

#### PARTE EXPERIMENTAL

Para los ensayos de lixiviación, se utilizó una muestra mineral de aproximadamente 1200 kg a una granulometría  $P80 < 2^{"}$  proveniente de la zona de Veladero, del departamento Iglesias, en la Cordillera de Los Andes, al noroeste de la ciudad de San Juan.

La muestra se secó, se homogenizó y por cuarteo se tomó una porción para análisis químico. Con las otras porciones, se llenaron tres (3) columnas de 300 mm de diámetro por 3000 mm de alto. Se denominaron Testigo, A y B.

Para la columna Testigo se utilizó una solución lixiviante de una concentración de cianuro libre de 120 mg/l aportado por NaCN y las restantes columnas A y B con 60 mg/l y 80 mg/l de cianuro libre respectivamente, aportados por el reactivo en estudio Jin Chan.

Se utilizó una tasa de riego de 12 l/hxm<sup>2</sup>, un pH regulado con cal (CaO) entre 11,5-12,0. Se cortó el riego a los 28 días de lixiviación cuando la concentración de oro en la solución rica fue menor o igual a 0,01 mg/l y la razón de lixiviación (ratio) había alcanzado el valor de 1,62. Finalizado el regado con solución lixiviante, se dejó hasta el drene total y se analizaron en los líquidos Au, Ag, Cu y Hg.

Se lavaron los residuos con agua dulce hasta que la concentración de  $CN^-$  libre en la solución drenada fue menor a 0,1 mg/l. Se determinó el volumen, el pH y la concentración de  $CN^-$  de la solución drenada. Además, se tomó una alícuota para analizar Au, Ag, Hg y Cu.

Finalizado el lavado, se vaciaron las columnas. Los ripios se secaron, se homogenizaron y se cuartearon obteniéndose dos muestras de cada uno para determinación de Au, Ag, Cu y Hg.

Todos los efluentes líquidos de los ensayos, se reunieron en un depósito común, donde se realizó la destrucción del cianuro empleando una solución de hipoclorito de sodio.

Los metales nobles y mercurio en solución cianurada y en solución de Yin Chan se analizaron por EAA (Shimadzu 700) y por generación de hidruros respectivamente y en los sólidos por Fire Assay. El cianuro libre se determinó por volumetría.

# **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

La Tabla 1 muestra el análisis químico de la cabeza del mineral.

Tabla 1. Leyes de cabeza de la muestra.							
Oro	Plata	Cobre	Mercurio				
(g/t)	( <b>g</b> / <b>t</b> )	(g/t)	( <b>g</b> /t)				
1,15	8,90	4,97	11,39				

Las extracciones finales de oro, plata, cobre y mercurio se presentan en la Tabla 2 y los consumos totales de reactivos en la Tabla 3.

Extracción de Oro			Extracción de Plata			
NaCN	Jin Chan	Jin Chan	NaCN	Jin Chan	Jin Chan	
120 mg/l CN	60 mg/l CN	80 mg/l CN	120 mg/l CN	60 mg/l CN	80 mg/l CN	
Col. Testigo	Col. A	Col. B	Col. Testigo	Col. A	Col. B	
73,23	72,84	72,50	5,94	5,89	5,97	
Ex	xtracción de Co	bre	Extracción de Mercurio			
NaCN	Jin Chan	Jin Chan	NaCN	Jin Chan	Jin Chan	
120 mg/l CN	60 mg/l CN	80 mg/l CN	120 mg/l CN	60 mg/l CN	80 mg/l CN	
_		-	-	-	U U	
Col. Testigo	Col. A	Col. B	Col. Testigo	Col. A	Col. B	

Tabla 2. Extracciones finales de oro, plata, cobre y mercurio

#### Tabla 3. Consumos de reactivos.

Consumo de NaCN equivalente			Consumo de CaO		
NaCN 120 mg/l CN <b>Col. Testigo</b>	Jin Chan 60 mg/l CN <b>Col. A</b>	Jin Chan 80 mg/l CN <b>Col. B</b>	NaCN 120 mg/l CN <b>Col. Testigo</b>	Jin Chan 60 mg/l CN <b>Col. A</b>	Jin Chan 80 mg/l CN <b>Col. B</b>
(g/t)	(g/t)	(g/t)	(g/t)	(g/t)	(g/t)
140,8	73,1	92,2	822,8	820,5	768,0
Nota: 1000 mg/l de Jin Chan en solución acuosa, aportan a un cianuro libre 155 mg/l CN (o					

Las Figuras 1 a 3, muestran las curvas de extracción de oro, plata y mercurio vs. tiempo, para las columnas Testigo, A y B, respectivamente. En la Figura 4, se presenta el consumo de NaCNeq vs. tiempo, para cada una de las columnas.

Se obtuvo una elevada cinética de extracción de oro para las tres columnas, ya que a los 20 días de lixiviación se alcanzaron prácticamente las extracciones finales de oro: 73,2%, 72,8% y 72,5%, para las columnas Testigo, A y B, respectivamente (Figura 1).

Para el caso de la lixiviación de plata, los valores finales de extracción se obtuvieron a los 27 días, pero las mismas resultaron bajas (Figura 2).

Se alcanzaron extracciones finales de cobre reducidas, menores a 2,7% para las tres columnas (Tabla 2).

La cinética de extracción de mercurio resultó más lenta que la de oro y plata (Figura 3). Se obtuvieron menores extracciones con el reactivo Jin Chan (Tabla 2).

El consumo de NaCN equivalente fue mayor para la columna Testigo, que fue la que empleó la mayor concentración de cianuro en la solución lixiviante (120 mg/l NaCN) (Tabla 3). Las curvas de consumo de NaCN equivalente vs. tiempo, crecieron en los primeros 28 dias coincidiendo con la mayor extracción de oro, plata y mercurio (comparar Figuras 1, 2 y 3), y luego el consumo se mantuvo constante, e incluso descendió levemente al recuperar algo de este reactivo durante la operación de lavado.



Figura 1. Extracciones de oro vs tiempo. Columnas Testigo, A y B.



Figura 2. Extracciones de plata vs tiempo. Columnas Testigo, A y B.



Figura 3. Extracciones de Hg vs tiempo. Columnas Testigo, A y B.



Figura 4. Consumo de NaCNeq vs. tiempo. Columnas Testigo, A y B.

#### CONCLUSIONES

Las curvas de extracción de oro vs. tiempo evidenciaron una elevada cinética de lixiviación para las tres columnas. Las extracciones finales para las tres columnas fueron similares, 73,23%, 72,85% y 72,50% respectivamente.

Las curvas de extracción de plata vs. tiempo mostraron una cinética más lenta que la de lixiviación de oro. Se alcanzaron extracciones reducidas: 5,94% para la Testigo, 5,89% para A y 5,97% para B.

Se obtuvieron bajas extracciones finales de cobre: 2,49% para la columna Testigo, 2,54% para la A y 2,64% para la B.

Las curvas de extracciones de mercurio vs. tiempo evidenciaron una baja cinética de extracción, alcanzándose extracciones finales de 6,02% para la columna Testigo, 4,01% para la columna A y 3,88% para la columna B. Se observa que las columnas que emplearon Jin Chan como lixiviante, extrajeron aproximadamente un 35% menos de mercurio que la columna que empleó cianuro de sodio, dato muy conveniente desde el punto metalúrgico.

Los consumos de cianuro de sodio equivalente fueron para la columna Testigo, superior a los de las columnas que utilizaron como lixiviante el Jin Chan, resultando un consumo total de 108,6 g/t para la columna Testigo, 73,1 g/t para la columna A y 92,2 g/t para la columna B.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Empresa Minera Andina del Sol S.A y CICITCA (UNSJ) por el financiamiento de este trabajo.

### REFERENCIAS

- 1. J. Marsden and I. House. "The Chemistry of Gold Extraction". Ed. Ellis Horwood Series. Nueva York, 60-71. 1990.
- 2. G. Hilson and A.J. Monhemius. "Alternatives to cyanide in the gold mining industry: what prospects for the future". Journal of Cleaner Production, 14 (12-13). pp. 1158-1167. ISSN 0959-6526. 2006.
- 3. M.G. Aylmore and D.M. Muir. "Thiosulfate leaching of gold A review". Minerals Engineering 14 (2):135-174. 2001.
- 4. P.L. Breuer and M.I. Jeffrey, M. I. "Thiosulfate leaching kinetics of gold in the presence of copper and ammonia". Minerals Engineering, 13(10), 1071–1081. 2000.
- 5. T. Jiang, J. Chen, S. Xu. "Electrochemistry and mechanism of leaching gold with ammoniacal thiosulphate". XVII International Mineral Processing Congress, Sydney, 2328 May. The Australasian. Institute of Mining and Metallurgy. Parkvill Vic., 1141-1146. 1993.
- 6. B. Altansukh, K. Haga, N. Ariunbolor, S. Kawamura, A. Shibayama. "Leaching and adsorption of gold from waste printed circuit boards using iodine-iodide solution and activated carbon". Engineering Journal, 20, 4, 2016.
- 7. T.N. Angelidis and K.A. Kydros. "Selective gold dissolution from a roasted auriferous pyrite-arsenopyrite concentrate". Hydrometallurgy, 37, 77-88. 1995.
- 8. M. Beyuo, G.B. Abaka-Wood, R. Asamoah, A. Kabenlah and R. Amankwah. "A comparative study of sodium cyanide and Jin Chan gold leaching reagents: A case study at Goldfields Ghana Limited". Conference 4th UMaT Biennial International Mining and Mineral Conference, At Tarkwa, Ghana. 2016.

# LIXIVIACIÓN DE CALCOPIRITA SULFURADA SULFURATED CALCOPIRITE LEACHING

Quiroga, V.1; Orozco, I.1; Bazán, V.2

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

<sup>2</sup>CONICET - UNSJ-Facultad de Ing.-Instituto de Investigaciones Mineras, Av. Libertador Gral. San Martin 1109 (O), CP: 5400, San Juan – Argentina. iorozco@unsj.edu.ar

### RESUMEN

En Argentina los minerales sulfurados de cobre más comunes son los sulfuros primarios como la calcopirita (CuFeS<sub>2</sub>). Este mineral es considerado muy refractario cuando en la extracción de los metales, se utilizan procesos hidrometalúrgicos de lixiviación. La recuperación del cobre desde calcopirita a través de este proceso es compleja, principalmente porque la disolución tiene una cinética muy lenta en la mayoría de los medios de extracción. En contraste, la lixiviación de calcopirita sulfurada para producir cobre es un proceso muy atractivo debido a que la disolución tiene una cinética rápida y es un proceso muy selectivo en medio cloruro.

En este trabajo se presentan datos experimentales de la lixiviación de calcopirita sulfurizada, con soluciones de  $H_2SO_4$ -NaCl-O<sub>2</sub>. El objetivo del estudio fue determinar las condiciones óptimas para disolver selectivamente el cobre contenido en el mineral.

En primer lugar, se realizó la tostación del mineral, en presencia de azufre elemental, para transformarlo en una mezcla de covelina (CuS) y pirita (FeS<sub>2</sub>). Las muestras obtenidas fueron luego sometidas a una reducción de tamaño a la granulometría de estudio.

Posteriormente, se realizó una lixiviación con soluciones de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl, en presencia de oxígeno. Diferentes condiciones operacionales fueron evaluadas, tomando como variables de estudio: concentraciones de agentes lixiviantes (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl), temperaturas (25°C a 100°C), tiempos de lixiviación y pH de lixiviación. Las variables optimas operacionales encontradas fueron las siguientes: concentración de solución lixiviante [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NaCl] = 0,2M; temperatura de lixiviación T= 80 °C; pH de lixiviación = 1; tiempo de lixiviación= 3 y 4 h. De esta forma, se logran determinar las condiciones óptimas para obtener una recuperación de Cu del 94%.

Palabras claves: calcopirita, sulfuración, lixiviación.

#### SUMMARY

In Argentina the most common copper sulphide minerals are primary sulphides such as chalcopyrite (CuFeS<sub>2</sub>). This mineral is considered highly refractory when, for the extraction of metals, hydrometallurgical leaching processes are used. The recovery of copper from chalcopyrite through this process is complex, mainly because the solution has a very slow kinetics in most of the extraction media. In contrast, leaching of sulfur chalcopyrite to produce copper is a very attractive process because the solution has a fast kinetics and is a very selective process in chloride medium.

This work presents experimental data on the leaching of sulfurized chalcopyrite, with  $H_2SO_4$ -NaCl-O<sub>2</sub> solutions. The objective of the study was to determine the optimal conditions to selectively dissolve the copper contained in the mineral.

Firstly, the mineral was roasted, in the presence of elemental sulfur, to transform it into a mixture of coveline (CuS) and pyrite (FeS<sub>2</sub>). The samples obtained were then subjected to a reduction in size at the study particle size.

Subsequently, a leaching was carried out with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl solutions, in the presence of oxygen. Different operational conditions were evaluated, taking as study variables: concentrations of leaching agents (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl), temperatures (25°C to 100°C), leaching times and leaching pH. The optimal operational variables found were the following: leaching solution concentration [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / NaCl] = 0.2M; leaching temperature T = 80 °C; leaching pH = 1; leaching time = 3 and 4 h. In this way, it is possible to determine the optimal conditions to obtain a Cu recovery of 94%.

Keywords: chalcopyrite, sulfidation, leaching.

# INTRODUCCIÓN

El cobre es un metal que presenta infinidades de usos y aplicaciones. Esto hace que el estudio de su extracción sea atractivo. La obtención del cobre generalmente se realiza desde sulfuros primarios. Por ejemplo, la calcopirita (CuFeS<sub>2</sub>), que representa aproximadamente el 80% del cobre disponible en la corteza terrestre, es la especie principal en muchos concentrados de cobre.

La calcopirita es difícil de lixiviar, dado que es refractaria a la lixiviación en medio sulfato.

Aún en medios fuertemente oxidantes la cinética de disolución de calcopirita es mucho más lenta que la de otros sulfuros de cobre y además no extrae el cobre selectivamente sobre el hierro [1-4]. La precipitación y descarte del hierro desde las soluciones de lixiviación de calcopirita es un problema grave ya que los precipitados tienen un alto potencial contaminante y requieren de sistemas de confinamiento especiales y caros para prevenir la contaminación ambiental [1-3].

En estudios recientes [1] los autores determinaron que mediante la reacción de calcopirita con azufre elemental (reacción de sulfurización) a temperaturas moderadas de 300°C - 400°C la calcopirita se transforma en covelina y pirita, en especies más fáciles de lixiviar, según la siguiente reacción:

$$CuFeS_2 + S = CuS + FeS_2 \tag{1}$$

En este trabajo se planteó la lixiviación de calcopirita sulfurizada con soluciones de  $H_2SO_4$ -NaCl. Para diferentes condiciones operacionales de lixiviación: concentraciones de agentes lixiviantes ( $H_2SO_4$ -NaCl), temperaturas (25°C a 90°C), tiempos de lixiviación y pH de lixiviación (1-2)

El objetivo del estudio fue determinar las condiciones óptimas para disolver selectivamente el cobre contenido en el material dejando el hierro en los residuos de lixiviación.

# PARTE EXPERIMENTAL

La muestra estudiada es un concentrado, proveniente de flotaciones Roughers. La muestra fue caracterizada mediante técnicas mineralógicas y químicas, antes y después del proceso de tostación. Para el proceso de tostación se trabajó con azufre, a un tiempo de 45 min a 400°C, con el objetivo de transformar la calcopirita en covelina y pirita. Para los ensayos de lixiviación, se partió de una muestra sulfurada, para facilitar su lixiviación. La reacción principal de interés en lixiviación es la disolución de la covelina dada por:

$$CuS + 0.5 O_2 + 2H^+ = Cu^{2+} + S^{\circ} + H_2O$$
(2)

Para evaluar la extracción de cobre del mineral por el método de lixiviación en un medio ácido/cloruro (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl-O<sub>2</sub>), se construyó el sistema, utilizando un vaso de precipitado y un agitador magnético que contaba con un sistema de calentamiento, el cual permitía variar temperatura. Para temperaturas mayores a 70°C, se utilizó vidrio de reloj para tapar el recipiente y evitar la pérdida de solución lixiviante debido a la evaporación.

La composición elemental, Cu y Fe, se determinó mediante técnicas volumétricas con ataque de digestión ácida y posterior lectura con espectrofotometría de absorción atómica, en el equipo Perkin Elmer PinAAcle 900T.

#### Ensayos experimentales de lixiviación:

En medio cloruro-ácido sulfúrico [2] la velocidad de disolución del cobre puede incrementarse de 3 a 5 veces la velocidad en medio sulfato. Entonces la optimización en la extracción del cobre se realizará mediante un análisis exhaustivo de variables operacionales que se obtendrán de cada ensayo.

Para cada ensayo se utilizó 500ml de solución de lixiviación y 1g de muestra. Cada una hora, se realizaron extracciones de solución enriquecida. Se evaluaron distintas condiciones operacionales:

- Concentraciones de agentes lixiviantes: 0,2 M, 0,4 M, 0,6 M
- pH de lixiviación: 1, 2
- Temperatura de lixiviación: 25°C, 40°C, 50°C, 60°C, 70°C, 80°C, 90°C
- Tiempo de lixiviación: 1h, 2h, 3h

#### **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

#### Análisis de las variables operativas

En las Figuras 1 y 2 se muestran los resultados obtenidos en la variación de la concentración Cu y Fe para distintos pH y tiempos de lixiviación.

A partir de los resultados, puede observarse que las mayores concentraciones de cobre en la solución lixiviante, se obtienen a pH=1.



Figura 1. Variación de concentraciones de Cu en función del pH



Figura 2. Variación de concentraciones de Fe en función del pH.

Para estudiar la influencia de la temperatura, se realizaron ensayos entre 25°C y 90°C, en las Figuras 3 y 4 se muestran los resultados obtenidos en cuanto a la extracción de Cu y Fe, para los distintos tiempos.



Figura 3. Extracción de Cu en función del tiempo de lixiviación, para distintas temperaturas.

En la gráfica de la Figura 3, puede observarse que las mayores extracciones de cobre se obtienen a mayores temperaturas, siendo las óptimas entre 70°C y 90°C. Esto demuestra que la temperatura tiene un importante efecto en la velocidad de disolución del cobre. A menos de 50°C la lixiviación es bastante lenta y la extracción del cobre alcanza cerca de 40% después de las 2 horas de reacción. A 90°C, en cambio, la extracción a las 2 horas es de 63%, llegando al 90% a las 4 horas.

La mayoría de las extracciones tuvieron mayores concentraciones de cobre a mayores tiempos de lixiviación, entre 3 y 4 horas.

Por otro lado, la extracción de hierro no fue afectada significativamente por la temperatura y se mantuvo por debajo de 20% en todo el rango de temperaturas ensayadas, esto puede verse representado en la Figura 5.



Figura 4. Extracción de Fe en función del tiempo de lixiviación, para distintas temperaturas.

Para estudiar la influencia de la concentración del agente lixiviante, se condujeron ensayos con concentraciones de 0,2M, 0,4M, 0,6M.

Las Figuras 5 y 6 muestran los resultados de la variación del porcentaje de extracción de Cu y Fe para distintos valores de [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl] en función de los tiempos de lixiviación.

En la Figura 5 podemos observar que a medida que disminuye la concentración del agente lixiviante, se obtiene un mayor porcentaje de extracción de Cu, en función del tiempo de lixiviación.



Figura 5. Extracción de Cu en función de la concentración de [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl].



Figura 6. Extracción de Fe en función de la concentración de [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl].

### CONCLUSIONES

Analizando los resultados experimentales podemos concluir que la disolución de cobre por lixiviación con  $H_2SO_4$ -NaCl- $O_2$  desde un concentrado de calcopirita previamente sulfurizado es rápida y selectiva. En 4 horas, a 80°C, es posible extraer aproximadamente un 94% del Cu, con extracciones de Fe inferiores a 20%.

El pH de la solución de lixiviación afecta significativamente la extracción de Cu desde el concentrado sulfurizado, siendo el óptimo un valor igual a 1.

La temperatura afecta la extracción de Cu, siendo mayor, a mayores temperaturas. La extracción de Fe también experimenta cierta influencia de la temperatura, pero en menor medida que el Cu.

El tiempo de lixiviación óptimo para obtener las mayores recuperaciones de Cu es entre 3 h y 4 h. La variación de la concentración de Cu y Fe se ve favorecida para valores de  $[H_2SO_4-NaCl] = 0.2 \text{ M}.$ 

# REFERENCIAS

- 1. R. Padilla, P. Zambrano y M. C. Ruiz. "Cinética de lixiviación de calcopirita sulfurizada". Conamet/Sam-simposio materia. 2002.
- 2. T. Ibáñez y L. Velásquez. "Lixiviación de la calcopirita en medios clorurados". Revista de Metalurgia, 131 144, 2013.
- 3. J.C. Fuentes-Aceituno, G.T. Lapidus and F.M. Doyle. "A kinetic study of the electroassisted reduction of chalcopyrite". Hydrometallurgy 92(1-2), 26-33, 2008.
- 4. H.R. Watling. "Chalcopyrite hydrometallurgy at atmospheric pressure: 2. Review of acidic chloride process options". Hydrometallurgy 146, 96–110, 2014.

# ANÁLISIS MULTIVARIADO DE LA EXTRACCIÓN DE LI DESDE A-ESPODUMENO CON NH4HF2 MULTIVARIATE ANALYSIS OF THE LI EXTRACTION FROM $\alpha$ -SPODUMENE WITH NH4HF2

Resentera, A.C.<sup>1</sup>; Rosales, G.D.<sup>1</sup>; Esquivel, M.R.<sup>2,3</sup>; Rodriguez, M.H.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratorio de Metalurgia Extractiva y Síntesis de Materiales (MESiMat), Instituto Interdisciplinario de Ciencias Básicas (ICB), UNCUYO-CONICET, FCEN, Padre Contreras 1300, M5502JMA, Mendoza, Argentina.

<sup>2</sup>Centro Atómico Bariloche, CNEA–CONICET, Avenida Bustillo km 9.5, C.P.8400, Bariloche, Argentina.

<sup>3</sup>UNCo-Bariloche, Quintral 1250, CP 8400, Bariloche, Argentina.

r\_alex\_07@hotmail.com

#### RESUMEN

A nivel mundial, el litio se ha posicionado como un elemento estratégico para la conservación, almacenamiento y transmisión de energía. El aumento continuo del consumo de dispositivos electrónicos móviles, la reciente demanda en vehículos híbridos y eléctricos y, las políticas de implementación de sistemas de almacenamiento de energía para servicios públicos, han convertido al aprovisionamiento estratégico de litio en una de las principales prioridades para las empresas de tecnología. Esta situación requiere del procesamiento eficiente de todos los recursos disponibles (salares, minerales y residuos electrónicos) y la transformación de los mismos en productos industriales de alto valor agregado.

En este trabajo se presenta el análisis multivariado de la extracción de Li desde  $\alpha$ -espodumeno a baja temperatura (78-170°C) mediante fluoración con NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>. En el mismo fueron estudiados los parámetros operativos del tratamiento térmico (temperatura, tiempo y relación molar  $\alpha$ -espodumeno: NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>) mediante redes neuronales artificiales. Los reactivos y productos fueron caracterizados por fluorescencia de rayos X, difracción de rayos X y fotometría de llama. Además, el comportamiento térmico de la mezcla ( $\alpha$ espodumeno/NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>) se estudió mediante termogravimetría y análisis térmico diferencial simultáneo.

Los resultados del análisis térmico indican que el proceso ocurre en seis etapas entre 78 y 240°C, mientras que la reacción de fluoración se produce entre 78 y 155°C. Las condiciones experimentales óptimas de extracción de litio (98%) fueron: 155°C, 120 min de calcinación y relación molar  $\alpha$ -espodumeno: NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> de 1:17,5, respectivamente.

Palabras Clave: litio, espodumeno, bifluoruro de amonio, redes neuronales artificiales.

# ABSTRACT

Lithium is positioned worldwide as a strategic element for the conservation, storage, and transmission of energy. "Lithium supply security" is a top priority for technology companies due to increased consumption of mobile electronic devices, demand for hybrid and electric vehicles, and the deployment of utility-scale energy storage systems. This situation requires the efficient processing of all available resources (salt lakes, minerals, and electronic waste) and their transformation into high value-added industrial products.

This work presents a multivariate analysis of the Li extraction from  $\alpha$ -spodumene at lowtemperature (78-170°C) by fluorination with NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>. The operational parameters of the thermal treatment (temperature, time, and molar ratio  $\alpha$ -spodumene:NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>) were analyzed using artificial neural networks. The reagents and products were characterized by X-ray fluorescence, X-ray diffraction, and flame photometry. Furthermore, the thermal behavior of the mixture ( $\alpha$ -spodumene/NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>) was studied by thermogravimetry and simultaneous differential thermal analysis.

The results of the thermal analysis indicate that the process occurs in six stages, between 78 and 240°C, while the fluorination reaction occurs between 78 and 155°C. The optimal experimental lithium extraction conditions (98%) were: 155°C, 120 min of calcination and a molar ratio  $\alpha$ -spodumene: NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> of 1:17.5, respectively.

Keywords: lithium, spodumene, ammonium bifluoride, artificial neural networks.

### **INTRODUCCIÓN**

El litio se ha posicionado a nivel mundial como un elemento estratégico para la conservación, almacenamiento y transmisión de energía. Entre sus principales aplicaciones se encuentra la fabricación de vidrios, cerámicas, fármacos, grasas lubricantes, polímeros, fundentes, aleaciones y baterías [1]. El aumento en el consumo de dispositivos electrónicos móviles, la reciente demanda en vehículos híbridos y eléctricos y, las políticas de implementación de sistemas de almacenamiento de energía para servicios públicos, han convertido al aprovisionamiento estratégico de litio en una de las principales prioridades para las empresas de tecnología [1, 2]. Esta situación requiere del procesamiento eficiente de todos los recursos disponibles (salares, minerales y residuos electrónicos) y la transformación de los mismos en productos industriales de alto valor agregado.

El espodumeno (LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>), es el mineral de litio más abundante en la naturaleza con un contenido teórico de Li<sub>2</sub>O del 8,03% (p/p) [3]. En la República Argentina, las principales reservas de este mineral se encuentran en las provincias de Salta, San Luis, Catamarca y Córdoba [1]. Actualmente, el único proceso industrial para la extracción de litio desde el mineral espodumeno, es la digestión con ácido sulfúrico concentrado. Debido a su baja reactividad, el mineral se calcina a 1100°C para generar un cambio a su fase  $\beta$  y, luego, se realiza la digestión ácida a 250°C [1]. Esta metodología requiere un alto consumo de energía y sólo utiliza el 5% del mineral, generando gran cantidad de pasivos ambientales.

En este trabajo se presenta el análisis multivariado de un nuevo proceso de extracción de Li desde  $\alpha$ -espodumeno, empleando NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> a baja temperatura (78-170°C).

#### EXPERIMENTAL

#### Materiales

El mineral empleado fue espodumeno, proveniente de la Provincia de Catamarca, Argentina, con un contenido de Li<sub>2</sub>O del 7,54% [1]. En la Figura 1 se observa un difractograma del mineral donde puede observarse la fase  $\alpha$ -espodumeno y cuarzo como ganga. Las mezclas ( $\alpha$ -espodumeno/NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>) se realizaron utilizando NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> marca MAG de grado técnico.

Los reactivos y residuos sólidos fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX) en un equipo PANalytical Empyrean, Cu-Kα operado a 40 kV y 30 mA. Las determinaciones de Li fueron realizadas por fotometría de llama (FAES) en un fotómetro de llama Crudo Camaño, Ionometer Alfanumérico. El comportamiento térmico de la mezcla se estudió mediante termogravimetría y análisis térmico diferencial simultáneo (TG-DTA) entre 25 y 300°C, utilizando un equipo Shimadzu DTG-60 analyzer, velocidad de calentamiento de 2°C/min y flujo de nitrógeno de 20 mL/min.



Figura 1. Difractograma de la muestra mineral.

#### Procedimiento

Para los ensayos experimentales se mezclaron 3 g de  $\alpha$ -espodumeno con diferentes cantidades de NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> durante 5 minutos. Las mezclas fueron calcinadas entre 100 y 170°C en una mufla equipada con un sistema de extracción y tratamiento de gases, para periodos de 60 a 120 min. Los productos obtenidos se separaron en dos etapas [1]. En el *Paso 1*, los productos se lavaron con agua destilada empleando una relación S/L de 126 g/L. Luego, en el *Paso 2*, el sólido obtenido se lixivió con 100 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 10% v/v (Alkemit) para determinar el Li extraído. Las dos etapas se realizaron en un reactor de PVC a temperatura ambiente durante 1 h con una velocidad de agitación de 330 rpm. El litio extraído se cuantificó de acuerdo con la Ecuación (1):

$$\text{Li extraído (\%)} = \text{Li}_{\text{L}}/\text{Li}_{\text{m}} 100\%$$
(1)

dónde  $Li_L$  es la cantidad de litio determinado en el lixiviado y  $Li_m$  es la cantidad nominal de litio en el mineral.

Los ensayos fueron diseñados mediante una estrategia univariada de dos niveles. El efecto de la temperatura se investigó para dos niveles de tiempo y, luego, el efecto de la relación molar se estudió para dos niveles de temperatura. Los datos obtenidos fueron modelados por redes neuronales artificiales (ANN) empleando MatLab toolbox SRO\_ANN, una herramienta no paramétrica que emplea funciones de base radial (RBF).

#### RESULTADOS

Los resultados del análisis TG-DTA (Figura 2) indican que el proceso ocurre en 5 etapas endotérmicas aparentes. A los 124°C se observa un primer pico pronunciado, coincidente con la temperatura de fusión del NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> [3]. La pérdida de masa comprendida entre 75 y 124°C fue del 25,03%, donde se ha reportado la interacción entre algunos silicatos y el NH<sub>4</sub>HF<sub>2(s)</sub> para producir (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>SiF<sub>7(s)</sub> o (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6(s)</sub> y NH<sub>3(g)</sub> [3]. El mínimo del segundo evento se aprecia a los 152°C y se corresponde con la descomposición del NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> [3]. De acuerdo a lo reportado por Resentera y col., la interacción entre el mineral y el agente fluorante ocurre en el rango de 75 a 150°C según la ecuación (2) [3]. Entre 124 y 155°C, se observa un cambio en la pendiente de la curva TGA que indica un aumento en la velocidad pérdida de masa hasta alcanzar un 39,25%; esto podría deberse a la eliminación de HF<sub>(g)</sub>, NH<sub>3(g)</sub> y H<sub>2</sub>O<sub>(g)</sub> generados a partir de la reacción entre [3]. El tercer pico, se observa como un hombro a la derecha del pico anterior,

aproximadamente a los 158°C y podría corresponderse con la descomposición del complejo  $(NH_4)_3SiF_{7(s)}$  en  $(NH_4)_2SiF_{6(s)}$ ,  $HF_{(g)}$  y  $NH_{3(g)}$ . El siguiente evento, comienza a los 162°C con un mínimo a los 212°C, mientras que el mínimo del quinto pico se observa a los 227°C, solapado parcialmente con el anterior. Las pérdidas de masa coincidentes con estos eventos fueron del 17,30 y 6,13%, respectivamente. Estos eventos podrían corresponderse con la sublimación del (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> y la descomposición en etapas del (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> [3].



Figura 2. TG-DTA de la mezcla α-LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> entre 25 y 400°C para 2°C/min.

 $\alpha \text{-LiAlSi}_2\text{O}_6 + 10.5\text{NH}_4\text{HF}_2 \xrightarrow{} \text{LiF} + 2(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7 + (\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6 + 1,5\text{NH}_3_{(g)} + 6\text{H}_2\text{O}_{(g)}(2)$ 

Existen pocos datos termodinámicos reportados sobre los complejos de flúor obtenidos durante las reacciones entre aluminosilicatos y NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>. De acuerdo con la bibliografía, todas las reacciones entre minerales y NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> son exotérmicas. La entalpía estándar de la reacción (2) se estimó empleando la base de datos de HSC Chemistry 6.0 y las aproximaciones de Laptash y col. para (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>SiF<sub>7</sub> y (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>, indicando que se trata de un evento levente endotérmico ( $\Delta$ H°<sub>298</sub> = 0.288 kJ/mol). Dado que la fusión y descomposición del NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> son sucesos fuertemente endotérmicos, solapados con la reacción de fluoración, no es posible determinar la entalpía del proceso utilizando este tipo de medición.

La Figura 3 muestra los modelos obtenidos para la extracción de litio mediante ANN para la influencia de la temperatura y la relación molar (a), y para la temperatura y el tiempo (b).



Figura 3. Modelos ANN de la extracción de Li.

Según el modelo obtenido, la temperatura tiene la mayor influencia en la extracción de Li. Esto podría deberse a que, por encima de los 124°C, el NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> funde actuando como un potente
agente fluorante [1]. Además, el aumento de la temperatura incrementa el transporte de agente fluorante hacia el mineral y de productos a través de la sal fundida. El aumento de la cantidad de NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> y el tiempo de interacción con el mineral también muestran un efecto positivo sobre la extracción de Li. Esto indicaría que las partículas minerales son recubiertas por la sal fundida en mayor proporción, incrementando la superficie de reacción y la movilidad de las especies. Los resultados indican que las extracciones máximas de litio (99%) pueden obtenerse a 155°C, 120 min de reacción y una relación molar de  $\alpha$ -espodumeno: NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> de 1:17,5, respectivamente.

La metodología de superficie de respuesta (MSR) presenta múltiples ventajas respecto del tradicional análisis univariado (AU). Entre ellas se encuentran la disminución del tiempo de análisis, esfuerzo y recursos, además de la posibilidad de conocer las interacciones entre los parámetros operativos, modelar y predecir la respuesta en cualquier punto del dominio experimental seleccionado [4]. El AU completo de este sistema (de cuatro puntos por curva) implicaría aproximadamente 3<sup>4</sup>=81 experimentos, requiriendo un elevado costo de tiempo y dinero. Por otro lado, un AU simple, donde luego de analizar una variable operativa se analiza sólo la de mayor extracción, implicaría sólo 12 ensayos; sin embargo, estaría sujeto fuertemente a las condiciones iniciales elegidas. Ambas estrategias podrían indicar solo máximos locales y no el máximo absoluto del proceso, además de no mostrar las interacciones entre las variables operativas [4]. Empleando MSR, se requirieron 20 experimentos más 3 puntos de comprobación del óptimo, obteniendo un modelo completo y predictivo del proceso de extracción de litio.

En la Figura 4 se muestra el difractograma de los productos obtenidos en la etapa de lavado con agua. Las fases (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> y LiF son detectadas, lo que implica que se separaron efectivamente los fluorosilicatos de amonio y el exceso de NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> del proceso fluoración. Los resultados del análisis Rietveld del difractograma muestran valores de R<sub>p</sub>: 6,84; R<sub>wp</sub>: 10,1; R<sub>exp</sub>: 3,03 y  $\chi^2$ : 11,0. Si bien los valores estadísticos del ajuste se encuentran alejados de las cantidades deseadas, el ajuste gráfico de la Figura 4 parece ser bueno, lo que sugiere que el muestreo es bajo. Los resultados de las fases analizadas se presentan en la Tabla 1. Luego de la lixiviación ácida no se observaron productos sólidos. Las extracciones de Li obtenidas experimentalmente fueron del 98 ±3%.



Figura 4. Productos obtenidos en etapas de lavado con agua.

Estructura	Parámetros de celda	Átomo	X	у	Z	Biso	Occ	Relación de masas	
(NH4)3AlF6 ( <b>F4</b> 3 <i>m</i> )	a = b = c = 8,93124(4) $\alpha = \beta = \Upsilon =$ 90	N <sup>3+</sup>	0,5	0,5	0,5	3,09(4)	0,83	89,1(2)%	
		N <sup>3+</sup>	0,25	0,25	0,25	1,23(5)	1		
		N <sup>3+</sup>	0,75	0,75	0,75	0,5	1		
		Al <sup>3+</sup>	0	0	0	0,5	0,86		
		F <sup>1-</sup>	0	0	0,19216(2)	4,16(2)	0,74		
	a = b = c =	Li <sup>1+</sup>	0	0	0	0,2	1		
LiF ( <b>Fm3</b> m)	4,02819(3) $\alpha = \beta = \gamma = 90$	$F^{1-}$	0,5	0,5	0,5	0,2	1	10,87(8)%	

Tabla 1. Análisis de Rietveld Productos obtenidos en etapas de lavado con agua.

# CONCLUSIONES

En este trabajo se modeló y optimizó un novedoso proceso de extracción de litio desde  $\alpha$ -espodumeno empleando NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> a baja temperatura. El análisis térmico indicó que las temperaturas de fluoración ocurren entre 100 y 170°C, generando LiF, (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>SiF<sub>6</sub>·F, (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>, NH<sub>3 (g)</sub> y H<sub>2</sub>O (g).

El modelado ANN del sistema muestra que la temperatura, el tiempo y la relacion molar tienen un importante efecto positivo sobre la extraccion de litio. La temperatura fue el parametro más importante del proceso, dado que su control permite favorer el proceso de fluoracion del mineral sobre la descomposicion del agente fluorante. Las condiciones óptimas de extraccion, del 98%, se obtienen a 155°C, 120 min de reacción y empleando una relación molar  $\alpha$ -espodumeno: NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> de 1:17,5. Estas condiciones experimentales significan una importante mejora respecto de las empleadas por el método clásico de digestión ácida.

Además, el uso de estrategias multivariadas permitió disminuir considerablemente la cantidad de experimentos, tiempo y recursos, respecto del uso del análisis univariado tradicional, permitiendo obtener modelo predictivo del sistema en todo el dominio experimental seleccionado.

# REFERENCIAS

- 1. A.C. Resentera, M.R. Esquivel, M.H. Rodriguez. "Low-temperature lithium extraction from  $\alpha$ -spodumene with NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>: Modeling and optimization by least squares and artificial neural networks". Chemical Engineering Research and Design, 167 73-83, 2021.
- B.W. Jaskula. "2016 Minerals yearbook: Lithium (advance release)", USGS, https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/lithium/myb1-2016-lithi.pdf. 2018.
- 3. A.C. Resentera, G.D. Rosales, M.R. Esquivel, M.H. Rodriguez. "Thermal and structural analysis of the reaction pathways of  $\alpha$ -spodumene with NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>". Thermochimica Acta, 689, 178609, 2020.
- 4. L. Vera Candioti, M.M. De Zan, M.S. Cámara, H.C. Goicoechea, "Experimental design and multiple response optimization. Using the desirability function in analytical methods development". Talanta, 124 123-138, 2014.

# EXTRACCIÓN DE LI DESDE A-ESPODUMENO MEDIANTE ACTIVACIÓN MECÁNICA Y LIXIVIACIÓN A BAJA TEMPERATURA EXTRACTION OF LI FROM α-SPODUMENE BY MECHANICAL ACTIVATION AND LOW-TEMPERATURE LEACHING

Rosales, G.<sup>1,2</sup>; Matteuci, N.<sup>1</sup>; Resentera, A.<sup>1</sup>; Wuilloud, R.<sup>2</sup>; Rodriguez, M.<sup>1</sup>; Esquivel, M.<sup>3,4</sup>

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

<sup>2</sup>Laboratorio de Química Analítica para la investigación y el Desarrollo (QUIANID), Instituto interdisciplinario de Ciencias Básicas (ICB), UNCUYO-CONICET, FCEN, Padre Contreras 1300, CP 5500, Mendoza, Argentina.

<sup>3</sup>Centro Atómico Bariloche, CNEA-CONICET, Av. Bustillo km 9.5, CP 8400, Bariloche, Argentina.

<sup>4</sup>UNCo-Bariloche, Quintral 1250, CP 8400, Bariloche, Argentina. gd\_rosales@hotmail.com.

# RESUMEN

En este trabajo se estudió la extracción de litio desde  $\alpha$ -espodumeno mediante activación mecánica con NaF y lixiviación con solución de NaF/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a bajas temperaturas ( $\leq$ 90°C). Los parámetros operativos investigados fueron: tiempo de activación mecánica, temperatura de reacción y tiempo de lixiviación. El efecto de los parámetros del proceso en la eficiencia de la extracción de litio fue estudiado mediante metodología de superficie de respuesta basada en un diseño *D*-optimal. Los resultados indicaron que el tiempo de molienda, la temperatura y el tiempo de lixiviación tuvieron un efecto positivo en la extracción de litio. La temperatura, el tiempo de lixiviación y su interacción tuvieron un mayor efecto en la extracción de litio. El valor óptimo de extracción de Li alcanzado fue del 81% trabajando con una muestra activada 600 min, y una temperatura y tiempo de lixiviación de 90°C y 240 min, respectivamente.

Palabras Clave: litio, espodumeno, activación mecánica, metodología de superficie de respuesta, lixiviación.

# ABSTRACT

In this work, the extraction of lithium from  $\alpha$ -spodumene by mechanical activation with NaF and leaching with a NaF / H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at low temperatures ( $\leq 90^{\circ}$ C) was studied. The operational parameters investigated were: mechanical activation time, reaction temperature and leaching time. The effect of the process parameters on the efficiency of Li extraction was studied using the response surface methodology based on a D-optimal design. The results indicated that milling time, temperature, and leaching time had a positive effect on lithium extraction. Temperature, leaching time and their interaction had a greater effect on lithium extraction. The optimal Li extraction value was 81% working with an activated sample 600 min, and a temperature and leaching time of 90 ° C and 240 min, respectively.

Keywords: lithium, spodumene, mechanical activation, response surface methodology, leaching.

# INTRODUCCIÓN

Actualmente, el único proceso aplicado a escala industrial para la extracción de Li es la digestión ácida con ácido sulfúrico concentrado a altas temperaturas, luego de realizar un cambio de fase del mineral espodumeno mediante calcinación (1000°C). Este proceso es costoso y genera grandes cantidades de pasivos ambientales [1]. En los últimos años se desarrollaron tecnologías hidrometalúrgicas eficientes para la extracción de Li a partir de pegmatitas mediante el uso de ácido fluorhídrico (HF) como agente lixiviante. La capacidad de este ácido para romper los enlaces Si-O en los silicatos, favorece ampliamente la disolución de minerales refractarios en condiciones menos energéticas [3].

El estudio del efecto de cada parámetro operativo a través del análisis univariado es una estrategia eficaz para correlacionar la causa y efecto sobre el proceso extractivo. Sin embargo, este proceso requiere un tiempo experimental elevado y un elevado conjunto de ensayos para la optimización. Una forma más eficiente de realizar esta tarea es el diseño multivariado de experimentos (DOE). Esta estrategia ofrece múltiples ventajas en el estudio de los parámetros operativos, tales como la disminución del tiempo de análisis y recursos, y facilita la recopilación de grandes cantidades de información minimizando el número de experimentos. Además, el uso de DOE y metodología de superficie de respuesta (RSM) permite determinar los factores significativos del proceso, revelar sus interacciones, obtener modelos matemático-estadísticos con gran capacidad predictiva y mejorar el proceso de desempeño optimizando los parámetros operativos [6].

En este trabajo se propone la extracción de Li a partir de  $\alpha$ -espodumeno, previamente activado mecánicamente con NaF, utilizando una solución de NaF-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como agente lixiviante realizando el proceso a baja temperatura ( $\leq 90^{\circ}$ C). Para modelar los efectos de los tres parámetros del proceso, tiempo de molienda, temperatura y tiempo de lixiviación en la eficiencia de extracción de Li, se empleó un diseño *D*-optimal y RSM para modelar los efectos Finalmente, los valores de extracción óptimos se determinaron utilizando la función de deseabilidad.

# EXPERIMENTAL

## Materiales

El mineral utilizado fue  $\alpha$ -espodumeno proveniente de la mina "Las Cuevas" ubicada en San Martín, provincia de San Luis, Argentina con un contenido de Li<sub>2</sub>O del 3.01% (p/p). Para la preparación de las mezclas, se empleó NaF, Alkeminit 99,1% (p/p). En la Figura 1 se muestra un difractograma de la mezcla mineral/NaF sin activación mecánica.



Figura 1. Difractograma de la mezcla de partida  $\alpha$ -espodumeno/NaF.

En el difractograma presentado en la Figura 1 se detecta el mineral espodumeno en su fase alfa (PDF 01-071-1063). Además, se observan las fases de mica (PDF 01-070-1869), albita (PDF 01-076-1819) y cuarzo (PDF 01-078-2315) como parte de la ganga. También se detecta la fase NaF que coincide con el patrón de difracción PDF 01-073-1922.

Para los ensayos de lixiviación se utilizó H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Alkemit al 98% (p/p).

#### Equipamiento

Las muestras y los reactivos sólidos fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX) utilizando un equipo PANalytical Empyrean, Cu-K $\alpha$  operado a 40 kV y 30 mA. Los difractogramas experimentales se ajustaron con el software X'pert High Score 2.1.2.

Los experimentos de lixiviación se realizaron en un recipiente abierto de PVC de 500 mL, equipado con agitación magnética y en un baño termostático de aceite.

La determinación de Li se realizó mediante fotometría de llama en un equipo Crudo Caamaño, Ionometer Alfanumérico.

#### Procedimiento

Para los ensayos experimentales se prepararon mezclas de  $\alpha$ -espodumeno: NaF con relación molar Li:Na 1:2, respectivamente, en un mortero de cerámica durante 5 minutos. Posteriormente, cada mezcla fue colocada en un molino planetario (Retsch 100) con cámara y bolas de acero inoxidable, en atmosfera de aire. Se estudiaron varios tiempos de molienda que van desde 15 a 600 minutos a una velocidad de rotación constante de 500 rpm.

Luego las muestras activadas fueron sometidas a los ensayos de lixiviación. Para cada prueba, se colocaron 0.6 mL de  $H_2SO_4$ , 0.66 g de NaF y 50 mL de agua destilada. La solución obtenida fue calentada en un baño de aceite con agitación (400 rpm) hasta que alcanzó la temperatura de trabajo final (25 – 90 °C). Para generar HF in situ, las cantidades de NaF y  $H_2SO_4$  añadidas en los ensayos de lixiviación se calcularon en base a las ecuaciones (1) y (2) [3].

$$H_2SO_4 + 2 \operatorname{NaF} \longrightarrow \operatorname{Na}_2SO_4 + 2 \operatorname{HF}$$
(1)

$$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6 + 19 \text{ HF} \rightarrow \text{LiF} + 2 \text{ H}_2\text{SiF}_6 + \text{H}_3\text{AlF}_6 + 2 \text{ H}_2\text{O}$$
(2)

Una vez alcanzada la temperatura deseada se añadieron 50 mg de la mezcla  $\alpha$ -espodumeno/NaF activada a la solución lixiviante. A partir de ese momento se midió el tiempo de reacción. Una vez finalizado el experimento se filtró y el sólido se secó a 75°C.

El porcentaje de extracción de Li se calculó de acuerdo a la ecuación (3) donde  $Li_m$  es la cantidad de Li presente en el mineral y  $Li_s$  es la cantidad de Li presente en la solución una vez finalizada la lixiviación.

$$X\% = \frac{\text{Li}_{\text{s}}}{\text{Li}_{\text{m}}} \times 100 \tag{3}$$

Se utilizó un diseño *D-Optimal* para obtener un modelo matemático predictivo que describa el proceso, revele una correlación entre las variables independientes (factores) y las variables dependientes (respuesta) y optimice la extracción de Li.

Los parámetros operativos de los experimentos fueron temperatura (25-90°C), tiempo de lixiviación (5-240 min) y tiempo de molienda (15-600 min). Los experimentos de lixiviación se diseñaron utilizando el software Design Expert 12 y consistieron en 18 ensayos.

## **RESULTADOS**

Los resultados experimentales obtenidos se analizaron estadísticamente mediante análisis ANOVA. Los resultados se presentan en la Tabla 1. Los valores p indican que el modelo 2FI es significativo, la ecuación para la extracción de Li en términos de factores reales es:

$$Li \% = -5.43261 + 0.118015 T - 0.042853 L_t + 0.028305 M_t + 0.003262 T L_t$$
(4)

El análisis ANOVA indica que la interacción T,  $L_t$ ,  $M_t$  y  $TL_t$  son términos de modelo significativos para un alfa de 0.05.

			-			
	Suma de cuadrados	df	Cuadrado medio	Valor F	Valor p	
Modelo	10706,57	4	2676,64	1430,30	< 0,0001	Significativo
Т	3501,37	1	3501,37	1871,01	< 0,0001	
Lt	3466,84	1	3466,84	1852,55	< 0,0001	
Mt	634,42	1	634,42	339,01	< 0,0001	
TLt	1119,73	1	1119,73	598,34	< 0,0001	
Residual	24,33	13	1,87			
F. de ajuste	22,01	10	2,20	2,85	0,2105	No significativo
Error puro	2,32	3	0,7723			
Cor Total	10730,90	17				
R <sup>2</sup>	0,9977					
R <sup>2</sup> ajustado	0,9970					
R <sup>2</sup> predicho	0,9957					

Tabla 1. Datos análisis ANOVA para la extracción de Li (%).

Los valores  $R^2$  (0,9977) y  $R^2$  ajustados (0,9970) están en un acuerdo razonable entre ellos, lo que demuestra que este modelo tiene una buena capacidad predictiva de la respuesta.

Los gráficos de superficie de respuesta obtenidos de las ecuaciones del modelo se presentan en la Figura 2. Los resultados se representan para dos variables seleccionadas, mientras que una variable se mantiene constante en un nivel intermedio.

La Figura 2 muestra que el tiempo de molienda, la temperatura y el tiempo de lixiviación tienen un efecto positivo en la extracción de litio. Los parámetros T y  $L_t$  tienen el mayor efecto. Estos resultados coinciden con los reportados en trabajos anteriores [3, 4], donde se observa que al aumentar la temperatura y el tiempo de reacción, aumenta tanto la reactividad de los sólidos como el contacto mineral/medio lixiviante, favoreciendo la reacción de extracción.

Además, la interacción entre la temperatura y el tiempo de lixiviación tiene un efecto conjunto positivo (término  $TL_t$  en la ecuación (4)) que se observa como una superficie cuadrática en la Figura 2 (a). Este efecto podría deberse a que un aumento de temperatura favorece la generación de HF (reacción 1), lo que aumenta la concentración de HF en un período más corto, favoreciendo la disolución del mineral.

Las Figuras 2 (b) y 2 (c) muestran tendencias lineales, lo que significa que no hay interacción entre los factores. En ambas figuras se puede ver que la extracción de Li aumenta con el aumento del tiempo de molienda. A medida que el tiempo de molienda es mayor, el tamaño de cristalita del mineral disminuye y la deformación en la estructura aumenta [5]. Estos efectos producen tanto una mayor reactividad del sólido como una mejora en los valores de extracción de Li [7].



Figura 2. Gráfico de superficie de respuesta para la extracción de Li en función de (a) tiempo y temperatura de molienda y (c) tiempo de molienda y tiempo de lixiviación.

Las condiciones óptimas de temperatura, tiempo de lixiviación y tiempo de molienda sugeridas por el modelo (temperatura, 90 ° C; tiempo de lixiviación, 240 min y tiempo de molienda, 600 min), predicen una extracción de litio del  $82,3 \pm 3,5\%$  con una deseabilidad de 0,994. Para confirmar estas predicciones se realizaron ensayos en dichas condiciones por triplicado, obteniendo una extracción de litio del  $81,2 \pm 3,0\%$ , lo que confirmó los resultados predichos. Finalmente, teniendo en cuenta la ecuación del modelo (4), el proceso podría adaptarse a diferentes requisitos técnicos y económicos. Por ejemplo, el modelo predice que el tiempo de activación mecánica se puede reducir en 180 min, obteniendo extracciones de Li de 77,2  $\pm$  2,1%.

# CONCLUSIONES

En este trabajo se analizó la activación mecánica de la  $\alpha$ -espodumeno con NaF seguida de lixiviación con mezclas de NaF/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La optimización del proceso se realizó mediante DOE y RSM para obtener un modelo predictivo de todo el dominio experimental. El modelo de superficie de respuesta se validó y optimizó estadísticamente utilizando la función de deseabilidad.

Se determinó que el tiempo de molienda, la temperatura, el tiempo de lixiviación y la interacción de los dos últimos tienen un efecto positivo en la extracción de litio. La condición óptima (temperatura, 90 ° C; tiempo de lixiviación, 240 min y tiempo de molienda, 600 min) sugerida por el modelo predice una extracción de litio de  $82,3 \pm 3,5\%$  con una deseabilidad de 0,994. La prueba de confirmación coincidió con este resultado logrando una extracción de litio de  $81,2 \pm 3,0\%$ .

Los resultados obtenidos, muestran las bondades del uso de la metodología de superficie de respuesta, que optimiza los tiempos experimentales y por ende de inversión económica y da por resultado una predicción acertada del resultado experimental buscado.

# AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la UNCo PI B202-2017 y a la SIIP-UNCuyo por el aporte financiero a este trabajo de investigación.

# REFERENCIAS

- 1. A. Karrech, M.R. Azadi, M. Elchalakani, M.A. Shahin and A.C. Seibi. "A review on methods for liberating lithium from pegmatities", Mineral Engineering, 145. 2020.
- B.W. Jaskula. "2016 Minerals yearbook: Lithium (advance release)", USGS, https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/lithium/myb1-2016-lithi.pdf. 2018.
- 3. G.D. Rosales, M del C. Ruiz and M. H. Rodriguez. Novel process for the extraction of lithium from  $\beta$ -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 and M.H. Rodriguez, Efficient extraction of lithium from  $\beta$ -spodumene by direct roasting with NaF and leaching, Chemical Engineering Research and Design, 150 320–326. 2019.
- 5. G.D. Rosales, A.C.J. Resentera, R.G. Wuilloud, M.H. Rodriguez y M.R. Esquivel. Activación mecanoquímica de α-espodumeno con NaF". XIV Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales, Catamarca, Argentina, 2019.
- A.C. Resentera, M.R. Esquivel and M.H. Rodriguez. "Low-temperature lithium extraction from α-spodumene with NH4HF2: Modeling and optimization by least squares and artificial neural networks". Chemical Engineering Research and Design, 167 73–83. 2021.
- H.J. Gasalla, E. F. Aglietti, J. M. P. Lopez, E. Pereira and E. Changes in physicochemical properties of α-spodumene by mechanochemical treatment. Mater Chemestry Physics, 17, 379–389. 1987.

# RECICLADO DE PILAS PRIMARIAS POR VÍA HIDROMETALÚRGICA PARA LA EXTRACCIÓN DE ZN RECYCLING OF PRIMARY BATTERIES BY HYDROMETALURGICAL VIA FOR THE EXTRACTION OF Zn

Rosales, G.<sup>1,2</sup>; Godoy C.<sup>1</sup>; Pinna, E.<sup>1</sup>; Rodriguez, M.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratorio de Metalurgia Extractiva y Síntesis de Materiales (MESiMat), Instituto Interdisciplinario de Ciencias Básicas (ICB), UNCUYO-CONICET-FCEN, Padre Contreras 1300, M5502JMA, Mendoza, Argentina gd\_rosales@hotmail.com.

# RESUMEN

En este trabajo se ha desarrollado una nueva vía de reciclado de pilas alcalinas para la extracción del zinc, presente en estos dispositivos. La muestra fue preparada mediante desmantelado, separación y clasificación de los componentes de las pilas. Luego, se seleccionó el ánodo para los ensayos de lixiviación, el cual está compuesto principalmente por ZnO. Las variables operativas estudiadas fueron, concentración del agente lixiviante (CH<sub>3</sub>COOH), temperatura y tiempo de reacción. Además, el efecto y la interacción entre estos parámetros operativos sobre la eficiencia en la conversión de ZnO fueron seguidos mediante la metodología de superficie de respuesta basada en un diseño *D-Optimal*.

Los resultados obtenidos muestran que la concentración, la temperatura y el tiempo de lixiviación tienen un marcado efecto sobre la velocidad de la reacción de disolución de la muestra. El agente lixiviante resultó ser muy efectivo, alcanzando valores de conversión del ZnO del 97%.

Palabras Clave: pilas alcalinas, cinc, ZnO, metodología de superficie de respuesta.

# ABSTRACT

In this work, the recycling of alkaline batteries for the extraction of zinc, present in these devices, has been studied. The sample was prepared by dismantling, separating and classifying the components of the batteries. Then, the anode was selected for the leaching tests, which is mainly composed of ZnO. The operative variables studied were, concentration of leaching agent (CH<sub>3</sub>COOH), temperature and reaction time. The effect of the process parameters on the efficiency of ZnO conversion was studied using a response surface methodology based on a *D*-*Optimal* design.

The results obtained show that the concentration, the temperature and the leaching time have a marked effect on the speed of the dissolution reaction of the sample. The leachate turned out to be very effective, reaching ZnO conversion values of 97%.

Keywords: alkaline batteries, zinc, ZnO, response surface methodology.

# INTRODUCCIÓN

La demanda de pilas alcalinas (primarias) ha crecido notoriamente en los últimos años debido principalmente a su bajo costo y a que aún existen gran cantidad de dispositivos que las emplean (control remoto, juguetes, radios, y otros) [1]. En 2019, el mercado de este tipo de pilas fue de USD 7,48 mil millones y se proyecta que alcance los USD 10,71 mil millones para 2027 o sea

una tasa de crecimiento anual del 4,8% durante dicho período [2]. El principal problema que se plantea en Argentina es que cuando estas pilas quedan en desuso, no tienen aún una disposición final y/o tratamiento adecuado y terminan en vertederos no controlados provocando un grave problema ambiental. El reciclado de todos los componentes presentes en estos dispositivos primarios es el método de tratamiento más adecuado y conveniente. La ventaja principal del mismo radica en la reducción de la explotación minera debido a la producción de nuevos materiales a partir del reciclado de metales tales como: zinc, acero, manganeso, contenidos en las dichas pilas.

La hidrometalurgia aplicada a pilas del tipo Zn-Mn en desuso, se basa en general, en un pretratamiento de estos dispositivos, seguida de las etapas de lixiviación de sus componentes y precipitación [3]. Actualmente, los procesos hidrometalúrgicos son los más utilizados y de mayor aplicación debido a algunas ventajas, respecto a otros métodos de extracción, tales como: bajo costo, posible recuperación y/o reciclado del lixiviante y disminución de la contaminación del aire al trabajar en sistema cerrado.

También se han reportado nuevos métodos de extracción que trabajan con reactivos que no afectan al ambiente por ser biodegradables. En este sentido, se ha estudiado el uso de ácidos orgánicos pertenecientes a la "química verde", tales como los ácidos ascórbico y cítrico, para la reducción de Zn y Mn en la lixiviación de pilas alcalinas (Zn-MnO<sub>2</sub> y Zn-C), y su posterior precipitación química selectiva con NaOH o KOH, arrojando resultados de alrededor del 87% y el 100% de Mn y el 100% de Zn durante 3 h y a 90°C, respectivamente [4].

En este trabajo, se propone estudiar el efecto de las variables operativas sobre la conversión del ZnO (ánodo) de pilas alcalinas en desuso, utilizando ácido acético como agente lixiviante. En el diseño experimental y la optimización de estos parámetros operativos se utilizó la metodología de superficie de respuesta empleando un diseño *D*-optimal.

# EXPERIMENTAL

## Materiales

Las baterías utilizadas fueron provistas por la Municipalidad de la Ciudad de Mendoza (provincia de Mendoza). En una primera etapa se realizó el desmantelado de las pilas, separando las partes metálicas, plásticas, cátodo y ánodo (Figura 1).



Figura 1. Diagrama de flujo del proceso de desmantelado.

Después de realizar el desmantelado de las pilas, se seleccionó el material anódico para los ensayos de lixiviación. Este material anódico fue previamente secado, molido (en un molino de bolas) y caracterizado.

#### Equipamiento

Las muestras y los reactivos sólidos fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX) utilizando un equipo PANalytical Empyrean, Cu-K $\alpha$  operado a 40 kV y 30 mA. Los difractogramas experimentales se ajustaron con el software X'pert High Score 2.1.2.

Los experimentos de lixiviación se realizaron en un reactor de PVC cerrado de 500 mL, usando una plancha calefactora equipada con agitación magnética y un baño termostático de aceite.

#### Procedimiento

En el diseño experimental de las pruebas de lixiviación, se empleó un diseño *D-Optimal* con la finalidad de optimizar el proceso de extracción, mediante una correlación entre las variables independientes (factores) y la variable dependiente (respuesta) y obtener la ecuación modelo que representa el sistema de extracción.

Los parámetros operativos estudiados fueron: tiempo (5-60 min), temperatura (25-50°C) y concentración del agente lixiviante (3-12% v/v). Se mantuvieron constantes la relación sólido/líquido (5% p/v) y la velocidad de agitación (300 rpm). Los experimentos de lixiviación se diseñaron utilizando el software Design Expert 12, obteniendo como resultado 28 ensayos para evaluar las distintas variables.

Las cantidades de agente lixiviante fueron calculadas en base a la siguiente reacción de lixiviación propuesta.

$$2 \operatorname{CH}_{3}\operatorname{COOH} + \operatorname{ZnO} \rightarrow \operatorname{Zn}(\operatorname{CH}_{3}\operatorname{COO})_{2} + 2\operatorname{H}_{2}\operatorname{O}$$
(1)

El seguimiento de la reacción de disolución (conversión porcentual) fue calculado empleando la siguiente ecuación:

$$X\% = \left(\frac{m_0 - m}{m_0}\right) 100$$
 (2)

dónde: X, es la conversión de ZnO;  $m_0$ , es la masa inicial de muestra y m, es la masa remanente de la muestra luego de la reacción.

#### **RESULTADOS**

#### Caracterización de la muestra

Los resultados de la caracterización por difractometría de rayos X se presentan en la Figura 2. En la Figura 2, se puede observar la presencia de las fases ZnO y NiO. La presencia de ZnO se debe a que en sus primeras etapas, la reacción de descarga del ánodo en un electrolito altamente cáustico produce el ion zincato soluble:

$$Zn + 4OH^{-} \rightarrow Zn(OH)_{4}^{2-} + 2e^{-}$$
(3)

Luego, el electrolito se satura con zinc lo que hace que el producto de la reacción cambie a  $Zn(OH)_2$  y finalmente, el hidróxido de zinc se deshidrata lentamente a ZnO en la siguiente secuencia:

$$Zn + Zn(OH)_4^2 \rightarrow 2Zn(OH)_2 + 2e^-$$
(4)

$$Zn(OH)_2 \rightarrow ZnO + H_2O$$
(5)

La presencia de óxido de níquel se debe a que el colector de corriente de la pila está compuesto por una aleación que contiene níquel y debido a que se encuentra en contacto con dicho ánodo esta se va combinando con el material anódico.



Figura 2. Difractograma del material anódico.

#### Ensayos de lixiviación

Los resultados experimentales obtenidos se analizaron estadísticamente utilizando ANOVA, los cuales se presentan en la Tabla 1, que sugiere un modelo cuadrático con la siguiente ecuación para la conversión de ZnO.

 $ZnO X\% = -10.10 - 0.008t + 0.37T + 22.61C - 0.003t T + 0.02tC + 0.013TC - 1.22C^{2}$ (6)

Mediante la ecuación (6), se pueden hacer predicciones sobre la respuesta para los niveles dados en cada factor. Este modelo fue elegido porque es el que mejor ajusta los resultados experimentales. La capacidad de la ecuación obtenida para predecir la respuesta se investiga de acuerdo con el coeficiente de regresión ( $R^2$ ) y  $R^2$  ajustado ( $R^2_{adj}$ ) dados en la Tabla 1. Estos valores de  $R^2$  (0,9994) y  $R^2_{adj}$  (0,9991) y la concordancia entre ellos muestran que este modelo tiene una capacidad razonable para predecir la respuesta.

Además, se construyeron los gráficos de superficie de respuesta desde la ecuación del modelo para determinar el efecto de las variables independientes en la conversión del ZnO. Los gráficos de superficie de respuesta se trazaron para dos variables seleccionadas, mientras que una variable se mantuvo en el nivel intermedio. Los gráficos de la superficie de respuesta obtenidos con la ecuación del modelo se muestran en la Figura 3.

La Figura 3(a) muestra que la temperatura, el tiempo de lixiviación y la combinación de ambas variables tienen un marcado efecto sobre la conversión de ZnO, alcanzando un valor máximo del 97% para una temperatura de 50°C, 60 min de lixiviación y una concentración de 7,5% v/v de HAc. En las Figuras 3(b) y 3(c) se puede ver que la concentración de HAc provoca un aumento en los valores de conversión para todas las temperaturas y tiempos de reacción. Debido al efecto positivo de los tres factores, se obtienen condiciones óptimas de lixiviación en los

siguientes valores, temperatura, 50°C; tiempo de lixiviación, 60 min y concentración de HAc, 8% v/v.

	Suma de	Media	Valor-f	Valor-p	
	cuadrados	cuadrática			
Modelo	13322,07	1903,15	3752,47	< 0,0001	Significativo
t-Tiempo	16,4	16,4	32,34	< 0,0001	
T-Temperatura	2,78	2,78	5,48	0,0325	
C-Conc. HAc.	6840,36	6840,36	13487,24	< 0,0001	
tT	10,7	10,7	21,1	0,0003	
tC	68,08	68,08	134,23	< 0,0001	
TC	5,67	5,67	11,18	0,0041	
C <sup>2</sup>	2438,47	2438,47	4807,96	< 0,0001	
Residual	8,11	0,5072			
Falta de ajuste	3,26	0,5430	1,12	0,4167	No significativo
Error Puro	4,86	0,4857			
Correlación Total	13555,31				
Desviación estándar	0,7122	R <sup>2</sup>	0,9994		
Media	74,99	R <sup>2</sup> ajustado	0,9991		

Tabla 1. Resultados análisis ANOVA



Figura 3. Gráficos de superficie de respuesta para la conversión de ZnO.

## CONCLUSIONES

En este trabajo se analizó la conversión de ZnO del ánodo de pilas alcalinas mediante lixiviación con ácido acético. La optimización del proceso se realizó mediante DOE y RSM para obtener un modelo predictivo de todo el dominio experimental. Este modelo de superficie de respuesta se validó y optimizó estadísticamente utilizando la función de deseabilidad.

Se determinó que la concentración de agente lixiviante, la temperatura y el tiempo de lixiviación y la interacción de los dos últimos tienen un efecto positivo en la conversión del ZnO. La condición óptima de conversión del ZnO, del 97%, sugerida por el modelo fue temperatura, 50°C; tiempo de lixiviación, 60 min y concentración de HAc, 8% v/v.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la SIIP-UNCuyo y a la ANPCyT (PICTO 2016-0079) por el aporte financiero a este trabajo de investigación.

## REFERENCIAS

- 1. Informe de gestión de pilas y baterías eléctricas en Argentina. INTI. 2016.
- "Alkaline Battery Market Size, Share and COVID-19 Impact Analysis, By Product (Primary and Secondary), By Size (AA, AAA, 9 Volt, and Others), By Application (Remote Control, Consumer Electronics, Toys & Radios, and Others), and Regional Forecast, 2020-2027.
- 3. E. Sayilgan, T. Kukrer, G. Civelekoglu, F. Ferella, A. Akcil, F. Veglio and M. A. Kitis. "Review of technologies for the recovery of metals from spent alkaline and zinc-carbon batteries". Hydrometallurgy, 97 (3-4), 158-166, 2009.
- 4. S. M. Sadeghi, V. Guillame, F. F.Isabel and M. V. M. Helena. "Selective leaching of Zn from spent alkaline batteries using environmentally friendly approaches". Waste Management, 60, 696-705, 2017.
- 5. D. Linden and T. B. Rddy. Handbook of batteries. 3° edition. 2002.
- D. Linden. Alkaline manganese dioxide cells, 2° edition Mc Graw-Hill Inc., New York. 1995.

# RECUPERACIÓN DE ORO DESDE SOLUCIONES DE TIOSULFATO EN MUESTRAS DE MINERAL REFRACTARIO AL CIANURO GOLD RECOVERY FROM THIOSULPHATE SOLUTION IN SAMPLES OF REFRACTORY MINERAL TO CYANIDE

Torres, F.<sup>1</sup>; Tua, A.S.<sup>1</sup>; Onorato, R.<sup>2</sup>; Aballay, A.A.<sup>2</sup>; Rojas, P.<sup>2</sup>; Marzano, A.<sup>2</sup>; Manrique, E.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Cátedra de Hidrometalurgia y Electrometalurgia. Facultad de Tecnología y Ciencias Aplicadas. Universidad Nacional de Catamarca. Maximio Victoria Nº 55 (4700). <sup>2</sup>Catamarca, Argentina. TE: 54-3834-435112.

Minas Argentinas S.A. Área de Procesos. Mina Gualcamayo. Dpto Jáchal. San Juan. ftorres@tecno.unca.edu.ar

## RESUMEN

La lixiviación de oro se realiza con soluciones cianuradas. El reactivo alternativo más estudiado es el tiosulfato de amonio, con recuperaciones y cinética de lixiviación similares al cianuro. En minerales que presentan carbón en su matriz, en las que las soluciones cianuradas no recuperan oro o lo hacen a valores no económicos, la utilización del tiosulfato de amonio (fertilizante usado en agricultura) tiene ventajas. Por la deficiente adsorción del complejo oro-tiosulfato en el carbón, el oro lixiviado es extraído a recuperaciones aceptables, mientras que el complejo oro-cianuro al tener un alto poder de adsorción sobre el carbón, a medida que se forma este complejo, el carbón de la matriz lo atrapa y no permite recuperarlo (efecto "preg-robbing"). Es precisamente la muy baja adsorción del complejo oro-tiosulfato en carbón, lo que explica el éxito de su uso en la lixiviación de menas carbonáceas. Se han realizado ensayos de lixiviación con tiosulfato de amonio y luego de ello extracción del oro desde la solución cianurándola a muy bajas concentraciones. Se ha determinado mediante este proceso, que el complejo oro-tiosulfato, se pasa totalmente a complejo oro-cianuro, lo que hace posible su extracción posterior por cualquiera de los métodos usados y conocidos.

Este método tiene grandes ventajas con relación a los procesos hasta hoy desarrollados para la extracción de oro desde las soluciones de tiosulfato como precipitación con cinc, resinas de intercambio iónico y adsorción por carbón activado. El uso de la combinación: lixiviación del oro con tiosulfato-cianuración-extracción, permite a las plantas de proceso en operación continuar el tratamiento con los métodos actuales de recuperación de oro cambiando solamente el reactivo de lixiviación. A futuro, podría extenderse la lixiviación con soluciones de tiosulfato de amonio a todo tipo de minerales, cambiando el cianuro por tiosulfato de amonio, con menores costos operativos y de inversión y un menor riesgo ambiental. Un aspecto no menos positivo es el hecho de confinar el uso del cianuro a la planta de tratamiento, para la cianuración del complejo oro-tiosulfato, mediante el uso de tanques cerrados, reduciendo el contacto con el medio ambiente.

Palabras clave: lixiviación oro; menas refractarias; tiosulfato; medio ambiente

## ABSTRACT

Gold leaching is done with cyanide solutions. The most widely studied alternative reagent is ammonium thiosulfate, with similar recoveries and leaching kinetics. In minerals that have carbon in their matrix, in which cyanide solutions do not recover gold or do so at uneconomic values, the use of ammonium thiosulfate (fertilizer used in agriculture) has advantages, due to the poor adsorption of the gold-thiosulfate complex to the coal, the leached gold is extracted to acceptable recoveries, while the gold-cyanide complex, having a high adsorption power on the coal, as this complex is formed, the carbon of the matrix traps it and does not allow it to be recovered (preg-robbing effect). It is precisely the very low adsorption of the gold-thiosulfate complex in carbon, which explains the success of its use in the leaching of carbonaceous ores. Leaching tests have been carried out with ammonium thiosulfate and thereafter extraction of gold from the solution cyanidating it at very low concentrations. It has been determined through this process that the gold-thiosulfate complex is completely converted to the gold-cyanide complex, which makes possible its subsequent extraction by any of the methods used and known.

This method has great advantages in relation to the processes developed to date for the extraction of gold from thiosulfate solutions such as zinc precipitation, ion exchange resins and adsorption by activated carbon. The use of the combination: gold leaching with thiosulfate-cyanidation-extraction, allows operating process plants to continue treatment with current gold recovery methods by changing only the leaching reagent. In the future, leaching with ammonium thiosulfate solutions could be extended to all types of minerals, changing cyanide to ammonium thiosulfate, with lower investment and operating costs and lower environmental risk. A no less positive aspect is the fact of confining the use of cyanide to the treatment plant, for the cyanidation of the gold-thiosulfate complex, through the use of closed tanks, reducing contact with the environment.

Keywords: gold leaching; refractory ores; thiosulphate; environment

# INTRODUCCIÓN

Los tres problemas principales en el uso del cianuro como lixiviante del oro son:

1) Alto consumo de cianuro y oxígeno en menas que contienen consumidores de cianuro "cianicidas", como cobre, arsénico, antimonio, cinc y níquel que resultan en bajas recuperaciones de oro.

2) Bajas a nulas recuperaciones de oro en menas carbonáceas refractarias.

3) Alto costo de manejo y protección por manejo ambiental.

La reacción global de la disolución del oro con tiosulfato puede expresarse como sigue:

$$4Au^{\circ} + 8 S_2O_3^{2-} + O_2 + 2 H_2O \rightleftharpoons 4Au (S_2O_3)_2^{3-} + 4OH^{-}$$
(1)

La disolución de oro en una solución de tiosulfato de amonio o sodio, es una reacción que puede ser catalizada directamente por la presencia de ión cúprico. El agente oxidante del oro metálico aparece en la solución como ión cúprico, en forma de tetramina de cobre: Cu  $(NH_3)_4^{2+}$ . En el área anódica, el oro es acomplejado simultáneamente tanto por el tiosulfato como por el amoniaco.

# Recuperación del oro desde la solución rica (PLS) oro-tiosulfato

Aunque la lixiviación de metales preciosos con tiosulfato de amonio se ha investigado extensamente, la recuperación de oro y plata desde estas soluciones lixiviantes, no se ha estudiado adecuadamente todavía [1 a 13]. Para la recuperación de oro y plata de soluciones ricas (PLS) provenientes de lixiviación, se pueden aplicar los mismos métodos que a las soluciones con cianuro, como son: la cementación con polvo de cinc, la adsorción en resinas de intercambio iónico (tipo aniónica) seguido de una cementación, la extracción de oro con mezcla de aminas primarias y agentes neutros o la adsorción en carbón activado (columnas, CIP, CIL) seguido de una electro-obtención. El uso de electro-obtención como proceso de recuperación

del oro en solución, es aplicable solamente cuando su concentración en la solución rica es alta, para que este sea económico. Dado que los procesos de lixiviación aplicados a menas de baja ley entregan concentraciones bajas, no es económico tratarlas por electroobtención en forma directa. El empleo de metales como agentes precipitantes para oro proponen al Cu, Al y Zn. De los tres, el Cinc ha demostrado poseer las mayores ventajas económicas y técnicas lo que ha generado uno de los métodos más ampliamente utilizados. Incluso, es un agente más económico, en comparación al cobre y al aluminio, situación que refleja aún más la ventaja de usar este agente cementante.

#### ESTUDIO TERMODINÁMICO MEDIANTE SOFTWARE DE DOMINIO PÚBLICO MEDUSA

#### **Parte experimental**

Usando el software Hydra-Medusa, se estudió la especiación en un sistema oro-tiosulfato de amonio (catalizado con cobre)-cianuro.

#### Resultados y discusión

Mediante gráficos Fracción (%) vs pH (Figura 1 y 2) pueden verse los complejos en toda la faja de pH.



Figura 1. Especiación química del oro. Sistema [CN<sup>-</sup>]=0.0 (M),  $[S_2O_3^{2^-}]=0.8$  (M),  $[Au^+]=1.16$  ppm,  $[Cu^{2^+}]=0.$ 

Del estudio termodinámico se puede ver que, a las concentraciones que se usan en la lixiviación de oro con tiosulfato de amonio, las soluciones obtenidas (solución rica en oro) en las que el oro se encuentra como complejo oro-tiosulfato, al ser cianuradas el complejo oro-tiosulfato

(menos estable) se pasa completamente a complejo oro-cianuro (más estable), en acuerdo a sus constantes de estabilidad mencionadas.



Figura 2. Especiación química del oro. Sistema [CN<sup>-</sup>]=0.001 (M), [S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>]=0.8 (M), [Au<sup>+</sup>]=1.16 ppm, [Cu<sup>2+</sup>]=0.05 (M), [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]=0.4 (M).

# ESTUDIO DE CIANURACIÓN DE SOLUCIÓN RICA DE TIOSULFATO

## Parte experimental

El objetivo de estos ensayos fue cianurar las soluciones sintéticas obtenidas en una lixiviación de botón de oro doré, con tiosulfato de amonio.

El procedimiento experimental fue el siguiente:

1) Se toma oro procedente de fusión (Au°) y se coloca en vaso de precipitado.

2) Se agrega una solución de tiosulfato de Sodio- $NH_4OH-SO_4Cux5H_2O$  a las siguientes concentraciones: Tiosulfato de Sodio= 0,5M;  $SO_4Cux5H_2O= 0,005$  M e  $NH_4OH=0,8M$ .

3) Se agita hasta disolución y formación del complejo

4) Se agrega CNNa en concentraciones (50; 500; 5000ppm)

5) Los frascos con las 3 concentraciones de CNNa y un frasco con el complejo Au-Tiosulfato se contactaron con 10 gramos de carbón activado.

## Resultados y discusión

La Figura 3 presenta los resultados de la cianuración de las soluciones de tiosulfato y adsorción posterior con carbón activado.

Se observa que, en soluciones sintéticas, el complejo oro-tiosulfato se pasa totalmente a complejo oro cianuro a partir de 500 ppm, en ensayos posteriores quedó demostrado que con una concentración de Cianuro de 100 ppm el complejo pasa totalmente a Au-CN, verificándose la termodinámica estudiada mediante el software MEDUSA.



Figura 3. Resultados de la cianuración de las soluciones de tiosulfato y adsorción posterior con carbón activado.

# CONCLUSIONES

- Los ensayos en muestras sintéticas demostraron que a concentraciones de 50 ppm el 98,17% del complejo se pasa a oro-cianuro y a 500 ppm todo el complejo oro tiosulfato pasa a complejo oro-cianuro como indica la termodinámica estudiada.
- Al pasar el complejo Au-Tiosulfato al complejo Au-CN, se puede aplicar el bien conocido proceso de adsorción por carbón activado que obtiene muy buenas recuperaciones, en lugar de los procesos definidos para la recuperación del complejo Au-Tiosulfato que se han aplicado en muy pocas plantas.
- El proceso podría ser aplicado a plantas en operación que están actualmente procesando minerales de oro mediante lixiviación en pilas y adsorción por carbón activado (Adsorción-Desorción-Recuperación) y que poseen reservas minerales con materia carbonosa en su matriz y que dan muy bajas o nulas recuperaciones de oro por efecto preg-robbing, aún usando Carbon in Leach (CIL)
- Podría ser aplicado también en procesos de lixiviación para cualquier tipo de mineral portador de oro, usando el tiosulfato de amonio como lixiviante y luego cianurando las soluciones de tiosulfato, para entrar a cualquiera de los procesos posteriores de extracción, esto es, adsorción por carbón activado o Merril Crowe.
- En ambos casos, este proceso contribuirá a mejorar en gran medida la percepción ambiental de la minería del oro.

# REFERENCIAS

- 1. P. Navarro, R. Alvarez, C. Vargas, C and F.J. Alguacil. "On the use of zinc for gold cementation from ammoniacal-thiosulfate solutions". Minerals Engineering 17 (2004) pp 825-831.
- W.T. Yen et al. "Theory and Practice of Gold and Silver Extraction". pp 32 50, (1996).

- 3. C.K. Chu, P.L. Breuer and M.I. Jeffrey. "The impact of thiosulfate oxidation products on the oxidation of gold in ammonia thiosulfate solution". Minerals Engineering 16, (2003), pp 265-271.
- 4. I. Chandra and M.I. Jeffrey. "A fundamental study of ferric oxalate for dissolving gold in thiosulfate solutions". Hidrometallurgy 77 (2005) pp 191-200.
- 5. R.Y. Wan and K. Marc Le Vier. "Solution chemistry factors for gold thiosulfate heap leaching". International Journal of Mineral Processing (2003). pp 311-322.
- W.T. Yen and M. Aghamirian. "Gold extraction from mild refractory ore using ammonium thiosulfate". International Symposium on Gold Recovery, Montreal, May 3–6, CIM. 1998.
- 7. X.M. Zhang, G. Senanayake and M.J. Nicol. "A study of the gold colloid dissolution kinetics in oxygenated ammoniacal thiosulfate solutions". Hidrometallurgy (2004). Article in press.
- 8. A. Gosse, G. Dicinoski, M. Shaw and P. Haddad. "Leaching and recovery of gold using ammoniacal thiosulfate leach liquors A review". Hidrometallurgy 69 (2003), pp 1-23.
- 9. M.G. Aylmore and D.M. Muir. "Thiosulfate leachig of gold a review". Minerals Engineering Vol. 14, N°2 pp 135-174. (2001)
- 10. C. Xia. "Thiosulfate stability in gold leaching process". Thesis for the degree of Master of Science. Queen's University, Ontario, Canada. May (2001).
- P. Navarro, A. Villarroel y F. Alguacil. "Lixiviación de oro con tiosulfato de amonio catalizado con ion cúprico desde un concentrado polimetálico". P. Jornadas SAM-CONAMET – AAS, (2001).
- 12. M.I. Jeffrey. "Kinetic aspects of gold and silver leaching in ammonia-thiosulfate solutions". Hydrometallurgy 60 (2001) pp 7-16.
- 13. G. Senanayake. "Gold Leachng by copper (II) in amoniacal thiosulphate solutions in the presence of Additives. Part I: A review of the effect of hard-soft and Lewis acid-base properties and interactions of ions". Hydrometallurgy 115-116 (2012) pp-1-20.

# RESEÑA SOBRE LOS DIFERENTES USOS DE LA ENERGÍA TÉRMICA SOLAR EN LA INDUSTRIA. APLICACIONES EN EL SECTOR MINERO SOLAR THERMAL ENERGY USES IN THE INDUSTRY AND ITS APPLICATIONS IN MINING. A REVIEW

Valdez, S.<sup>1,2,3</sup>; Thames, M.<sup>1</sup>; Orce, A.<sup>1,2,3</sup>; Kwok, L.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>INIQUI (CONICET), Av. Bolivia 5150, Salta Argentina

<sup>2</sup>Universidad Nacional de Salta, Av. Bolivia 5150, Salta Argentina
<sup>3</sup>Consejo de Investigación de la Universidad Nacional de Salta, Av. Bolivia 5150, Salta Argentina
skvaldez@gmail.com; core.mtc@hotmail.com; agustina.orce@gmail.com; khidalgo@unsa.edu.ar

#### RESUMEN

La energía térmica solar es empleada en diversos sectores tales como: residencial, comercial e industrial. Según estudios preliminares, la energía solar total que recibe la Tierra en una hora es suficiente para satisfacer la demanda mundial de energía por año, siendo una alternativa sustentable en reemplazo de las actuales energías derivadas del consumo de combustibles fósiles. En Argentina la energía solar se emplea con fines domésticos: cocinas, calefones y generadores eléctricos. En el sector industrial, la energía térmica consumida es en gran medida empleada para procesos pirometalúrgicos y para el calentamiento de corrientes de procesos. Actualmente existen estudios sobre reactores térmicos solares y acumuladores de energía solar que permitirían realizar procesos pirometalúrgicos se llevan a cabo a temperaturas entre 400-1.100°C. En este trabajo se realiza una revisión del estado del arte del empleo de la energía solar en la industria a nivel mundial, discutiendo las tendencias, el potencial de utilización, las barreras de aplicación a gran escala, el diseño de equipos y la factibilidad de su aplicación en la región de la Puna Salteña en donde diversos autores han demostrado la existencia de condiciones de irradiación únicas a nivel mundial.

Palabras Clave: energía solar, pirometalurgia, energías renovables.

## ABSTRACT

Thermal solar energy can be used in different sectors such as: residential, commercial and industrial. Preliminary studies indicate that the total amount of energy that Earth received in one hour is enough to satisfy the annual energy demand worldwide. Therefore, solar thermal energy is a green alternative to replace fossil fuels. In Argentina solar energy is used at domestic level in stoves, water heaters and electric generators. In the industrial sector thermal energy is used in different processes. Nowadays, there are studies about solar thermal reactors and solar energy storage that could be use to develop continue thermal processes, reaching up to 1.100°C. The majority of pyrometallurgical processes occurs between 400-1.100°C. In this work it is made a review about the state of the art of solar energy and it uses in industries around the world. Several authors demonstrated that Puna region has unique radiation levels worldwide. Tendencies, potential for great scale use, equipment design and the possibility of solar energy application in the Puna region are also discussed.

Keywords: solar energy, pyrometallurgy, green energies.

#### Consumo energético en el mundo y en Argentina

Con el crecimiento de la industria y del nivel de confort que persigue la sociedad, aumentan también los efectos negativos producto de la actividad humana tales como consumo de recursos o combustibles no renovables, generación de CO<sub>2</sub>, aumento del efecto invernadero. La concientización sobre la importancia de cuidar el medio ambiente hizo que se estudien y se lleven a la práctica el empleo de distintas formas de energías alternativas amigables con el medio ambiente; entre ellas la energía solar. Este tipo de energía puede emplearse para generar electricidad a través de un panel fotovoltaico (energía fotovoltaica) o, a través de tecnologías de concentración, puede ser convertida en energía térmica y química.

#### Energía eléctrica

En la Figura 1 se muestra el consumo energético mundial hasta el año 2018 y la proyección de la demanda hasta el 2050 de distintos tipos de energía, elaborada con datos obtenidos a partir de [1]. En la Figura se puede observar la caída en la demanda de combustibles fósiles, siendo la más notoria la del petróleo; por otro lado, para compensar esta disminución la demanda de electricidad aumenta. En la Figura 2 se muestra los GW instalados en 2019, a nivel mundial, y las proyecciones hasta el año 2024 [2], esta proyección supone que habrá un incremento en el consumo de energía eléctrica coincidiendo con lo estimado por [1].



Figura 1. Demanda de Energía por año. Periodo 2000-2050. Elaboración propia a partir de [1]



Figura 2. Potencia instalada en GW. Proyección 2019-2024. Elaboración propia a partir de [2]

En Argentina la Ley Nº 26190/06 propicia el fomento para el uso de las fuentes renovables de energía destinada a la producción de energía eléctrica. Esta ley propende a la diversificación de la matriz energética Nacional favoreciendo el uso de energías renovables y contribuyendo a la mitigación del cambio climático [3]. Esto ya puede observarse en lo que respecta a la generación de electricidad a partir de la radiación solar. Hasta mayo de 2018, en las provincias de Cuyo y el Noroeste argentino, operaban 18 parques solares, con una potencia nominal entre 1-80 MW. Existen además 19 proyectos en estudio o construcción, entre ellos en Cauchari, Jujuy, de 300

MW y en Cafayate, Salta, uno de 100MW [4]. En las regiones del NOA y Cuyo, la irradiación horizontal global (GHI, por sus siglas en inglés) oscila entre 2.400 y 2.700 kWh/m<sup>2</sup> (kilowatts-hora por metro cuadrado) [5].

#### Energía solar térmica

La energía solar térmica o energía termosolar, es un tipo de energía solar que consiste en el aprovechamiento de la energía del Sol para producir calor con el que calentar agua, otro fluido o aire mediante colectores solares. Estos sistemas pueden usarse en viviendas para suministrar agua caliente para uso sanitario o en industrias con distintos fines. Esta tecnología se ha difundido ya en varios países a nivel masivo [6]. Las aplicaciones de la energía solar térmica en procesos industriales pequeños se extienden a: precalentamiento de agua de procesos, calefacción, aire caliente y refrigeración. También en piletas de evaporación para obtener sal de salmueras, para producir vapor para la fabricación de algunos alimentos, en secadores solares para secar madera, alimentos y cultivos; cocinas solares que emplean la radiación solar para cocinar, secar y pasteurizar. La energía solar térmica se emplea también en hornos solares; destiladores solares para procesar agua potable, etc; siendo en este caso necesaria energía solar térmica de temperatura baja (60°C-80°C), media (60-100°C) y de temperatura alta (>500°C) [7]. En Argentina la energía solar se emplea con fines domésticos, ya sea para producir energía eléctrica (energía fotovoltaica) o para calentar agua, principalmente en zonas donde no existe el abastecimiento de energía eléctrica de red. Los concentradores desarrollados para las escuelas albergues son generadores de energía térmica que alcanzan temperaturas desde 100° C a 300° C y pueden ser utilizados en múltiples aplicaciones a pequeña escala. Por ejemplo, se ha resuelto el problema de producción de leche pasteurizada para la confección de queso de leche de cabra en la zona de Amblayo, en los Valles Calchaquíes, también para producción de dulces artesanales y en secaderos agropecuarios para calentar aire a 50°C [6].

A nivel industrial, en Solar Heat por Industrial Processes (SHIP), se muestra un mapa indicando los países que emplean energía solar en sus industrias y las características de las mismas. La energía solar se emplea para calefaccionar agua de proceso, aire, o el fluido necesario a temperaturas entre 50-120°C.

En Argentina, la energía solar se emplea mayormente con fines domésticos. Industrialmente una tabacalera emplea esta tecnología para la operación de secado. El área del colector solar empleado es de 737 m<sup>2</sup> alcanzando una potencia termal instalada de 516 kWth [8].

La energía solar térmica de alta temperatura utiliza la tecnología termosolar de concentración (CSP en inglés), la cual usa espejos y lentes para concentrar una gran cantidad de luz solar sobre una superficie pequeña. Esto genera mucho calor, el cual calienta un fluido y éste impulsa un motor térmico que genera electricidad. La energía solar térmica de concentración es mucho más eficiente que la energía fotovoltaica, lo cual reduce el tamaño de los colectores y, por tanto, la superficie necesaria para su instalación, disminuyendo el impacto ambiental y su costo. Este tipo de tecnología existe en California y España, quien tenía una capacidad instalada de 2.362MW a comienzos de 2016, convirtiéndose en líder mundial en CSP. Actualmente existe un interés notable por la energía solar térmica de alta temperatura de concentración en el Norte de África y el Medio Oriente, así como en India y China [9].

Otra aplicación de la energía solar térmica es como fuente de energía para la obtención de combustibles sintéticos. Para ello debe concentrarse la energía térmica antes de poder emplearla como fuente de energía para que ocurran reacciones químicas endotérmicas [10]. Yadav y Banerjee [11] realizaron un análisis de diferentes procesos industriales en donde se emplea la energía térmica señalando que el costo de producción de hidrógeno para obtener combustibles solares se estima entre 3,21-6,21 U\$S/kg. Éste es menor que el obtenido mediante ciclos

termoquímicos y electrólisis empleando energía solar concentrada (CSP), 7,17-19,26 U\$S/kg y 3,15-10,23 U\$S/kg respectivamente.

#### Energía solar en minería

En lo que a minería se refiere, los requerimientos energéticos de la mayoría de las operaciones de beneficio se cubren mediante energía eléctrica. Los requerimientos de combustible empleados en los procesos del beneficio son, fundamentalmente, para los quemadores de los hornos de calcinación y fusión, de las calderas y el secado de productos. La tecnología solar existente puede cubrir total o parcialmente estas necesidades. En la actualidad existen empresas mineras en el mundo que emplean la energía térmica solar para el calentamiento de agua de proceso a temperaturas inferiores a 80°C [8]. En Chile se consumen 27.510kWth en procesos de electrodeposición de cobre mientras que en México se consumen 4.400 kWth en operaciones desarrolladas dentro de una mina de cobre, cubriendo el 58% de la demanda de calor del proceso [8] y [12]. Los procesos industriales pirometalúrgicos involucran temperaturas que pueden llegar a superar los 1000°C. El uso de energía solar concentrada para calentar hornos rotatorios para diversas aplicaciones fue estudiado previamente [13, 14, 15]. Aunque la implementación de la energía solar demostró una alta eficiencia y viabilidad técnica, la economía de los procesos impulsados por la energía solar no ha sido favorable en comparación con la de los procesos convencionales. La producción solar de cal, por ejemplo, sólo puede competir con el proceso convencional basado en combustibles fósiles si se requiere una pureza especial del producto [16]. Además, se ha demostrado que incluso un horno a escala piloto de 10 kW calefaccionado por energía solar requiere un par de horas para alcanzar un estado cuasi estable [15].

Dada las altas temperaturas involucradas los procesos pirometalúrgicos éstos deben ser continuos; en consecuencia, el calor del proceso debe proporcionarse también en ausencia de radiación solar. Para el almacenamiento de energía solar pueden emplearse reacciones termoquímicas reversibles de tipo sólido-gas o emplear vidrios silicados, Gigantino et al. [17] estudiaron el almacenamiento de energía proveniente de un concentrador solar; para ello estudiaron el ciclo de carbonatación-calcinación de la reacción entre CO<sub>2</sub> y SrO para formar SrCO<sub>3</sub>. Los autores encontraron el porcentaje óptimo de SrO en el material empleado que permite ciclos estables a 1000°C. Casati et al. [18] investigaron la capacidad de acumulación de calor de vidrios silicados; sus resultados preliminares indican que el material ensayado puede absorber la radiación solar hasta temperaturas mayores a 1.300°C. Davis et al. [20] desarrollaron un reactor que emplea energía solar concentrada para calcinar alúmina (Al(OH)<sub>3</sub>); las temperaturas de operación variaron entre 1.160-1.550 K y se obtuvo una conversión a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>del 95,8% luego de un tiempo de residencia de 3 segundos.

Steinfeld y Müller [20] proponen un modelo de reactor que permite la gasificación de partículas carbonáceas a altas presiones; a escala laboratorio obtuvieron una conversión casi total a presiones de trabajo superiores a  $3x10^5$ Pa, con una velocidad de alimentación de  $9x10^{-6}$  kg s<sup>-1</sup> y una concentración de energía promedio de 2.700 soles (1 sol= 1KW m<sup>-2</sup>). La eficiencia energética a altas presiones de este reactor fue del 40%.

A modo de ejemplo, en el NOA la calcinación de boratos en horno rotativo, se lleva a cabo entre 630-1.100°C y la de caliza para obtener cal ocurre entre 900-1.200°C. Por lo tanto, la energía solar podría reemplazar la tecnología tradicional para llevar a cabo estos procesos.

#### Posibilidades de aplicación de la Energía solar en mineras

La posibilidad que tienen las mineras de emplear energías renovables (o energías verdes) será, de acuerdo a [21] según:

*Ubicación y diseño de la mina*: relacionados con las características del terreno y clima del lugar, en donde la radiación solar de la zona y la disponibilidad de terreno son aspectos primordiales

a considerar. Dentro del diseño de la mina se destacan los perfiles de carga y la vida útil del proyecto.

*Acceso a la red:* si la minera no tiene acceso a las redes disponibles (o no son suficientes para abastecer la demanda), será necesario recurrir a fuentes alternativas de energía. En el caso de que el abastecimiento sea a través de energía solar, será necesario considerar la estabilidad del servicio ya que los procesos mineros tienen poca tolerancia a los cortes o paradas.

*Etapas del proyecto:* si bien la mayor parte de la energía requerida será consumida durante las operaciones de producción, también es posible emplear este tipo de energías en las etapas de exploración y cierre de mina, en donde las operaciones son alimentadas generalmente por generadores diésel, lo que conlleva altos costos operativos y se debe asegurar el suministro de combustible fósil.

*Legal:* de acuerdo a las normativas y leyes establecidas en el país en el ámbito de las energías renovables, las condiciones favorecen la implementación de las llamadas energías verdes.

*Beneficiarios del servicio:* la mina se beneficia de la fuente de energía alternativa, y además es posible "inyectar" los excedentes a las redes de distribución cercanas; sumado a esto, los pueblos y comunidades cercanas a los proyectos también se verían favorecidas ya que podrían acceder a energía eléctrica.

*Disminución de los costos:* el avance tecnológico hace que las proyecciones hacia el 2030 supongan una reducción de hasta un 75% en los costos operativos y de almacenamiento de energía respecto de los valores actuales (200 USD/kWh).

#### Análisis FODA para la energía solar

Siguiendo la metodología empleada para la planificación estratégica, un análisis FODA nos permitirá tomar decisiones en función del análisis de los entornos internos y externos, los cuales permitirán definir las Fortalezas, Oportunidades, Debilidades y Amenazas para el empleo de la energía solar en nuestro país [4] y [5] (Ver Tabla 1).

#### Tabla 1. Análisis FODA.

FORTALEZAS	<b>OPORTUNIDADES</b>	DEBILIDADES	AMENAZAS
<ul> <li>Desarrollo permanente de nuevas tecnologías.</li> <li>Programas energéticos propuestos por el Gobierno Nacional.</li> <li>Adaptabilidad de recursos a distintos procesos.</li> <li>Condiciones climáticas favorables.</li> <li>Precios de generación competitivos con los de países latinoamericanos.</li> <li>Desarrollo de cadenas energéticas en bloques modulares</li> </ul>	<ul> <li>Avances en el programa RenovAr.</li> <li>Diversas empresas en el mundo utilizan esta tecnología para diferentes procesos.</li> <li>Reducción de impuestos sobre las inversiones.</li> <li>Reglamentaciones fijan las demandas a satisfacer para el año 2025.</li> <li>Disminución de costos de equipos para almacenamiento de energía.</li> <li>Posibilidad de vender los excesos y suministrar a pueblos cercanos.</li> </ul>	<ul> <li>Alto costo de inversión inicial.</li> <li>Requerimientos de grandes espacios planos para la instalación de centrales.</li> <li>Falta de equipos de almacenamiento de energía.</li> </ul>	<ul> <li>Falta de estabilidad en las políticas.</li> <li>Las condiciones climáticas definen la adecuación de instalación.</li> <li>Restricción en las importaciones.</li> <li>Pandemia por el COVID-19, reduce las actividades económicas.</li> <li>Aumento de la inflación y volatilidad del dólar.</li> </ul>

## **CONCLUSIONES**

En nuestro país, los índices de radiación solar de las regiones NOA y Cuyo, permiten pensar su aprovechamiento como fuente energética en procesos mineros, ya sea para generar electricidad o como fuente de energía solar térmica. Como se desarrolló en el trabajo, Argentina cuenta con suficientes antecedentes en la generación de energía fotovoltaica. Además, los nuevos desarrollos en esta tecnología, provocaron una importante disminución en los costos de instalación y operativos. De esta manera se podría cubrir total o parcialmente las necesidades del sector minero. Estos desarrollos, junto con el interés por parte del Estado en fomentar el uso de las energías renovables, propician un escenario favorable para su implementación en minería, incluso en operaciones con alto consumo energético como los procesos

pirometalúrgicos. Sin duda, los avances en el aprovechamiento de la energía solar, sobre todo en el almacenamiento energético, permitirán avanzar en el desarrollo de procesos mineros continuos cada vez más limpios, haciendo de la minería una actividad más sustentable.

## REFERENCIAS

- 1. Det Norske Veritas (DNV GL "Energy Transition Outlook 2019") (2018)
- 2. Solar Power Europe, Global Market Outlook for Solar Power 2020 2024. (2020)
- 3. M. Roitman, A. Mestrallet, M. D. Aramburu y R. Rossi. Revista Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Vol. 2, No. 2, Septiembre 2015.
- 4. https://www.argentina.gob.ar/energia/energia-electrica/renovables/plantas-de-energia-renovable. Accedido: Mayo 2020.
- 5. Solar Plaza, "Energía solar en Argentina". El Futuro Solar (2018).
- 6. L. Saravia. "La energía solar en Argentina". Petrotecnia. Abril, pp. 56-65. (2007).
- 7. https://www.greenteach.es/la-energia-solar-todo-sobre-ella/. Accedido: Mayo 2020.
- 8. http://ship-plants.info/solar-thermal-plants-map. Accedido: Mayo 2020.
- 9. https://www.greenteach.es/la-energia-solar-todo-sobre-ella/. Accedido: Mayo 2020.
- 10. A. Steinfeld. "Concentrated solar energy the path for efficient thermal conversion to power and fuels". Science Bulletin, Vol. 64, 485-486. (2019).
- 11. D. Yadav and R. Banerjee. "A review of solar thermochemical processes". Renewable and Sustainable Energy Reviews. Vol.54 pp. 497-532 (2016).
- 12. https://www.solarthermalworld.org/news/mexico-second-solar-process-heat-casestudy-copper-mining. Accedido: Mayo de 2020.
- 13. B. Pohlmann, K-H. Funken and R. Dominik. "A solar heated rotary kiln for the detoxification of hazardous wastes". J Phys. IV France 9 (1 999), http://dx.doi.org/10.1051/jp4:1999347. Accedido: Mayo 2020.
- A. Meier, E. Bonaldi, G.M. Cella, and W. Lipinski. "Multitube Rotary Kiln for the Industrial Solar Production of Lime". Transactions of the ASME, Vol. 127, pp 386-395 (2005).
- 15. M. Neises, S. Tescari, L. de Oliveira, M. Roeb, C. Sattler and B. Wong. "Solar-heated rotary kiln for thermochemical energy storage". Solar Energy 86 3040–3048. (2012)
- 16. A. Meier, N. Gremaud, and A. Steinfeld. "Economic evaluation of the industrial solar production of lime". Energy Conversion and Management 46, pp 905–926 (2005).
- 17. M. Gigantino, D. Kiwic and A. Steinfeld. "Thermochemical energy storage via isothermal carbonation-calcination cycles of MgO-stabilized SrO in the range of 1000–1100 °C". Solar Energy, Vol.188, pp720-729 (2019).
- 18. E. Casati, A. Lankhorst and A. Steinfeld. "A co-located solar receiver and thermal storage concept using silicate glass at 1000 °C and above: Experiments and modeling in the optically-thick regime". Solar Energy, Vol.177553-560 (2019).
- 19. D. Davis, F. Müller, W.L. Saw, A. Steinfeld and G.J. Nathan. "Solar-driven alumina calcination for CO<sub>2</sub> mitigation and improved product quality". Green Chemistry.Vol.1 92992-3005. (2017).
- 20. A. Steinfeld and F. Müller. "A Pressurized High-Flux Solar Reactor for the Thermochemical Gasification of Charcoal Slurry-Two-Phase Flow and Heat Transfer Analysis". Journal of Heat Transfer, Vol.142 (10 pages) (2019).
- 21. Deutsche Gesellschaftfür Internationale Zusammenarbeit (GIZ) GmbH, "La energía renovable en la minería "Programa Recursos Extractivos y Desarrollo X4D, 2018.

# Modelado de

Procesos Metalúrgicos

# CÁLCULO DE LA ENERGÍA REQUERIDA PARA LA MOLIENDA DE UN MINERAL DE ORO APLICANDO ROCKY DEM ESTIMATION OF THE ENERGY REQUIRED FOR A GOLD ORE MILLING PROCESS APPLYING ROCKY DEM

Bazán, V.1; Sola, J.2; Brandaleze, E.2

 <sup>1</sup>Departamento de Ingeniería en Minas, Universidad Nacional de San Juan, Facultad de Ingeniería, Av. Libertador Gral. San Martín, 5400, Argentina.
 <sup>2</sup>Departamento Metalurgia, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional San Nicolás, Colón 332, 2900, Argentina.
 ebrandaleze@frsn.utn.edu.ar

## RESUMEN

Los procesos de metalurgia extractiva aplicados a minerales de oro presentan gran interés de estudio en torno al desarrollo de métodos alternativos de tratamiento o su optimización, para lograr una alta recuperación del metal. En este trabajo se evalúan en forma comparativa procesos de tostación convencional (TC) y tostación por microondas (TMW), con el fin de lograr un impacto favorable sobre el medio ambiente a través de la disminución de emisiones gaseosas y del ahorro de energía. Se presentan resultados sobre la energía requerida para el proceso de molienda de un mineral de oro previamente caracterizado contemplando: composición química y mineralógica, microestructura y comportamiento térmico, aplicando diferentes técnicas experimentales. Dicha energía se calcula mediante la modelización del proceso de molienda, aplicando la herramienta Rocky DEM de ESSS. En base al consumo de potencia del molino y el tiempo necesario para lograr las fracciones de tamaño de partícula requeridas, se obtiene la curva de energía en función del tamaño de partícula. El conocimiento obtenido es valioso para la minería del oro.

Palabras Clave: energía de molienda, tratamiento por microondas, modelización, medio ambiente.

## ABSTRACT

The extractive metallurgy processes applied to gold minerals present great interest of study. The main objective is to develop new ores heat treatment alternatives in order to achieve high metal recovery. In this paper, conventional roasting and microwave roasting processes are compared to evaluate the most favorable impact on the environment, through the reduction of gaseous emissions and energy savings. Results on the energy required for the grinding process, of a gold mineral previously characterized, are presented. The ore characterization includes: chemical and mineralogical composition determination, a microstructural study and the thermal behavior determination, applying different experimental techniques. The energy involved in the milling process is calculated by modeling this process using Rocky DEM tool. The energy involved in the milling process is calculated by the process modeling, using the Rocky DEM tool from ESSS. Based on the power consumption of the mill and the time required to achieve the required particle size fractions, the energy curve based on the particle size is obtained. The knowledge obtained is valuable for gold ores mining.

Keywords: milling energy, microwaves treatment, modeling, environment.

## **INTRODUCCIÓN**

Los procesos extractivos y de tratamientos metalúrgicos para la obtención de oro, en la actividad minera desarrollada tanto en el país como a nivel mundial, han promovido gran interés por la investigación para desarrollar nuevas alternativas que permitan lograr altas recuperaciones de metal, sobre menas de alta y baja ley (éstas últimas corresponden a los minerales de naturaleza refractaria) [1]. El pre-tratamiento de las menas refractarias está orientado a la liberación del oro encapsulado en partículas de sulfuro (siendo la pirita la matriz más común en el oro refractario). Esto conlleva a una reducción de tamaño por medio de la molienda y posterior tratamiento térmico. En este trabajo, se presentan resultados de la simulación del proceso de molienda y de estudios comparativos del impacto del proceso de tostación convencional (TC) y del tratamiento térmico aplicando microondas (TMW), ambos realizados sobre muestras de un mineral refractario con contenidos de oro. Se evalúan las mejoras en el rendimiento de obtención del metal y el impacto sobre el medio ambiente, a través de la disminución de emisiones gaseosas y del ahorro de energía. La tostación convencional (TC), es un proceso pirometalúrgico de extensa aplicación en el tratamiento de minerales refractarios de oro. Sin embargo, resulta inevitable la generación de emisiones gaseosas. Luego, el material tratado se somete a procesos hidrometalúrgicos y se logra una recuperación de Au y/o Ag de ~ 30 %. Kingman et al. en [2], informan resultados sobre 40 minerales tratados aplicando microondas (TMW). En base a los resultados, clasifica los minerales en dos grupos: a) aquellos que generan poco o nada de calor y no sufren cambios apreciables y b) los minerales que sí generan calor y en consecuencia se descomponen y reaccionan formando diferentes productos. Dentro del segundo grupo, se hallan los minerales constituidos por sulfuros, como el seleccionado para el estudio. Se contempla en la caracterización del mineral: la determinación de la composición química y mineralógica, el estudio microestructural y el comportamiento térmico. La evaluación de los valores de energía requerida en el proceso de molienda, se determina por modelización aplicando Rocky DEM de ESSS. Dicha herramienta usa el método de elementos discretos que permite la simulación de partículas y de los impactos sufridos a velocidades reales [3, 4]. En base a los datos del consumo de potencia del molino y del tiempo necesario para lograr las fracciones de tamaño de partícula requeridas (ftr), se elabora la curva de energía en función de dichos valores. Esto permite cuantificar el ahorro de energía en función del tamaño de partículas, en este caso (malla #0,154 mm) y visualizar claramente los beneficios del tratamiento de microondas. Los resultados del estudio estructural corroboran la composición química y mineralógica del mineral e indican que el mineral seleccionado sometido a tratamiento de microondas se agrieta y promueve la mayor liberación del Au. Esto mejora la eficiencia de los procesos hidrometalúrgicos (cianuración) mejorando el rendimiento en la obtención del Au. El conocimiento obtenido representa un aporte valioso para la minería del oro, dada la mejora en torno a los rendimientos de recuperación del metal con la incorporación de tratamientos TMW y sumando un beneficio para el medio ambiente.

## EXPERIMENTAL

Para el trabajo se seleccionan las muestras M1 y M3 de minerales refractarios, provenientes del sur de nuestro país. Las mismas poseen morfología irregular y un tamaño de (13 mm a 35 mm de diámetro). En la Figura 1, se detallan los pasos de la metodología experimental contemplada. La composición química se determina mediante la descomposición de la muestra de mineral por ataques multiácidos, con posterior determinación analítica de los elementos por medio de los equipos ICP Perkin Elmer y AA SHIMADZU 700. En cuanto a la determinación del Au se aplica el método Fire Assay. La composición mineralógica se establece mediante difracción de rayos X utilizando un difractómetro Marca Bruker PHILIPS y el método QEMSCAN. El estudio estructural se completa aplicando microscopía óptica (con un microscopio Olympus

GX 51) y electrónica de barrido (SEM) (con un equipo FEI Quanta 200). El comportamiento térmico se evalúa mediante ensayos DTA TG utilizando un instrumento SHIMADZU TA 60.



Figura 1. Pasos contemplados en la metodología de estudio.

La modelación del proceso de molienda se realiza mediante el software Rocky DEM de ESSS. Los resultados, permiten determinar los valores de energía requerida en la molienda del mineral. En la modelización se incluyen datos de la caracterización petrográfica y del ensayo de carga puntual como el Índice de Resistencia  $I_s(50)$ . Con dicho valor, se calcula la resistencia a la compresión simple. Este ensayo se realiza de acuerdo a la Norma ASTM D 5731-95 y Norma IRAM 10 608 – 85. El modelo de rotura utilizado en el programa, simula con precisión la fragmentación y degradación de partículas en equipos que operan con materiales a granel [5]. La TC, se realiza sobre 20 gramos de muestra (malla #0,154 mm) en un horno Lindbergh en el rango (T= 400 °C a 600 °C). La muestra se trata, durante 30 min, en atmósfera oxidante. Los ensayos TMW, se llevan a cabo sobre una muestra de 10 gramos (malla #0,154 mm) con exposición de 20 minutos en un rango de potencia desde 750 W a 1000 W. Los ensayos hidrometalúrgicos, de las muestras tratadas, presentan mayor recuperación de Au. La cianuración se lleva a cabo con una relación 1/3 sólido/líquido. La concentración de cianuro empleada es de 4000 ppm a temperatura ambiente.

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

La causa de la refractabilidad de un mineral, es la oclusión o diseminación de finas partículas submicroscópicas de oro (<1  $\mu$ m) encapsuladas en los minerales de sulfuros (pirita (FeS<sub>2</sub>), arsenopirita (FeAsS), calcopirita (CuFeS<sub>2</sub>) y cuarzo (SiO<sub>2</sub>)), que resultan matrices insolubles y difíciles de penetrar, con soluciones de cianuro, entre otras posibles causas. Cuando hay presencia de materia carbonácea, se genera oro depositación (pre-robbing), que hacen que el carbón adsorba el oro disuelto durante la cianuración, disminuyendo la extracción del metal. Por esto, es necesario conocer la composición química y mineralógica de los minerales, para diseñar las etapas de procesamiento. En Tabla 1, se presenta la composición química de las muestras M1 y M3 y en Tabla 2, las fases cristalinas obtenidas mediante difracción de rayos X. Esta información resulta consistente con las fases identificadas mediante QEMSCAN y con el estudio estructural de microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (SEM).

Previo a los tratamientos térmicos contemplados (TC y TMW), se evalúa la energía consumida durante el proceso de molienda del mineral refractario, para las partículas (malla #0,154 mm). Se sabe que todo ahorro de energía que se pueda lograr representa un impacto favorable directo sobre los costos de procesamiento y el medio ambiente.

Se ha mencionado en la metodología experimental, que la energía consumida en el proceso de molienda se determina mediante la simulación del proceso (aplicando Rocky DEM), que contempla el movimiento y la rotura de las partículas. Se consideran partículas poliédricas de formas arbitrarias y además se conserva masa y volumen, ver Figura 2 [5]. Se contempla una reducción de tamaño de partícula ( $f_{tr}$ ) de 25 mm a 2,5 mm.

#### Bazán, Sola, Brandaleze

Muestra	Cu	Fe	Cr	Al	Pb	Sn	Si	Na	K	Мо
M1	475	48430	226	131700	151	N/D	30270	4745	46900	263
	Ni	Nb	Ti	V	Mn	Ca	S	As	Ag	Au
	20	542	27450	100	164	3116	16350	4046	703	19
М3	Cu	Fe	Cr	Al	Pb	Sn	Si	Na	K	Mo
	139	59580	343	121600	222	14,3	38490	5523	69850	191
	Ni	Nb	Ti	V	Mn	Ca	S	As	Ag	Au
	21	944	21580	55	160	2831	36000	3602	262	9

Tabla 1. Composición química de las muestras expresada en g/t.

Tabla 2. Fases cristalinas identificadas por difracción de rayos X.

Fases cristalinas identificadas en M1		Fases cristalinas identificadas en M3			
Cuarzo	SiO <sub>2</sub>	Cuarzo	SiO <sub>2</sub>		
Berlinita	AsO <sub>4</sub> P	Muscovita	$Al_{2,9}Fe_{0,04}H_2K_{0,86}Na_{0,1}O_{12}Si_3$		
Albandita	MnS	Feldespato	$Al_2Ca_{0,2}O_8Si_2Sr_{0,8}$		
Ox. de As	As <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	Calcopirita	CuFeS <sub>2</sub>		
Calcopirita	CuFeS <sub>2</sub>	Pirita	FeS <sub>2</sub>		

El molino de bolas contemplado tiene un diámetro de 1000 mm y una sección transversal de espesor 100 mm. La condición de llenado es del 19 % del volumen total (50 % masa del mineral y 50 % masa de bolas de acero SAE 1045, sin tratamiento). El diámetro de las bolas de acero es de 41 mm. La rotación es de 30 RPM (0,7 de la velocidad crítica). El modelo de rotura es el Ab-T10 y el tiempo es 20 s. Con los resultados, se determina la masa total de partículas inferiores al tamaño X1 para los tiempos (5 s; 10 s; 15 s y 20 s). Utilizando una regresión poligonal de grado 3, se estima el tiempo que tarda 1 Kg de mineral para alcanzar un tamaño menor a X1. Luego, se realiza la curva de evolución de la masa de partículas < 2,55 mm, en función del tiempo de molienda y de consumo de potencia del molino. Con ésta información se calcula la energía [KWh/t], necesaria para la desintegración, ver Figura 3.



 7
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0

Figura 2. Geometría y tamaño de la partícula de mineral y la sección del molino considerados en la simulación.

Figura 3. Energía requerida en función del tamaño de partícula.

Aplicando la regresión exponencial, se determina la energía necesaria por tonelada de partículas inferiores a 0.140 mm (malla # 0,154 mm) e inferiores 0.075 mm (malla # 0,077 mm). Se verifica que esta variación de tamaño implicaría un incremento de energía requerida en la molienda de ~ 4 %. Los minerales refractarios retardan y disminuyen la obtención de oro durante la cianuración (proceso posterior a los tratamientos térmicos, ver Figura 1),

proporcionando porcentajes de 30 a 40 %, de granulometría malla # 0,077 mm. Desde este punto de vista la TC (para oxidar minerales de oro con S, As, C, carbonatos y formar poros) que promuevan el contacto con el oro encapsulado en forma eficiente, requiere del proceso de molienda con mayor energía para alcanzar el f<sub>tr</sub> óptimo. La TC, al ser un proceso pirometalúrgico, genera emisiones gaseosas perjudiciales para el medio ambiente. Kingman et al. [2], comenta que el tratamiento TMW es una alternativa más eficiente y ecoamigable para los minerales refractarios. En este proceso el incremento de temperatura del mineral, se genera por interacción entre el campo eléctrico y las moléculas que tienen una distribución de carga no nula. Este fenómeno induce al calentamiento volumétrico, selectivo y rápido, que causa concentración de tensiones localizada y la fragmentación, minimizando las emisiones gaseosas. La caracterización de la muestra sometida a TMW, corrobora el mecanismo de fragmentación en las partículas. La difracción de rayos X verifica la presencia de calcopirita (CuFeS<sub>2</sub>) con estructura tetragonal, lo que es coincidente con los resultados obtenidos mediante análisis EDS (SEM). Las partículas si bien conservan la morfología irregular y presentan fases distinguibles tienen un alto grado de agrietamiento, Figura 4. El tratamiento realizado sobre la muestra M3 (aplicando 750 W durante 20 min) ha promovido los mecanismos de degradación de las partículas de sulfuros (en particular de la calcopirita) durante el calentamiento. Dicha fase sufre la transformación alotrópica (tetragonal  $\Leftrightarrow$  cúbica) y ocasiona variaciones volumétricas localizadas, concentrando tensiones. El comportamiento térmico obtenido mediante DTA TG, de M1 y M3 es similar. La curva DTA, en ambas muestras presenta un pico exotérmico a temperaturas  $T_{pM1}$  = 555 °C y  $T_{pM3}$  = 535 °C, respectivamente. M3 en calentamiento es menos exotérmica que M1. Las curvas TGA indican la muestra M3 también presenta menor pérdida de masa ( $\Delta m_{M3}$ = - 10,32 %) que la registrada para la muestra M1 ( $\Delta m_{M1}$  = - 13,10 %), lo que indicaría una menor emisión de gases para la muestra tratada por microondas. Figuras 5 y 6.



Figura 4. Agrietamiento de partículas de calcopirita de M3 posterior al tratamiento TMW.



Si se evalúa la recuperación de Au obtenida para las muestras tratadas mediante TC y TMW. En la Figura 7, se observa que la recuperación en la muestra M3 (malla #0,154 mm) presenta la mayor eficiencia en un tiempo mucho menor, que se evidencia por la meseta de la curva. En

#### Bazán, Sola, Brandaleze

la muestra M1 malla #0,154 mm (se observa un rendimiento menor para los tiempos contemplados. Esto induce a pensar que la mejora de la eficiencia de la TC se alcanzaría con un tamaño de partícula menor (malla # 0,077 mm) lo que implica una mayor energía de molienda.



Figura 7. Eficiencia de recuperación de Au de las muestras tratadas por TC y TMW.

## CONCLUSIONES

En base a los resultados obtenidos a partir del estudio se puede concluir que:

- El tratamiento TMW (750 W), representa una alternativa de gran potencial de aplicación para alcanzar mayores eficiencias en la recuperación del Au (en minerales refractarios), con menores gastos de energía y disminuyendo las emisiones gaseosas. Se ha comprobado que el TMW logra resultados de recuperación altamente positivos para f<sub>t</sub> (malla #0,154 mm) respecto a la TC. Este hecho se fundamenta en que suma un mecanismo de fisuración sobre las partículas que promueve un contacto rápido con el líquido lixiviante durante el proceso de cianuración.
- La simulación aplicando Rocky DEM representa un método rápido y eficiente para obtener información acerca de la energía necesaria para evaluar el proceso de molienda. Esta herramienta es de gran utilidad para estudiar procesos que operan con material a granel contemplando movimientos e impactos.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores del trabajo desean agradecer la posibilidad de aplicar la herramienta Rocky DEM en el estudio a ESSS.

## REFERENCIAS

- M. J. Sanchez, "Tratamientos por microondas de materiales refractarios de oro", Trabajo final Ingeniería en Minas, Universidad Nacional de San Juan, Registro N° 24.239, 1-82, 2018.
- 2. S.W. Kingman, K. Jackson, S.M. Bradshaw, N.A. Rowson and R. Greenwood, "An investigation into the influence of microwave on mineral ore comminution", Power technology, 146, 176-184, 2004.
- 3. Y. He, A. E. Bayly and A. Hassanpour," Coupling CFD-DEM with dynamic meshing: A new approach for fluid structure interaction in particle-fluid flows, Power technology, 325, 620-631, 2018.
- 4. L.M. Tavares, "A Review of advanced ball mill modeling", KONA Powder and Particle Journal, 34, 106-124, 2017.
- 5. P. Rizkalla and R. Bharadwaj, "Breakage modelling in Rocky DEM", ROCKY, 1-6, 2017.

# APLICACIÓN DEL MODELO CINÉTICO ACUMULATIVO PARA DETERMINAR EL ÍNDICE DE TRABAJO EN LA MOLIENDA DE MINERALES APPLICATION OF THE CUMULATIVE KINETIC MODEL TO DETERMINE THE WORK INDEX IN THE MINERAL GRINDING

Ciribeni, V.<sup>1</sup>; Menéndez Aguado, J.M.<sup>2</sup>; Bertero, R.<sup>1</sup>; Tello, A.<sup>1</sup>; Puertas, M.<sup>1</sup>; Avellá, E.<sup>1</sup> Paez, M.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Investigaciones Mineras, UNSJ. Av. Lib. San Martín 1109 (oeste), San Juan, Argentina,

<sup>2</sup> Escuela Politécnica de Mieres, UNIOVI. Gonzalo Gutierrez Quirós, s/n 33600, Mieres, Principado de Asturias, España.

ciribeni@unsj.edu.ar; maguado@uniovi.es

#### RESUMEN

Se realizaron ensayos para la determinación del índice de trabajo en la molienda de minerales, mediante el uso de un simulador basado en el modelo cinético acumulativo, en una planilla de cálculo electrónico.

Se determinaron los parámetros cinéticos para diversos minerales puros como: Feldespato, calcita, cuarzo y caliza, y se los empleó para obtener, por simulación, el índice de trabajo en la molienda, comparándoselos con los índices obtenidos por la técnica convencional de Bond.

Posteriormente, se obtuvieron los parámetros cinéticos para cuatro muestras de menas auríferas de dos yacimientos diferentes, se simuló el índice de trabajo y se lo comparó con los resultados del ensayo convencional, ya conocido con anterioridad.

Se compara el índice de trabajo determinado mediante la técnica estándar de Bond, con aquellos obtenidos mediante simulación con el modelo cinético acumulativo, empleando hojas de cálculo electrónica. Se muestra la variabilidad entre ambas técnicas de los resultados obtenidos.

Palabras clave: molienda de minerales, simulación, cinética de molienda

## ABSTRACT

Tests were carried out to determine the work index in the grinding of minerals, by using a simulator based on the cumulative kinetic model, in an electronic spreadsheet.

The kinetic parameters were determined for various pure minerals such as: feldspar, calcite, quartz and limestone, and they were used to obtain, by simulation, the work index in grinding, comparing them with the indices obtained by the conventional Bond technique.

Subsequently, the kinetic parameters were obtained for four samples of gold ores from two different deposits, the working index was simulated and compared with the results of the conventional test, already known previously.

The work index determined by the standard Bond technique is compared with those obtained by simulation with the cumulative kinetic model, using electronic spreadsheets. The variability between both techniques of the results obtained is shown.

Keywords: mineral grinding, simulation, grinding kinetics

# INTRODUCCIÓN

La magnitud del consumo de energía, en las etapas de reducción de tamaños, tiene una fuerte incidencia en los costos de operación de las plantas de concentración de minerales. Por lo que es un factor fundamental en el diseño y optimización de las operaciones y motiva el interés de los investigadores desde los principios del procesamiento de minerales, quienes relacionan la energía consumida con el trabajo realizado al reducir el tamaño de las especies procesadas.

La primera ley o ley de Rittinger [1], data de 1867, quien postuló que la energía consumida en la rotura de los materiales es proporcional a la nueva superficie producida. Posteriormente, en 1885, la segunda ley de la conminución fue postulada por Kick [2], quien afirmó que, la energía empleada debe ser proporcional al volumen de la partícula de sólido, sin importar el tamaño de origen.

En el año 1952, F.C. Bond [3], postula la tercera ley de la conminución, afirmando que: el trabajo total requerido para trituración y molienda varía inversamente a la raíz cuadrada del tamaño del producto.

Sin embargo, la necesidad de contar con una herramienta útil para evaluar y/o dimensionar equipos de conminución, la materializa F. C. Bond [4], basándose en una gran cantidad de datos, diseñó las técnicas de laboratorio para determinar el índice de trabajo para la trituración y molienda que, a la fecha es una de las herramientas más empleadas a los fines de diseño y optimización de circuitos, y que no pudo ser reemplazada, a pesar que la misma lleva implícito un error que puede alcanzar un 20 %. Además, esta consiste de operaciones que consumen tiempo y necesitan de operadores calificados, y también de una considerable cantidad de muestra, Sepúlveda y Gutierrez [5], Aksani et al. [6], Menéndez Aguado [7].

Por lo expuesto, numerosos investigadores desarrollaron técnicas alternativas para determinar el consumo de energía en la molienda, que resuelven parcialmente los inconvenientes de la técnica de Bond, Berry y Bruce en 1966 [8], Yap et al 1982 [9]; Bonoli and Ciancabilla 1992 [10]; Chakrabarti 2000 [11], Napier-Munn, et al 1996 [12], Chandar, et al 2016 [13].

Dado el avance tecnológico, la simulación matemática se convierte en una herramienta eficaz para el empleo de los modelos matemáticos desarrollados, que comienzan a ser aplicados en algoritmos que simulan las operaciones de molienda, como así también, a la metodología de Bond para determinar el índice, Lewis et al, 1990 [14]; Aksani et al 2000 [6], Silva 2015 [15]. El modelo cinético acumulativo (MCA), propuesto por, Laplante et al. 1987 [16], resulta una solución sencilla a la ecuación básica propuesta por Loveday 1967 [17], cuyas ventajas, citadas por Menéndez Aguado 2001 [7], son que: el modelo queda definido por dos parámetros, simplificando la interpretación de los resultados, y los parámetros determinados en el laboratorio pueden ser aplicados a escala industrial (Finch, Ramirez-Castro) 1981[18].

## PARTE TEORICA

## Técnica de ensayo para determinar el índice de bond

La técnica desarrollada por F.C.Bond, Bond [4], se ejecuta en un molino diseñado exclusivamente para este ensayo y gira a una velocidad de 70 R.P.M., mientras que la carga de bolas de acero queda determinada por el número de elementos de cinco clases de tamaños.

El ensayo simula la operación de un molino en circuito cerrado, partiendo con una carga inicial de alimentación fresca, preparada a -6 #, cuyo volumen ocupa 700 cm<sup>3</sup>.

El ensayo, consiste en realizar ciclos de molienda y clasificación en un tamiz de referencia, empleando un número arbitrario de vueltas del molino en el primer ciclo, que luego de determinar el producto, pasante del tamiz de referencia, permitirá calcular la molturabilidad (gramos producidos por vuelta) para estimar la carga circulante, que debe alcanzar 250 % +/- 5 %, mientras la molturabilidad se estabiliza, para determinar el punto final.

#### El modelo cinético acumulativo

El modelo cinético acumulativo, es la solución sencilla definida por Laplante [16], para la ecuación planteada por Loveday [17] como una ecuación cinética de primer orden. Donde, la velocidad de rompimiento de las partículas de un intervalo dado, es proporcional a la masa presente en dicho intervalo, y tiene la particularidad de emplear solamente dos parámetros, que pueden ser determinados en ensayos batch de laboratorio y aplicados directamente al modelo. El parámetro cinético (k), queda definido por la velocidad de desaparición del sobretamaño, para una clase de tamaño dada, que para la molienda batch o continua, suponiendo un régimen de flujo pistón, puede ser descripto con la siguiente ecuación:

$$W_{(x,t)} = W_{(x,0)} exp(-kt)$$
 (1)

Donde:

W(x,t) = porcentaje acumulado del sobretamaño de la clase de tamaños x en el tiempo t. W(x,0) = porcentaje acumulado del sobretamaño de la clase de tamaños x en la alimentación. k = constante de velocidad de rotura en min-1 t = tiempo, min.

Y la ecuación que describe la relación entre la velocidad de rotura y el tamaño de partícula:

$$k = C x^n \tag{2}$$

Donde C y n son constantes dependientes de las características del mineral y del molino, según lo describió Ersayin 1993 [19].

Los parámetros del modelo, C y n, pueden ser determinados experimentalmente, permitiendo calcular la distribución de tamaños del producto, conocida la distribución de tamaños de la alimentación, mediante la siguiente ecuación:

$$W_{(x,t)} = W_{(x,0)}(\exp(-C x^n t))$$
(3)

#### Determinación de los parámetros del modelo cinético acumulativo C y n

Los parámetros C y n, pueden determinarse de forma rápida y sencilla, con poca cantidad de muestra, en un molino de laboratorio, Menendez Aguado [7]. En este caso, en el que se trata de simular el ensayo del índice de Bond, se empleó el molino estándar diseñado por Bond, de esta forma se evita introducir un factor de incertidumbre.

Se preparan 700 cm<sup>3</sup> de carga inicial, se pesa y se somete a molienda interrumpiendo la operación a intervalos de 1 minuto, hasta acumular un total de 6 minutos. En cada interrupción se extrae una muestra representativa de la carga mineral y se obtiene la distribución de tamaños del producto, finalizado cada análisis, se reintegra la muestra completa al molino, recomponiendo la carga y prosigue el ensayo.

El valor de k se determina para cada tamaño, haciendo la regresión lineal del retenido acumulado para cada tiempo de molienda, empleando la ecuación (1) linealizada:

$$Ln(W_{(x,t)}) - Ln(W_{(x,0)}) = kt$$

$$\tag{4}$$

Linealizando la ecuación (2), y realizando una nueva regresión lineal para cada tamaño, se obtienen C y n:

$$Ln(k) = Ln(C) + n Ln(x)$$
<sup>(5)</sup>
Teniendo en cuenta que (5) es la ecuación de una recta, C es la ordenada al origen y n la pendiente, quedando establecidos los parámetros requeridos para aplicar la ecuación (3) para la obtención de la distribución de tamaños en función del tiempo de molienda.

#### Simulador basado en el modelo cinético acumulativo

El modelo cinético acumulativo, mediante la ecuación (3), devuelve la distribución granulométrica del producto, partiendo de la distribución de tamaños de la alimentación y el tiempo de molienda, empleando los parámetros C y n, determinados en el laboratorio.

Al igual que en el ensayo de Bond, se ingresa arbitrariamente el número de vueltas inicial del molino, estas se convierten a unidades de tiempo y mediante la ecuación (3) se obtiene la cantidad de producto sobre el tamaño de referencia y mediante comparación con el peso presente en la alimentación se determina el producido pasante y la cantidad de gramos por vuelta o molturabilidad, para este ciclo.

El simulador, calcula la nueva alimentación, reconstituyéndola con el rechazo del tamiz de referencia y la alimentación fresca que reemplaza al producto del ciclo anterior. Seguidamente, calcula el número de vueltas para el siguiente ciclo y la distribución de tamaños de la alimentación reconstituida, recomenzando el procedimiento hasta alcanzar el equilibrio de los ciclos cerrados y una carga circulante próxima a 250 %.

#### TRABAJO EXPERIMENTAL

El trabajo experimental consistió en determinar el índice de trabajo (Wi) mediante la técnica estándar de Bond y los parámetros cinéticos (C y n), para muestras puras de: feldespato, cuarzo, calcita y caliza, obtenidas de diferentes yacimientos de la provincia de San Juan. La contrastación de los resultados se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Comparación entre los índices de trabajo, para minerales puros, obtenidos mediante la técnica estándar y simulación, para tamiz de referencia 100 #.

Minoral	Para	ámetros ciné	ticos	<b>5</b> <sup>2</sup>	Wi (kw-h/tc)	Wi (kw-h/tc)	Diferen.
wineral	k	С	n	K	simulado	(Bond)	%
Feldespato	0,12424282	0,00058647	1,070329255	0,9816482	11,67	12,41	6,0
Caliza	0,13786084	0,00178889	0,868244666	0,9654908	9,85	9,98	1,3
Calcita	0,23111547	0,00097260	1,093278100	0,9467127	6,41	6,3	-1,7
Cuarzo	0,09468086	0,00044794	1,069876179	0,9947467	13,77	13,88	0,8

A continuación, se determinaron los parámetros cinéticos de muestras de yacimientos mineros, cuyos índices de trabajos fueron determinados con anterioridad, y se contrastaron los resultados obtenidos mediante el simulador, como se muestra en la Tabla 2.

También se determinaron los índices de Bond, tamiz de referencia 150 #, de feldespato y cuarzo, para compararlos con los obtenidos simulando con el modelo cinético acumulativo.

Tabla Nº 2. Comparación entre los índices de trabajo, para menas metalíferas, obtenidos mediante la técnica estándar y simulación, para tamiz de referencia 100 #.

			2	/1			
Minoral	Para	ámetros ciné	ticos	<b>5</b> <sup>2</sup>	Wi (kw-h/tc)	Wi (kw-h/tc)	Diferen.
winerai	k	С	n	K-	simulado	(Bond)	%
Mina 1 M1	0,06660421	0,00079177	0,885752098	0,99295262	19,56	19,25	1,6
Mina 2 M1	0,07854648	0,00045107	1,031150564	0,97493246	16,24	17,35	-6,8
Mina 2 M2	0,08240888	0,00048616	1,025773169	0,98100055	16,61	15,98	3,8
Mina 2 M3	0,07440816	0,00030349	1,099525674	0,99325409	17,06	17,35	-1,7

En la Tabla 3, se comparan los resultados obtenidos mediante la técnica estándar y la simulación a partir de los parámetros cinéticos de ambos minerales. Se puede observar que las diferencias entre Wi determinado mediante la técnica estándar para 150 # y la simulación, también se mantienen dentro de los valores encontrados en los casos anteriores con tamiz de referencia de 100 #.

Tabla 3. Comparación entre los índices de trabajo obtenidos mediante la técnica estándar y simulación, para tamices de referencia 100 # y 150 #, de feldespato y cuarzo.

Mineral	Par	ámetros ciné	ticos	<b>5</b> <sup>2</sup>	Wi (kw-h/tc)	Wi (kw-h/tc)	Diferen.
	k	С	n	К	simulado	(Bond)	%
Feldespato 100 #	0 12/2/2017	0,000586471	1 070220255	0,98164820	11,67	12,41	6,0
Feldespato 150 #	0,124242617		1,070329233		14,19	14,69	3,4
Cuarzo 100 #	0 00160006	0 000447042	1 060976170	0.0047467	13,77	13,88	0,8
Cuarzo 150 #	0,09408080	0,000447942	1,009870179	0,994/40/	17,34	17,88	3,0

## DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

La simulación del ensayo de determinación del Wi, aplicando el modelo cinético acumulativo, demostró dar resultados que difieren menos del 7 % de los valores obtenidos mediante el ensayo estándar propuesto por F. C. Bond [4].

Con la finalidad de validar los resultados obtenidos en la simulación, se contrastaron con los obtenidos por otros investigadores. R. Ahmadi y Sh. Shahsavari 2009 [20], propusieron un método simplificado, en dos pasos, aplicando simulación mediante el modelo cinético acumulativo. Los resultados obtenidos sobre tres muestras de una mena de hierro y otra de cobre, resultaron en diferencias porcentuales menores a 7 %, comparados con los índices determinados mediante la técnica estándar.

Por otra parte, B. Aksani y B. Sönmez 2000 [6], determinaron los índices de Bond mediante la aplicación del modelo cinético acumulativo, obteniendo diferencias inferiores al 4 % con respecto a método estándar para determinar el índice.

## CONCLUSIONES

Los ensayos y comparaciones efectuadas, permiten afirmar que es posible simular el resultado del ensayo estándar para la determinación del índice de Bond, mediante el uso de una planilla de cálculo, aplicando el modelo cinético acumulativo.

Durante los ensayos realizados, se determinaron los parámetros cinéticos de molienda, para minerales puros y para menas metalíferas, los resultados simulados aplicando el modelo cinético acumulativo se contrastaron con los obtenidos mediante la técnica estándar sugerida por Bond, encontrándose que las diferencias porcentuales entre ambos se encontraron por debajo del 6,4 %. Diferencia que se encuentra dentro del error estimado que se comete habitualmente en el ensayo estándar de Bond.

El método para la determinación de los parámetros cinéticos emplea un mínimo de muestra, equivalente a una carga del ensayo estándar de Bond.

La experiencia del personal para los ensayos, se limita a la realización de los análisis de tamaño respectivos para cada tiempo de molienda.

En este trabajo se emplearon cinco tiempos de molienda, lo que equivaldría a la realización de tres ciclos del ensayo de Bond, y podría reducirse aún más si se limitan los tiempos de molienda para la determinación de los parámetros cinéticos.

Finalmente, se demostró que una vez determinados los parámetros cinéticos, se puede determinar el índice de trabajo, para diferentes tamaños de referencia donde, para feldespato y cuarzo, se observaron diferencias menores al 6,0 %, semejante a las diferencias observadas.

#### REFERENCIAS

- 1. Rittinger von, P.R., "Lehrbuch der aufbereitungskunde", Berlin 1867.
- 2. F. Kick. "Das gesetz der proportionalen widerstände und seine anwendungen". Arthur Felix, Leipzig, 1885.
- 3. F. C. Bond. "Third Theory of Comminution". Min. Eng. Trans. AIME, 193 484-494, 1952.
- 4. F. C. Bond. "Crushing and Grinding Calculations". Allis Chalmers Manufacturing Co., Milwaukee, Wisconsin. 1961.
- 5. J. Sepúlveda y R Gutierrez. "Dimensionamiento y Optimización de Plantas Concentradoras Mediante Técnicas de Modelación Matemática". Centro de Investigación Minera y Metalurgica. Santiago, Chile. 1986.
- 6. B. Aksani and B. Sönmez. "Simulation of Bond Grindability Test by Using Cumulative Based Kinetic Model". Miner. Eng., 13 6 673-677, 2000.
- 7. Juan María Menéndez Aguado. "Aplicación de la Simulación Matemática a la Determinación de Consumos Energéticos en Fragmentación". Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo. Oviendo, mayo de 2001.
- 8. T.F. Berry and R.W Bruce. "A simple method of determining the grindability of ores". Canadian Mining Journal, 87 63-65, 1966.
- 9. R.F. Yap, J. L Sepúlveda and R. Jauregui. "Determination of the Bond Work Index using an ordinary batch ball mill". SME 1st Int. Fall Meeting, Symp. On Design and Installation of comminution circuits, Honolulu, Hawai; 28 p. Sept. 4-9, 1982.
- A. Bonoli and F. Ciancabilla. "The Ore Grindability Definition as an Energy Saving Tool in the Mineral Grinding Processes". Proceedings of 2nd International Congress "Energy, Environment and Technological Innovation", Rome, October 1992, 12-16. 1992.
- 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. T.J. Napier- Munn., S. Morrell, R.D. Morrison and T. Kojovic. "Mineral Comminution Circuits. Their operation and optimisation". JKMRC, Queensland, Australia. 1996.
- 13. K.R. Chandar, S.N. and A.J. Baliga. "Prediction of Bond's work index from measurable rock properties". International Journal Minerals Processing 157, 134-144. 2016.
- 14. K.A. Lewis, M. Pearl, and P. Tucker. "Computer Simulation of the Bond Grindability Test". Miner. Eng., 3, 1/2, 199-206, 1990.
- M. Silva y A. Casali. "Modelling SAG Milling Power and Specific Energy Consumption Including the Feed Percentage of Intermediate Size Particles". Minerals Engineering 70, 156-161, 2015.
- 16. A.R. Laplante, J.A Finch and R. del Villar. "Simplification of Grinding Equation for Plant Simulation". Trans. IMM (Sec. C), 96, C108-112, 1987.
- 17. B.K. Loveday. "An analysis of comminution kinetics in terms of size distribution parameters". J. S. Afr. Tnst. Min. Metall., 68 111-131, 1967.
- 18. J.A. Finch and J. Ramirez-Castro. "Modelling Mineral Size Reduction in Closed-Circuit Ball Mill at the Pine Point Mines Concentrator". Int. J. Min. Proc., 1981 8 67-78, 1961.
- 19. S. Ersayin, B. Sönmez, L. Ergün, B. Akasani and F. Erkal. "Simulation of the grinding circuit at Gümüşköy Silver Plant, Turkey". Trans. IMM (Sect. C), 102, C32-38.1993.
- 20. R. Ahmadi and Sh. Shahsavari. "Procedure for determination of ball Bond work index in the commercial operations". Minerals Engineering 22 (2009) 104-106, 2009.

# **Control de Procesamiento**

de Minerales

# AREIA QUARTZOSA PARA APLICAÇÕES INDUSTRIAIS: CARACTERIZAÇÃO E PROCESSAMENTO QUARTZ SAND FOR INDUSTRIAL APPLICATIONS: CHARACTERIZATION AND PROCESSING

Braga, P.F.A.<sup>1</sup>; Pinto, C.P.<sup>1</sup>; Moreira G.C.<sup>1</sup>; França, S.C.A.<sup>1</sup>; Bertolino, L.C.<sup>1</sup>

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

## RESUMO

A areia quartzosa tem grande intensidade de uso na indústria de vidro, cerâmica, siderurgia e produtos químicos. Uma composição típica de um vidro requer em média 70% de SiO<sub>2</sub> sob forma de areia. As características mais importantes para seu uso industrial estão associadas à sua granulometria, morfologia, mineralogia e composição química. O Brasil apresenta diversas ocorrências de areia quartzosa com potencial de aproveitamento econômico, principalmente para indústria vidreira. O presente estudo tem como objetivo caracterizar e processar amostras de uma jazida de areia da região centro leste do estado de São Paulo. A caracterização mineralógica indicou que as amostras de areia são constituídas essencialmente por quartzo, tendo como impurezas mineralógicas caulinita, ilmenita/rutilo, turmalina, goethita e zircão. As amostras caracterizadas em termos de granulometria e diâmetro médio do grão atendem aos padrões requeridos pela indústria de vidros. O processamento mineral foi composto por etapas de atrição, processamento gravítico (mesa Wifley e concentrador centrífugo) e separação magnética. A areia quartzosa beneficiada continha teor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inferior a 140 ppm, adequado às industrias vidreira e cerâmica. A recuperação global do processo foi de 89%.

Palavras Chaves: areia de quartzo, quartzo, vidro, caracterização, remoção de ferro.

#### ABSTRACT

Quartz sand is highly used in the glass, ceramics, steel and chemical industries. A typical glass composition requires about 70% SiO<sub>2</sub> as quartz sand. The most important characteristics for its industrial use are associated with its granulometry, morphology, mineralogy and chemical composition. Brazil has several occurrences of quartz sand with potential for economic use, mainly for the glass industry. The present study aimed to characterize and process samples from a sand deposit in the central east region of the state of São Paulo. The mineralogical characterization indicated that the sand samples consist essentially of quartz, having as mineralogical impurities kaolinite, ilmenite/rutile, tourmaline, goethite and zircon. The samples characterized in terms of granulometry and average grain diameter are the standards required by the glass industry. Mineral processing consisted of scrubbing, gravity processing (Wifley table and centrifugal concentrator) and magnetic separation. The processed quartz sand presented less than 140 ppm Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content, suitable for the glass and ceramic industries. The overall recovery of the process was 89%.

Keywords: quartz sand, quartz, glass, characterization, iron removal.

## INTRODUÇÃO

O intemperismo de qualquer rocha portadora de quartzo, seja ígnea, sedimentar ou metamórfica, forma areia. Este processo faz parte de um ciclo contínuo de formação e erosão que começou com a formação da terra e continua até hoje. Os grãos desgastados pela erosão são separados ou cimentados dos minerais intercalados que formam rochas duras. Após a separação, os grãos de areia formados são transportados principalmente pela água ou vento e, à medida que são carreados, esses grãos se tornam menores em tamanho e têm formato mais arredondado [1].

Na indústria vidreira, a qualidade do vidro produzido (resistência, cor, opacidade/transparência e grau de imperfeição) é altamente dependente da matéria prima mineral utilizada no processo. A areia de sílica utilizada pela indústria do vidro, não só tem que cumprir o requisito de uma gama de composição específica, mas também de um tamanho e forma de grão particular. Hamidullah, Shah e Khan comentaram que a areia de sílica pode ser definida como a areia de quartzo de alta pureza, tornando a rocha quase um monomineral [2].

O objetivo do trabalho foi beneficiar amostras de areia quartzosa proveniente da região Centro-Leste do estado de São Paulo e avaliar o potencial de aplicação dos produtos nos setores industriais de perfuração de poços de gás (areia propante), vidreiro e cerâmico. As amostras foram caracterizadas por meio da difratometria de raios X (DRX), investigação em lupa binocular, microscopia eletrônica de varredura (MEV), ensaios de afunda-flutua em bromofórmio e análises químicas (FRX). A meta para os ensaios de beneficiamento foram as especificações para areia propante, conforme a norma NBR ISO 13503 [3], e um teor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><150 ppm para a areia beneficiada usada pela indústria de vidro.

#### Areia propante (frac sand)

Propantes naturais são materiais compostos por areias quartzosas e têm uso mundial crescente, em função da exploração de uma nova matriz energética, o gás de folhelho (shale gas). A injeção pressurizada na rocha onde se encontra o shale gas, de uma polpa mineral composta por água, produtos químicos, argilas e propantes gera fraturas que permitem o escoamento do gás [4]. O processo de fraturamento hidráulico (fracking) utiliza de forma intensiva areias de ativação (frac sand). Para uso dessas areias, seja para ativação de poços de petróleo primários ou secundários, como os de shale gas, as mesmas devem apresentar características específicas, como: distribuição granulométrica; composição química em termos de SiO<sub>2</sub> (pureza elevada); resistência ao esmagamento; esfericidade e arredondamento; condutividade, entre outros [5].

#### Areia para vidro

Normalmente, as areias de quartzo requeridas pela indústria de vidros devem possuir teor mínimo de 98,5% SiO<sub>2</sub> (acima de 99% para vidro plano), com teor máximo de 0,08% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para vidro plano, 0,1% para fibra de vidro e 0,3% para vasilhames de vidro colorido. Outros contaminantes de natureza química, como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> e Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, também devem ser controlados. Elementos cromógenos como cobre, níquel e cobalto podem gerar cores e defeitos nos vidros [6].

#### **MATERIAIS E MÉTODOS**

#### Amostragem, preparação e caracterização

Foram caracterizadas duas amostras (AM01 e AM02) de areia quartzosa com potencial de aproveitamento econômico da região Centro-Leste do estado de São Paulo. Os procedimentos iniciaram-se pela secagem ao ar livre, por aproximadamente 4 dias. A seguir as amostras foram homogeneizadas e quarteadas, por intermédio de pilhas cônicas e alongadas, para obtenção de alíquotas de 1 kg.

As amostras foram caracterizadas por meio da difratometria de raios X (DRX), lupa binocular, e análises químicas (FRX) conforme procedimentos indicados por Bertolino, Santos & Santos [7]. Com objetivo de aproveitamento da areia como material propante foram realizados ensaios específicos para propante, de acordo com a NBR ISO 13503 [3].

#### Ensaios de beneficiamento

Foram realizados: (i) ensaios de atrição/deslamagem em célula de atrição, para remoção de minerais portadores de ferro que estejam presentes na fração argilosa das amostras e/ou recobrindo os grãos de quartzo; (ii) ensaios gravíticos como mesagem (em mesa oscilatória) e concentração centrífuga (concentrador Knelson) para remoção de minerais densos carreadores de ferro; (iii) ensaios de atrição e separação magnética; (iv) caracterização do concentrado final (FRX, ICP OES, lupa binocular) e indicação de adequação de mercado.

#### **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### Ensaios de caracterização

As fotomicrografias contidas na Figura 1 (A B, C e D) mostram imagens da textura e forma das partículas de areia contidas nas frações granulométricas -0,600 + 0,425 mm (A e C) e -0,300 + 0,212 mm (B e D), das amostras AM 01 (A e B) e AM 02 (C e D) respectivamente. Verifica-se na Figura 1 A e B que, apesar da AM 01 ter boa esfericidade e arredondamento em seus grãos, a mesma apresenta um recobrimento de argilas, geralmente aluminossilicatos, indesejáveis pela indústria vidreira. A amostra AM 02 (C e D) apresenta uma esfericidade e arredondamento equivalentes a AM 01, porém isenta do recobrimento argiloso.



Figura 1. Fotomicrografias das amostras AM 01 (A e B) e AM 02, frações -0,600 +0,425 mm (A e C) e -0,300 +0,212 mm (B e D).

A distribuição granulométrica (% passante) das amostras AM 01 e AM 02 mostrou que 83,5% da AM 01 e 94,5% da AM 01 encontram-se no intervalo entre -0,5 +0,106 mm constituindo-se em uma amostra composta por areia fina a média. Observam-se ainda na Figura 2 que os valores de D<sub>50</sub> (diâmetro médio) são de 0,28 mm e 0,25 mm para as amostras AM 01 e AM 02, respectivamente. Ambas as amostras atendem aos requisitos (em termos de granulometria e diâmetro médio) da indústria vidreira [1].

Na Tabela 1 são apresentados os resultados das análises químicas das amostras AM 01 e 02, pelo método da FRX. A AM 01 (ROM) é constituída essencialmente por SiO<sub>2</sub> (84,5%); o teor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> está em torno de 11,5% e deve estar associado à presença de caulinita; o teor de TiO<sub>2</sub> é de 0,39% e de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é 2,1% e estão associados à ilmenita e/ou rutilo. A AM 02 (ROM) é rica em SiO<sub>2</sub> (96,6%), confirmando que se trata de material quartzítico; o teor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> está em torno de 2,5% e deve estar associado à presença de caulinita. A AM 02 apresentou um elevado grau de pureza.

Óxidos	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P2O5	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PPC*	Total
AM 01	11,5	84,5	0,15	<0,1	0,39	2,1	1,3	99,94
AM 02	2,5	96,6	<0,1	<0,1	<0,1	0,3	0,29	99,59

Tabela 1. Composição química das amostras AM 01 e AM 02 (% p/p).

\*PPC - perda por calcinação

#### Ensaios com objetivos propante

Os propantes foram preparados na granulometria 40/70 (- $425+212 \mu m$ ) que é atualmente um dos produtos mais utilizados em processos de fraturamento hidráulico. Os resultados da determinação das densidades absoluta, aparente e *bulk* mostraram que todos os propantes caracterizados apresentaram valores esperados para este tipo de mineral (areia quartzosa).

Em termos de esfericidade e arredondamento os propantes obtiveram suas medidas estimadas em 0,7 e 0,5, respectivamente. A especificação desses parâmetros para um propante deve ser superior ou igual a 0,6, para ambas as medidas.

Outra característica importante de um material propante é sua resistência ao esmagamento e ambos os propantes tiveram esmagamento de 14,15 e 16,59%, superior ao máximo permitido pela norma ABNT 13503-2 que é de 10% [3].

#### Beneficiamento para fins vidreiro e cerâmico

A Tabela 2 apresenta o balanço de massa e a composição química (FRX) dos concentrados obtidos nos ensaios de concentração gravítica em mesa oscilatória e no concentrador centrífugo Knelson de 3".

	Ensaios de mesagem (mesa Wifley)										
Amostra	Concentrado (%	<b>SiO</b> <sub>2</sub> (%)	Fe2O3 (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)							
AM 01	54,4	88,4	3,0	7,2							
AM 02	82,8	99,0	<0,10	0,16							
	Ensaios no concei	ntrador centrífu	igo Knelson 3"								
Amostra	Concentrado (%	<b>SiO</b> <sub>2</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)							
AM 01	95,3	97,4	0,61	1,10							
AM 02	95,5	99,0	<0,10	0,18							

Tabela 2. Resultados dos ensaios de concentração gravítica.

Verifica-se na Tabela2 que os concentrados dos ensaios de mesagem e de concentração centrífuga, relativos à AM 02, tinham teores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inferiores a 0,1%, abaixo do limite de detecção do método analítico espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX). Esses concentrados da AM 02 foram, então, analisados pela técnica de ICP OES (Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente), que é um método quantitativo mais apropriado para baixos teores de ferro em amostras minerais. As concentrações obtidas foram de 0,16 e 0,21% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, para os concentrados da mesagem e do concentador Knelson, respectivamente. Esses valores estão um pouco acima do limite estipulado, de 0,15%, porém mostram-se promissores, requerendo estudos adicionais e ajustes mínimos para atingir o objetivo de mercado.

#### Ensaio de atrição/deslamagem e separação magnética

Foi realizado um ensaio de beneficiamento da areia AM 02, composto pelas operações de atrição e deslamagem [8], seguidas de separação magnética a seco. Inicialmente foi preparada uma polpa com 40% de sólidos, que foi agitada em uma célula de atrição durante 10 minutos,

sob agitação de 1500 rpm. A água utilizada foi proveniente do abastecimento público, com pH de 6,6. Após a operação de deslamagem, o minério foi lavado com ~20 L de água e seco em estufa a 80°C. A recuperação em massa após a deslamagem foi de 96%. O produto deslamado continha 0,018% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

O produto deslamado e seco alimentou um separador magnético com imã de terras raras, sob campo de 1,2 T. O concentrado magnético foi reprocessado no separador magnético, de forma a realizar uma etapa de limpeza adicional (*cleaner*). O concentrado não magnético continha <0,014% (< 140 ppm) de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A recuperação em massa global do processo foi de 89%. A Figura 2 mostra o balanço de massa e a análise química dos concentrados obtidos neste ensaio.



Figura 2. Ensaio complementar de atrição/deslamagem e separação magnética

## CONCLUSÕES

As amostras AM 01 e AM 02 se encontram dentro dos requisitos (em termos de granulometria e diâmetro médio) da indústria vidreira. Os valores de diâmetro médio ( $D_{50}$ ) das amostras são de ~0,28 mm e ~0,25 mm, respectivamente.

A caracterização mineralógica indicou que as amostras AM 01 e AM 02 de areia são constituídas essencialmente por quartzo, tendo como impurezas mineralógicas caulinita, ilmenita/rutilo, turmalina, goethita e zircão.

A amostra AM 01 Bruta (ROM) é constituída majoritariamente por SiO<sub>2</sub> (84,5%), confirmando que se trata de material rico em quartzo. O teor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é 11,5% e está associado à presença de caulinita, o TiO<sub>2</sub> (0,39%) e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2,1%) estão associados à ilmenita e/ou rutilo.

A amostra AM 02 Bruta (ROM) é constituída majoritariamente por SiO<sub>2</sub> (96,6%), confirmando que se trata de material rico em quartzo. O teor de  $Al_2O_3$  é de ~2,5% e provavelmente está associada à presença de caulinita. Está amostra apresentou um elevado grau de pureza.

O material propante preparado com amostras de areia AM 01 e AM 02 não atingiram as especificações necessárias para utilização como areia propante, devido à baixa resistência ao esmagamento.

O concentrado da amostra AM 01 beneficiada por processos gravíticos (mesagem e concentração centrífuga), não atingiram os requisitos da indústria de vidros.

O processamento gravítico (mesagem e concentração centrífuga) da amostra AM 02 apresentou resultados promissores para a redução de teores de  $Fe_2O_3$ . Porém, os concentrados obtidos não atingiram os teores usualmente requeridos pela indústria vidreira.

O beneficiamento composto pelas operações de atrição/deslamagem, seguida de separação magnética de alto campo (1,2 T) propiciou a obtenção de concentrado de areia não magnético, com teor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> menor do que 140 ppm, adequado às industrias vidreira e cerâmica. A recuperação em massa global do processo foi de 89%.

## REFERÊNCIAS

- 1. S. Platias, K.I. Vatalis and V.G Charalampides. "Suitability of quartz sands for different industrial applications". Procedia Economics and Finance. 14, 491-498, 2014.
- 2. S. Hamidullah, M.T. Shah and M.A. Khan. "Identification and characterization of the quality of silica sand resources from Munda Gucha, district Mansehra, in glass making". Geological Bulletin, University of Peshawar, Pakistan. 29, 59-68, 1996.
- ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR ISO 13503-2. Rio de Janeiro: ABNT, 2011. Indústrias do Petróleo e Gás Natural - Fluidos e Materiais de Completação Parte 2: Medição das Propriedades de Propantes Usados em Operações de Fraturamento Hidráulico e Gravel Packing.
- 4. R. Barati and J.T. Liangi. "A Review of Fracturing Fluid Systems Used For Hydraulic Fracturing of Oil and Gas Wells". In: Journal of Applied Polymer Science, 131, 40735, 2014, DOI: 10.1002/APP.4 0735.
- 5. P.F.A. Braga, F.M.R.S. Lima, J.M. Coelho and C.C. Gonçalves. "Areia de fraturamento hidráulico: usos, características, mercado e perspectivas". Série Rochas e Minerais Industriais, n. 20. Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC. 54 p. 2017.
- 6. P.W. Harben e M. Kuzvart, Silica. In: Industrial Minerals A global Geology. Industrial Minerals Information Ltd, PLC, London, p. 352-364. 1996.
- L.C. Bertolino, W.H. Santos and A.C. Santos. "Caracterização mineralógica de minérios. Capitulo 3", In: Tratamento de Minérios, 6ª edição. Ed. Luz, A.B., França, S.C.A., Braga, P.F.A. Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC. 984 pp., 2018.
- 8. H. Haghi, M. Naoparast and A. Ghorbani. "Redution of iron content from silica sand by scrubbing process". In: Proceedings of 11th International Mineral Processing Symposium. Belek-Antalya, Turkey, p. 259 265, 2008.

# ESTUDIO DE FACTIBILIDAD DE RECUPERACIÓN DE URANIO Y VANADIO EN UN MINERAL ARGENTINO PROVENIENTE DE PILAS AGOTADAS Y ESCOMBRERAS FEASIBILITY STUDY OF URANIUM AND VANADIUM RECOVERY FROM ARGENTINIAN ORES FROM EXHAUSTED HEAPS AND DUMPS

Camporotondi, D.<sup>1</sup>; Kinbaum, A.<sup>2</sup>; Torino, I.<sup>3</sup>; Chocrón, M.<sup>2</sup>; Arias, M.J.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>División Aplicaciones Biológicas / Departamento Procesos por Radiación / Gerencia de Aplicaciones y Tecnología de las Radiaciones / Centro Atómico Ezeiza, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Presbítero González y Aragón 15, 1802, Buenos Aires, Argentina. <sup>2</sup>División Procesos Químicos e Ingeniería / Departamento de Química y Procesos en Instalaciones Nucleares / Gerencia Química / Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Gral. Paz 1499, Buenos Aires, 1650, Argentina. <sup>3</sup>Subgerencia Regional Noroeste / Gerencia Exploración de Materias Primas / Comisión Nacional Energía Atómica, Av. Bolivia 4750, Salta Capital, 4400, Argentina marias@cnea.gov.ar

#### RESUMEN

En el presente trabajo se evalúan diferentes alternativas para la recuperación de uranio y vanadio remanentes en un mineral argentino proveniente de escombreras y pilas de mineral previamente lixiviadas. El mineral fue molido a < malla #20, con un tamaño de partícula entre 0,850mm – 0,212mm, y las leyes determinadas fueron de 0,014% U y 0,068% V para las pilas agotadas (P), y de 0,021% U y 0,043% V para escombreras (E).

Se evalúa la factibilidad en 4 procesos diferentes: 1) Biolixiviación en tanque agitado, 2) Biolixiviación en pilas inundadas, 3) Lixiviación en pilas inundadas, y 4) Lixiviación convencional en tanque agitado.

En los procesos (1) y (2), se trabajó con inóculos de *A.ferrooxidans* y *A.thiooxidans* y se obtuvieron valores de 2 a 3 veces superiores que en el proceso (3). Mientras que en (4), los mejores rendimientos de extracción tanto para (P) como para (E) se obtuvieron al trabajar con 165 (kg/t) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, tiempo de 9hs y 80°C, donde se recuperaron 59,22%U y 21,59%V para (P) y 73,17%U y 19,70%V para (E).

Al analizar los resultados se concluye que la extracción de vanadio se ve favorecida en presencia de altas concentraciones de ácido. Por otro lado, tanto en la biolixiviación como en la lixiviación en tanque agitado se observó la presencia de silicio en los jugos fuertes, lo cual deberá ser considerado durante la etapa de purificación.

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

#### ABSTRACT

In this work, we evaluate different alternatives for the recovery of remaining uranium and vanadium in an argentinian mineral from exhausted heaps and dumps The mineral was ground to <#20 mesh, with a particle size between 0.850mm - 0.212mm, and concentrations determined were 0.014% U and 0.068% V for exhausted heaps (P), and 0.021% U and 0.043 % V for the dumps (E).

The feasibility is evaluated in 4 different processes: 1) Agitated tank bioleaching, 2) heap bioleaching, 3) heap leaching, and 4) Conventional agitated tank leaching.

In processes (1) and (2), inocula of *A.ferrooxidans* and *A.thiooxidans* were used and values obtained were 2 to 3 times higher than in process (3). While in (4), the best extraction yields for both (P) and (E) were obtained when working with 165 (kg / t) H2SO4, 9h and 80°C, where 59.22 U and 21.59% V % were recovered for (P) and 73.17% U and 19.70% V for (E).

We conclude that the extraction of V is favored in the presence of high concentrations of acid. On the other hand, both in bioleaching and in agitated tank leaching, the presence of silicon was observed in strong juices, which should be considered during the purification stage.

Keywords: mineral processing, hydrometallurgy, environmental, recycling.

## INTRODUCCIÓN

Este esun estudio de factibilidad de recuperaciónde uranio y vanadio a partir de los desechos sólidos proveniente de pilas y escombreras de un yacimiento previamente explotado de Argentina [1].

Las escombreras consisten de lixiviado residual proveniente de las pilas de lixiviación y la Pila está compuesta por el mineral residual. La mineralización de uranio consiste, principalmente, de fosfatos uranilo de calcio (autunita y metaautunita) y vanadatos uranilo de potasio hidratado (carnotita) y vanadato uranilo de calcio hidratado (tyuyamunita).

La extracción de uranio se desarrolló mediante el proceso de lixiviación ácida en pilas. Se empleó en principio ácido sulfúrico a pH 1,5 y a partir de los 125 días a pH 1,2, en ciclos de recirculación hasta obtener la máxima solubilización del uranio (7 g/l).

El objetivo de este trabajo es estudiar la factibilidad de recuperación de uranio y vanadio de los desechos sólidos descriptos anteriormente, mediante procesos de biolixiviación y lixiviación convencional.

## PARTE EXPERIMENTAL

#### Muestras

Las muestras de mineral recibidas fueron tratadas para su reducción de tamaño. El mineral proveniente de la escombrera presenta concentraciones de U entre 0,021 % y 0,085%. Las concentraciones de U en la Pila varían entre 0,014 % y 0,028%. Fueron analizadas directamente por el método Quant Express con el equipo S8 Tiger Bruker para determinar su composición química.

Para realizar el estudio de distribución de tamaño de partícula y la cuantificación de las partículas según su tamaño, se utilizó un equipo tamizador AS200, RETSCH.

La Humedad Natural, que se define como la cantidad de agua que posee el mineral al momento de ser extraído del yacimiento, se calcula como el cociente porcentual de la diferencia de masa entre el mineral tal cual y el mineral seco, sobre la masa de mineral seco.

La Densidad Aparente es la relación entre la masa total y el volumen ocupado por la misma, teniendo en cuenta los espacios vacíos que quedan entra las partículas.

La determinación de la Gravedad Específica se realizó siguiendo el método estándar especificado en la norma ASTM D854-10.

#### Ensayos de lixiviación

En todos los ensayos de lixiviacion descriptos a continuacion las mediciones de pH se realizaron con un electrodo de membrana de vidrio modelo Jenway 2004JW924005 y las determinaciones de ORP reducción se realizaron con un electrodo de platino, modelo Jenway 2004JW924003. Las concentraciones de U y V se determinaron por fluorescencia de rayos X, con un equipo

modelo S2 Picofox de Bruker.Para los ensayos de biolixiviación la concentración de células viables se determinaron mediante microscopía óptica de contraste de fases, modelo Olympus BX51, con cámara de Neubauer "improved".

#### Biolixiviación

Los ensayos de biolixiviación en tanque agitado se realizaron en frascos de erlenmeyer de 250mL, con una densidad de pulpa del 10%, en agua acidificada a pH=2. Se mantuvieron en agitación constante 100rpm, a una temperatura de 30°C durante 64 días.

Los ensayos de biolixiviación en pilas inundadas se realizaron utilizando 200 g de mineral, 500mL de agua acidificada a pH=2, 2g de azufre elemental. A lo largo del ensayo, se mantuvo agua acidificada cubriendo la superficie total del mineral, durante 4 a 8 horas diarias, durante 76 días, a temperatura ambiente. Para su construcción se utilizó un embudo Büchnerde 10cm de diámetro conteniendo un papel de filtro de celulosa para retener los finos del mineral.

Para ambos ensayos, se realizaron dos condiciones: (1) con mineral proveniente de las pilas, y (2) con mineral proveniente de las escombreras. En ambas se adicionaron inóculos de bacterias *Acidithiobacillus ferrooxidans* DSM11477 y *Acidithiobacillus thiooxidans* DSM11478, donadas por el Dr. Edgardo Donati, en una concentración inicial de 10<sup>6</sup>células/mL, previamente adaptadas en presencia de 10% p/V de mineral.

#### Lixiviación Convencional - Lixiviación en Tanque agitado

Los ensayos consistieron en una lixiviación convencional en tanque con agitación mecánica en medio ácido. Se varió la concentración de oxidante, temperatura y tiempo de lixiviación.

Luego de la lixiviación se realizó la separación sólido-líquido mediante filtración con bomba de vacío Vacuumbrad modelo ME 4C NT +2AK, posteriormente se lavó la torta residual con una solución de lavado (solución de  $H_2SO_4$  a pH=1). Las variables que se mantuvieron constantes durante los ensayos, fueron: porcentaje de sólidos en la pulpa: 53 %, recipiente: tanque cilíndrico de vidrio, agitador de acero AISI 316, modelo: hélice.

Se presentan en la Tabla 1 las condiciones de lixiviación ensayadas para ambas muestras.

Ensayo	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ](Kg/t)	[MnO <sub>2</sub> ](Kg/t)	Tiempo(hs)	Temperatura(°C)	
1	110	5	6	60	
2	110		6	60	
3	165		9	80	

Tabla 1. Condiciones experimentales.

#### Lixiviación Convencional - Lixiviación en pilas inundadas

Los ensayos de lixiviación en pilas inundadas se realizaron siguiendo el mismo esquema implementado en las biopilas. Las muestras de mineral a ensayar se colocaron en un embudo büchner (12,5cm de diámetro para la pila, y 12,3cm para la escombrera) con papel de filtro de celulosa como lecho filtrante para evitar la pérdida de finos y se recirculó la solución lixiviante procurando mantener continuamente la pila cubierta con la solución. La circulación de la solución lixiviante se realizó mediante bomba dosificadora peristáltica APEMA. La recirculación de la solución no fue en forma continua, la bomba se accionaba entre 8 y 10hs diarias durante 21 días. Durante el tiempo en que no estaba funcionando la bomba, la pila se mantuvo en condición de inundación, similar a una lixiviación estática, para evitar que las mismas se secaran.

La masa de mineral para ambas muestras fue de 200g. La solución lixiviante consistió en 500ml de agua acidificada con  $H_2SO_4$  a pH=1,5. El ensayo se realizó a temperatura ambiente del

laboratorio con un promedio de 16°C de mínima y 20°C de máxima. Una vez terminado el ensayo ambas pilas se lavaron con 80ml de agua sin acidificar.

#### **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

#### Análisis químico

La composición química de las muestras analizadas es: 67,2% SiO<sub>2</sub>; 0,46% TiO<sub>2</sub>; 13,8% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2,05% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,01% MnO; 0,83% MgO; 2,08% CaO; 3,9% K<sub>2</sub>O; 2,75% Na<sub>2</sub>O; 0,13% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, y 426 mg/kg de V en escombreras y 678,19 mg/kg de V en pilas.

#### Análisis granulométrico

La escombrera presenta una granulometría uniforme, el 56% posee un tamaño inferior a 0,30 mm. En cambio, el mineral procesado perteneciente a Pilas posee una granulometría más variada. El 37% de la muestra posee un tamaño de partícula entre (0,83-0,30 mm), el 55% restante posee un tamañomenor a 0,30 mm. Ambas muestras posee entre un 10 y 7% de finos que no afectaría a la permeabilidad de de la pila.

#### Humedad natural, Densidad Aparente y Peso Específico –Gravedad Específica

Las escombreras tuvieron una humedad natural de 1,90%, una densidad aparente de 2,63g/ml, y un peso específico de 2,43g/ml. Mientras que para las pilas, estos valores resultaron 1,59%, 2,50g/ml, y 2,45g/ml, respectivamente.

#### Biolixiviación

Respecto de la viabilidad celular, se pudo observar un aumento exponencial de la población hasta el día 20 del ensayo, esperable debido a que las bacterias estaban previamente adaptadas a las condiciones del medio, a la vez que provenían de un ritmo de crecimiento exponencial. Durante el resto del ensayo, la población se mantuvo en estado estacionario para todas las condiciones en ambos ensayos, en valores entre  $10^7 - 10^8$  células/ml.

Las mediciones de pH se mantuvieron en ambas condiciones por debajo de 2 a todos los tiempos, encontrándose en el rango óptimo para que la oxidación biológica pueda proceder (0,8-3,0). Otro factor a considerar es el potencial de óxido-reducción (ORP), que debe mantenerse en valores entre 630 y 730mV para la lixiviación de uranio. En ambas condiciones este valor se mantuvo alrededor de 700mV durante todo el proceso).

Los porcentajes de extracción de uranio y vanadio en función del tiempo se grafican en las Figuras 1 y 2. Los valores obtenidos en los ensayos de biopilas resultaron inferiores al tratamiento en tanque agitado, lo cual es de esperarse siendo un proceso cinéticamente menos favorecido por lo que las velocidades de extracción resultan más lentas.Para el mineral proveniente de pilas, la extracción resultó baja para ambos metales y ensayos, probablemente porque se trata de un mineral ya tratado y el proceso aplicado resulta insuficiente para lixiviar las concentraciones remanentes. Para el mineral proveniente de escombreras en tanque agitado, los valores obtenidos fueron satisfactorios (36,5% U y 25,7% V) para el tratamiento y tiempos aplicados. Los descensos observados pueden ser atribuidos a reacciones de precipitación.

Cabe destacar que en la solución lixiviante en ambas condiciones se registró la presencia de Silicio como valor agregado, en concentraciones comprendidas entre 2500 y 5000mg/kg, dependiendo la muestra y tratamiento.

#### Lixiviación Convencional - Lixiviación en Tanque agitado

En la Tabla 2, se presentan las recuperaciones de uranio y vanadio obtenidas en las diferentes condiciones ensayadas.





	Co	ondicione	s experin	nentales		Resultados				
Exp.	Muestra	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg/t)	MnO <sub>2</sub> (kg/t)	Temp (°C)	Tiempo (h)	Recuperación de U (%)Recuperación de V (%)		рН	ORP (mV)	
1	Escombrera	110	5	60	6	44,29	3,27	0,81	1005	
2	Escombrera	110		60	6	60,94	6,87	0,50	704	
3	Escombrera	165		80	9	73,17	19,70	0,58	719	
4	Pila	110	5	60	6	58,89	7,77	0,49	1052	
5	Pila	110		60	6	52,38	8,20	0,20	729	
6	Pila	165		80	9	59,22	21,59	0,02	728	

Tabla 2. Condiciones experimentales y porcentajes de recuperación de U y V.

En todos los ensayos el pH se mantuvo por debajo de 1, mostrando un exceso de ácido. En las lecturas de ORP en todos los tratamientos se concluye que no es necesaria la adición de oxidante para que la lixiviación de ambos elementos proceda.

Ambas muestras de mineral (pila y escombrera) presentaron un comportamiento similar durante los ensayos de lixiviación convencional. El aumento en la concentración del reactivo lixiviante, acompañado del aumento en la temperatura mejora la recuperación de U y V, en particular para el caso del vanadio en el mineral proveniente de la Pila [1,2]. En estas condiciones también se observó la lixiviación del silicio en ambas muestras, obteniéndose concentraciones de 13300 mg/l en la muestra de escombrera y 18680 mg/l en la muestra de pila, no siendo así para las otras condiciones ensayadas (condiciones 1 y 2), en las cuales no se detectó Si en los lixiviados.

#### Lixiviación Convencional - Lixiviación en pilas inundadas

No se observaron variaciones significativas de pH durante el ensayo, este se mantuvo entre 1,10 - 1,70, aun cuando se incorporaron 100ml de solución lixiviante fresca en ambos casos. Esta adición fue necesaria debido a la alta pérdida de volumen por evaporación. En cuanto al ORP, se observó un aumento gradual del mismo, alcanzando valores óptimos para la lixiviación del uranio en los últimos días, cabe destacar que no se agregó ningún agente oxidante, solamente actuó el oxígeno del aire como tal (Figura 3).

En la Figura 4, se grafica la variación en la concentración de U y V extraídos en ambas muestras. Como se puede observar las concentraciones alcanzadas no son muy elevadas, siendo los rendimientos de extracción del 13,20% U y del 0,83% V para la muestra de Escombreras y del 3,61% U y del 0,76% V para la muestra de Pila. Estos rendimientos son inferiores a los obtenidos en la lixiviación con tanque agitado (ver Tabla 2). En ninguno de los casos se detectó la presencia de silicio en los lixiviados.



Figuras 3 y 4. Variación de pH y ORP para la lixiviación (izquierda), concentraciones de U y V para la lixiviación (derecha) en pila de ambas muestras.

#### CONCLUSIONES

Para los tratamientos biológicos los mejores resultados se obtuvieronen con los ensayos en tanque agitado, de acuerdo a la teoría. Las biopilas resultan factibles pero los rendimientos obtenidos fueron menores en los tiempos ensayados.

En cuanto a la lixiviación química, se observó el mismo comportamiento que en la biolixiviación, obteniéndose mayores rendimientos con la lixiviación convencional.

Para ambos tratamientos en tanque agitado, el aumento temperatura y agitación continua mejora notablemente la extracción de ambos elementos, disminuyendo los tiempos para ambas muestras.

Todos los resultados se detallan en la tabla 3. Los mejores resultados a nivel global se obtuvieron al utilizar altas concentraciones de reactivo lixiviante y temperatura, habiendo recuperado entre un 60-70% de U y hasta un 22% de V. Sin embargo, debe considerarse que este tipo de tratamiento tiene un costo elevado comparado con los tratamientos biológicos.

Es importante destacar que la presencia de silicio puede dificultar procesos posteriores de purificación, debiendo considerarse este factor para la selección del tratamiento adecuado.

		Pila		Escombrera			
Tratamiento	U	V	Presencia	U	V	Presencia	
	(%)	(%)	de Si	(%)	(%)	de Si	
Biolixiviación TA	9,9	8,3	Sí	36,5	25,7	Sí	
Biolixiviación BP	5,9	0,9	Sí	24,1	0,4	Sí	
Lixiviación convencional (80°C)	59,2	21,6	Sí	73,1	19,7	Sí	
Pila inundada	13,2	0,83	No	3,61	0,76	No	

Tabla 3. Porcentajes de U y V extraídos, y presencia o no de Si para cada condición.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al laboratorio de FRX de la CNEA por los análisis químicos.

#### REFERENCIAS

- 1. Merritt. "The Extractive Metallurgy of Uranium". ISBN 71 157676, pag, 276, 342.
- 2. Gupta, Chiranjib, Singla, Harvinderpal. "Uranium Resorurce Processing". ISBN 978-3 540-67966-0, pag, 89.

# UTILIZACIÓN DE UNA ROCA VOLCÁNICA EN LA FORMULACIÓN DE LADRILLOS DE ALTA RESISTENCIA QUÍMICA Y MECÁNICA. I. OPTIMIZACIÓN DE MOLIENDA EN UN MOLINO VERTICAL VOLCANIC ROCK HARNESSING IN A FORMULATION OF HIGH CHEMICAL AND MECHANICAL RESISTANCE BRICKS. I. GRINDING OPTIMIZATION IN A VERTICAL ATTRITOR

Correa, A.<sup>1</sup>; Fuertes, L.<sup>1</sup>; Castro, P.<sup>1</sup>; Bruno, O.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>SEGEMAR, INTEMIN, Av. General Paz 5445, San Martín (1650), Pcia. de Buenos Aires agustin.f.correa@gmail.com

#### RESUMEN

El objetivo de esta serie de trabajos es desarrollar ladrillos cerámicos de alta resistencia mecánica y química con la incorporación de rocas volcánicas en su formulación. El estudio de la molienda es primordial para lograr que estas rocas logren propiedades adecuadas para su uso mediante: una drástica disminución de tamaño. Para un mejor conocimiento del proceso se utilizó la roca volcánica en una granulometría cerrada entre 600 y 1200 µm. Las experiencias se realizaron en un attritor (erosionador) vertical con una masa de roca de 210 gramos, 150 mL de agua destilada y 545 gramos de bolas de acero de 3 mm, con una agitación de 1200 v.p.m. Se efectuaron seis moliendas de entre 10 y 120 minutos. En cada caso se realizó una caracterización granulométrica del producto. La fracción pasante por el tamiz de 38 µm se analizó por sedimentación; mientras que a la fracción retenida se la analizó con la serie de tamices ASTM. Ambas fracciones fueron modeladas con la distribución tangente hiperbólica interna. Se calcularon los atributos más significativos: media, mediana, diámetro armónico. Además se analizaron las cinéticas de distintas fracciones granulométricas: desde 1200 µm hasta menor 1 µm. Se concluyó que los cambios drásticos comienzan luego de 45 minutos. A mayores tiempos los índices muestran un límite en la disminución de tamaño. En futuros trabajos se relacionará la calidad de cada producto cerámico obtenido con las propiedades de las distribuciones de tamaño obtenidas en los distintos tiempos de molienda.

Palabras Clave: basalto, atricion, molienda, cinética, balance de población, productos cerámicos.

## ABSTRACT

The goal of this series of works is to develop ceramic bricks with high mechanical and chemical resistance by folding volcanic rocks into the ceramic formulation. The study of grinding is fundamental to allow these rocks achieve suitable properties in its use, in regards to a dramatic size reduction. The process feed was a volcanic rock closely sized between 600 and 1200  $\mu$ m. The tests were carried on at 1200 r.p.m. in a vertical attritor: rock 150 g, distilled water 150 mL, and 545 g of 3 mm-grinding balls. Six tests were performed at grinding times between 10 and 120 minutes. Size analyses were performed on these test products., The retained mass fraction on the 38  $\mu$ m sieve were analysed by ASTM sieves and the fraction mass *en passant* that sieve were analysed by sedimentation. Both fractions were modeled by the *hyperbolic internal tangent* distribution, producing the most significant attributes: media, median and harmonic diameter. Besides, the kinetics of the different size fractions was described from 1200  $\mu$ m to 1  $\mu$ m. We learned that drastic changes take place in grindings longer than 45 minutes. An

ultimate size is presumed to exist when the grinding time tests are increased. During future tasks the ceramic properties of the obtained formulations are going to be related to the size distribution of the volcanic rock produced during different grinding times.

Keywords; basalt, attrition, comminution, kinetics, population balance, ceramic products.

## INTRODUCCIÓN

En los últimos años ha tomado impulso la molienda drástica de materiales o materias primas con el objeto de producir un cambio cualitativo de ellas que le permitan intervenir en formulaciones y aportar sus propiedades. En este caso una roca volcánica es molida intensamente de tal manera que dicha roca de escasa maleabilidad pueda interactuar con arcillas para producir productos de interesantes propiedades como es la fabricación de ladrillos de alta resistencia a los ataques químicos. Desde comienzos de este siglo estos trabajos suelen realizarse en molinos verticales; *attritors* (erosionadores) con carga de bolas cuyo material se elige de acuerdo al sólido a moler y su diámetro de acuerdo a la distribución de partículas que se quiere obtener. Incluso puede incursionarse en dimensiones nanométricas [1]. Estos procesos son de consumo intensivo de energía. Desde el punto del fenómeno físico puede considerarse que la disminución de tamaño se lleva a cabo por dos mecanismos: trituración y abrasión (erosión, desgaste, *attrition*).

La ecuación reducción de tamaño *batch* por rotura es la que predomina en las etapas de trituración de la molienda tradicional [2]. En este caso se opta por una descripción integral

$$\frac{\partial R(x,t)}{\partial t} = \int_{x}^{\infty} dy B(x,y)S(y) \frac{\partial R(y,t)}{\partial y}$$
(1)

donde R(x,t) es la distribución acumulada retenida en el tamaño de partícula x en el tiempo t, B(x, y) es la función de probabilidad de formación de las partículas menores x a partir de la rotura de las partículas y, S(y) es la tasa de rotura de partículas y. Debe recordarse que:

$$R(x,t) = 1 - F(x,t)$$
 (2)

donde F(x,t) es la función acumulada pasante al tamaño x en el tiempo t, y que se cumple la relación:

$$f(y,t) = \frac{\partial F(y,t)}{\partial y} = - \frac{\partial R(y,t)}{\partial y}$$
(3)

donde f(y,t) es la frecuencia de masa de tamaño x en el tiempo t.

El proceso de abrasión esta descripto por la ecuación (4); es el que se hace presente en los procesos de *attrition*. Este puede considerarse como un proceso de acreción [3].

$$\frac{\partial f(x,t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left[ \left\{ -\frac{dL}{dt} \right\} * f(x,t) \right] = 0$$
<sup>(4)</sup>

donde L es la abrasión.

Al aplicar estas ecuaciones a un sistema de molienda nos encontramos en dificultades, sobre todo en el cálculo de las matrices de selección y rotura. Sin embargo, el carácter heurístico que se desprende de ellas nos puede asegurar una correcta interpretación del fenómeno. Para que estas situaciones sean más fáciles de describir se efectúan los ensayos a partir de una fracción de tamaño grueso limitada su granulometría en un intervalo conocido en sus extremos superior e inferior [4]. Esto nos permite afirmar que todas las partículas del sistema que aparezcan en un tamaño inferior al del intervalo definido provendrán de esta fracción primordial [4]. En este caso cuando se quiere describir la cinética de cambio de la función R(x,t) puede usarse el modelo absoluto de destrucción de primer orden de dos parámetros cinéticos concentrados propuesto por Kelsall [5].

$$R(x,t) = (1 - Q_{\rm A}) \exp(-k_{\rm R} t) + Q_{\rm A} \exp(-k_{\rm A} t)$$
(5)

donde  $Q_A$  es la fracción lenta de abrasión,  $k_R$  es la constante cinética fracción rápida (rotura), y  $k_A$  es la constante cinética fracción lenta (abrasión).

La ventaja de trabajar con una granulometría acotada es que se cumplirá que R(x, 0) = 1 para x menor que el límite inferior del rango de la granulometría inicial. Para modelar las distribuciones de tamaño se adoptó la función tangente hiperbólica interna de dos parámetros [6]

$$F(x) = \tanh\left[\left(\frac{x}{p}\right)^n\right] \tag{6}$$

donde *p* es un parámetro de modelación ( $\mu$ m),d<sub>76,1%</sub> y *n* es el exponente de modelación.

#### **EXPERIMENTAL**

Los ensayos se realizaron a partir de una roca volcánica que puede encuadrarse en el grupo de rocas sub alcalinas y definirse como un basalto de alta alúmina por su composición (Tabla 1).

Analito	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
%	46,1	18,2	7,7	3,3	6,1	2,2	0,8

Tabla 1. Composición de la roca volcánica.

La fracción inicial de la roca volcánica se clasificó en una fracción entre 600 y1200 µm. Las moliendas se efectuaron en un *attritor* Molino Netzsch PE675 de potencia máxima de 0,2 kW. El volumen del reactor es de 0,5 L, las experiencias se realizaron a1200 v.p.m. con una potencia constante de 0,1 kW; las paletas Zas movían el sistema a 1200 v.p.m.; con 545 g de bolas de acero de rodamiento de 3 mm de diámetro; 200 g de roca y 150 mL de agua destilada. La molienda se llevó a cabo a los 10; 22,5; 45; 60; 90 y 120 minutos. Los productos obtenidos en cada molienda fueron fraccionados por el tamiz de 38 µm. La fracción retenida fue analizada con tamices de la serie ASTM 1200, 850, 600, 425, 300, 212, 150, 106, 75 y 38 µm; mientras que la fracción pasante se analizó por sedimentación en un equipo Sedigraph 5200.

Por medio de la modelación se pudo establecer la distribución granulométrica acumulativa; F(x); de los productos y sus parámetros estadísticos más representativos, media, mediana, momento armónico, Sigma (desviación estándar) y *Skewness* mediana.

$$Skewness Mediana = \frac{3 \times (Media - Mediana)}{Sigma}$$
(7)

#### **RESULTADOS**

La modelación de las granulometrías finas y gruesas se describe en la Tabla 2 y en la Tabla 3 de manera global.

		Tiempo	de Molier	nda (minu	itos)	
	10	22,5	45	60	90	120
Fracción Fina	0,20	0,61	0,90	0,94	0,96	.96
<i>p</i> (μm)	16,6	16,7	12,8	11,4	8,4	9,2
n	0,95	1,07	1,09	1,06	1,12	1,02
Media (µm)	11,5,	11,6	8,9	7,9	5,9	6,4
Sigma (µm)	10,0	9,1	6,9	6,3	4,4	5,2
Fracción Gruesa	0,80	0,39	0,10	0,06	0,04	0,04
<i>p</i> (μm)	723	626	617	604	677	699
n	2,11	1,30	1,79	1,46	1,94	2,31
Media (µm)	553	444	459	435	511	543
Sigma (µm)	239	294	230	260	238	218

Tabla 2. Parámetros obtenidos en la modelación.

Tabla 3. Parámetros estadísticos de la distribución global.

			Tier	npo de 1	nolienda(m	inutos)	
Parámetros	0	10	22,5	45	60	90	120
Media(µm)	900	448	182	54,8	32,7	25,8	26,6
Mediana (µm)	900	418	19,4	8,4	6,9	5,1	5,4
M.1,0 (1/mm)	1,16	n.a.	410	682	1047	884	2056
Skw mediana	0	0,29	1,74	0,90	0,66	0,57	0,57
Sigma (µm)	173	304	280	154	120	110	114

A partir de los datos de distribución se obtienen la variación de las distintas fracciones granulométricas que se puede observar en la Tabla 4.

$$\Delta F_j(\tilde{x}) = F(x_{j+1}) - F(x_j)$$
(8)

$$\check{x} = \{ [x_{j+1}] - [x_j] \} / 2 \tag{9}$$

 $\Delta F_i(\tilde{x})$  es la fracción granulométrica *j* de diámetro  $\tilde{x}$  asociado a la fracción (µm).

En la figura 1 se observa la cinética de destrucción de las funciones acumuladas R(x, t) en función del tiempo y el diámetro x como parámetro. Con esos datos podemos establecer las cinéticas de cada una de las fracciones que hemos elegido. A partir del método de Kelsall se determina; la fracción que se le adjudica a la erosión  $Q_A$ ; que se observa en la figura 2. Las constantes cinéticas de erosión  $(k_A)$  y la del mecanismo de rotura  $(k_R)$  se muestran en la figura 3.

	Diámetro		Tien	npo de moli	ienda (min	utos)	
μm	Х	10	22,5	45	60	90	120
menos1	0,5	0,0134	0,0422	0,0586	0,0671	0,1007	0,0796
2//1	1,5	0,0124	0,0391	0,0636	0,0742	0,1058	0,0912
5//2	2,5	0,0345	0,1086	0,1893	0,2202	0,2880	0,2669
10//5	7,5	0,0477	0,1501	0,2577	0,2849	0,2951	0,3067
20//10	15	0,0562	0,1780	0,2481	0,2375	0,1537	0,1903
38//20	29	0,0281	0,0908	0,0763	0,0566	0,0170	0,0271
75//38	57	0,0089	0,0267	0,0067	0,0043	0,0006	0,0007
150//75	113	0,0224	0,0366	0,0058	0,0048	0,0016	0,0009
300//150	225	0,0957	0,0840	0,0193	0,0125	0,0059	0,0042
600//300	450	0,3491	0,1472	0,0481	0,0239	0,0180	0,0175
1200//600	900	0,3268	0,0967	0,0261	0,0136	0,0133	0,0147

Tabla 4. Contenido de las fracciones ( $\Delta F$ ) según el tiempo de molienda.



Figura 1. R(x, t) vs. tiempo de molienda.



del diámetro.



#### CONCLUSIONES

Todo parece indicar que los cambios drásticos en las propiedades de este sistema de partículas se producen luego de 45 minutos de molienda. A pesar de las perturbaciones de los resultados puede afirmarse que el momento negativo de primer orden (M<sub>-1,0</sub>) indicador de la superficie específica geométrica aumenta linealmente con el tiempo; la energía entregada por el reactor se convierte en superficie en razón directa (Ley de Rittinger). La media y mediana también disminuyen con el tiempo, pero la diferencia entre ellas manifestada por la skewness median nos indica que en las fracciones superiores a 38 µm hay una cantidad apreciable de partículas cuya disminución de tamaño es mucho más lenta que las demás. El aumento leve y sostenido de las fracciones de tamaño inferior a 2 µm indica que en estas fracciones se incorporan los granos producto de la abrasión. Si las suposiciones cinéticas que hemos planteado son acertadas se ve que las fracciones sometidas a la abrasión crecen con la disminución del tamaño. Además, se observa que las fracciones entre 2 y 20 µm comienzan a crecer en su proporción en masa. Esto nos informa que éste es el intervalo en que el material en estudio va a interactuar con la arcilla que acompañe en la formulación. Por lo visto estas técnicas de conminución por medio del proceso denominado attrition produce cambios drásticos en la molienda; la mezcla de mecanismos de abrasión y de fractura puede traducirse en cambios que influyen no sólo en el tamañoy forma del sistema de partículas sino también en la forma y en el comportamiento de la mezcla, roca, arcilla y agua. En futuros estudios relacionados con la colectivo conformación y elaboración de los cerámicos propuestos se verificará si hay correspondencia sobre el grado de molienda y la calidad de los productos obtenidos.

#### REFERENCIAS

- 1. J. Park, Y. Jeong, J. II Yang and M. Jung. "Grinding time for control of the size fraction of products in the attrition milling". 15(4), 375-380.1988.
- 2. King, R. "An Analytical Solution to the batch comminution equation". Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy.73,4,127-131, 1972
- 3. D. Bertin, I. Cotabarren, J, Piña and V. Bucalá. "Population balance discretization for growth, attrition, aggregation, breakage and nucleation" Computers & Chemical Engineering. 84 (January),132-150. 2016
- 4. J. Herbst and D. Fuerstenau. "Scale-up procedure for continuous grinding mill design using population balance model". International journal of mineral processing 7,1-31,1980.
- 5. D. Kelsall "Application of probability assessment of flotation systems.". Bull,Inst,Metal, 650, 191-204,1961
- 6. T. Bickel, B. Lakatos, C.Mihálikó and Z.Ulbert."The hyperbolic tangent distribution family". Powder Technology". 97,2, 100-108. 1998

## PROPUESTA DE UN ESQUEMA DE PROCESAMIENTO DE ESCOMBRERAS PEGMATÍTICAS DEL DEPARTAMENTO VALLE FÉRTIL, SAN JUAN, ARGENTINA, PARA AUMENTAR SU VALOR AGREGADO PROPOSAL FOR A PROCESSING SCHEME FOR PEGMAT SHEETS OF THE DEPARTMENT VALLE FÉRTIL, SAN JUAN, ARGENTINA, TO INCREASE ITS ADDED VALUE

Diaz, A.<sup>1,2</sup>; Muñoz, E.<sup>1</sup>; Castro, G.<sup>1,2</sup>; Menéndez Aguado, J. M.<sup>3</sup>; Martínez Blanco, D.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones Mineras. Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de San Juan, Argentina. Avda. Libertador 1109 oeste, San Juan, C.P. (5400), Argentina.
<sup>2</sup>Departamento de Ingeniería de Minas. Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de San Juan, Argentina. Avda. Libertador 1109 oeste, San Juan, C.P. (5400), Argentina
<sup>3</sup>Escuela Politécnica de Mieres, Universidad de Oviedo. c/ Gonzalo Gutiérrez Quirós, s/n.
33600 – Mieres, España.
aadiaz@unsj.edu.ar

#### RESUMEN

La provincia de San Juan presenta un gran potencial de mica tipo muscovita asociada a otros minerales de importancia económica como cuarzo y feldespato, ya que es la mineralización predominante en los yacimientos pegmatíticos del departamento de Valle Fértil, San Juan, Argentina. Estos cuerpos poseen abundancia de muscovita pudiendo encontrar en cantidad y calidad para realizar una explotación económica. La industria mineralúrgica de la mica, en la provincia de San Juan, no está desarrollada. Generalmente la mica muscovita, se considera un subproducto no recuperable dentro del aprovechamiento industrial de feldespato y de cuarzo, debida a su difícil conminución. Este hecho implica formaciones de escombreras ricas en mica resultantes de las explotaciones mineras de cuarzo y feldespato. En otros casos hay micro-emprendimientos de mica tipo hoja, ésta se extrae manualmente, por lo que su procesamiento es costoso, comercializándose en bruto, sin darle valor agregado.

El objetivo fue proponer un esquema de trabajo para reutilizar los minerales presentes en las escombreras, con una visión hacia el uso racional de los recursos minerales. El esquema de flotación planteado permitió obtener un producto de mica del 92 % de ley, con una recuperación del 51%. Este esquema es adecuado, de acuerdo al objetivo propuesto, ya que se obtiene un producto de alta ley y subproductos que podrán ser utilizados en la industria cerámica. Por otra parte las leyes de los productos fueron cuantificadas de forma exacta por el método DDM para DRXP.

Palabras Claves: feldespato, cuarzo, mica, flotación

#### ABSTRACT

The province of San Juan has great potential for muscovite-type mica associated with other minerals of economic importance such as quartz and feldspar, since it is the predominant mineralization in the pegmatitic deposits of the department of Valle Fértil, San Juan, Argentina. These bodies have an abundance of muscovite and can be found in quantity and quality for economic exploitation. The mica mineralurgical industry in the province of San Juan is not developed. Generally, muscovite mica is considered a non-recoverable by-product within the

industrial use of feldspar and quartz, due to its difficult comminution. This fact implies micarich dump formations resulting from quartz and feldspar mining. In other cases there are microenterprises of leaf-type mica that is extracted manually, so its processing is expensive, being marketed raw, without adding value.

The objective was to propose a work scheme to reuse the minerals present in the dumps, with a vision towards the rational use of mineral resources. The proposed flotation scheme allowed obtaining a mica product of 92 % grade, with a recovery of 51 %. This scheme is adequate, according to the proposed objective, since a high-grade product and by-products are obtained that can be used in the ceramic industry. On the other hand, the laws of the products were quantified exactly by the DDM method for DRXP.

Keywords: feldspar, quartz, mica, flotation

## **INTRODUCCIÓN**

En San Juan el distrito pegmatítico de Valle Fértil agrupa más de cincuenta pegmatitas ubicadas en una faja meridional de unos 30 km de longitud comprendida en el sector oriental de la Sierra homónima. De acuerdo a Gallinski, 2002 [1], existen importantes explotaciones de cuarzo y feldespato, y muy pocas de mica tipo muscovita.

En el departamento Valle Fértil, se advirtió una importante reserva no sólo de yacimientos pegmatíticos, sino también un gran potencial de estos minerales presentes en las escombreras. Esto demuestra una futura oportunidad económica no explotada.

En la zona de estudio hay microproductores de mica tipo hoja, la cual es más costosa de extraer y también de procesar. Este tipo de mica se comercializa en bruto, sin darle valor agregado y con un alto valor económico en su extracción. En cuanto a la explotación de cuarzo y feldespato, es muy selectiva considerando la mica como un mineral de ganga. Generalmente la mica muscovita, se considera un subproducto no recuperable dentro del aprovechamiento industrial del feldespato potásico y del de cuarzo.

De acuerdo a USGS (United States Geological Survey) (2017) [2], hay un mercado existente para la mica en polvo con un valor de 300 USA/t, comparando con el valor de la mica en *sheep* de 100 USA/t, es de gran interés estudiar el beneficio mineralúrgico de este mineral para aumentar su valor agregado. Éste depende del tamaño de grano, la mica micronizada posee un amplio uso en aditivos para papel, productos nacarados en pinturas, productos de caucho.

Esta investigación busca plantear un esquema de beneficio mineral bajo un circuito de concentración por flotación, determinando el grado de recuperación de los tres minerales, con una visión de uso racional de los recursos minerales. Una de las limitaciones en cuanto a los procesos de concentración empleados en muestras pegmatíticas, es la metodología aplicada para la cuantificación de los productos ya que todos las especies mineralógicas en estudio pertenecen a la familia de los alúmino-silicatos. Por lo que el análisis químico es poco exacto y es por ello que se recurre a la DRX P (Difracción de Rayos X en muestra Plocristalina), como una técnica más confiable ya que tiene en cuenta las fases mineralógicas presentes. Considerando que este estudio se aplicará a muestras procedentes de escombreras localizadas en los yacimientos más explotados en el Departamento Valle Fértil, se trabajó con una muestra sintética denominada compósito. La cuantificación química de los productos obtenidos en la flotación permitirá generar una base de datos de las fases mineralógicas de pegmatitas de la provincia de San Juan, Argentina. Esto brindará un gran aporte de conocimiento a la cuantificación de futuras separaciones metalúrgicas de la zona de estudio.

#### METODOLOGÍA DE TRABAJO

Se trabajó con una compósito formado por minerales puros en una composición de 50% de Mica, 25% de Cuarzo y 25% de Feldespato, denominada M2. La finalidad fue replicar una muestra similar a la encontrada en la escombrera, donde el mineral mayoritario siempre es la mica por ser el desecho de las explotaciones de cuarzo y feldespato. Dicho compósito se formó moliendo las especies puras individuales en seco en molino de bolas durante 15 minutos, obteniendo los siguientes P<sub>80</sub>: 263 µm, 280 µm, 212 µm, para la mica, cuarzo y feldespato respectivamente. Posteriormente se homogenizó toda la muestra y por muestreo se obtuvo la mezcla denominada compósito M2, cuyo F<sub>80</sub> fue de 270 micrones. El análisis granulométrico se realizó en seco utilizando las siguientes clases cerradas: +30#, [-30 + 70#], [-70 +100#], [-100 +200#], [-200 +325#], -325#. Para ello se utilizó una tamizadora vibratoria SONYTEST.

La flotación se realizó en una celda tipo Denver de 2000 ml de capacidad y 1500 rpm. Se trabajó con 250 g de mineral en una clase cerrada [-50, +200#]. La flotación se llevó a cabo en dos etapas. La primera etapa consistió en un acondicionamiento de pH ácido (pH=3) utilizando H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 20% (p/p), luego se acondicionó durante 3 minutos con colector catiónico Flotigam (Amina) 250 g/t y espumante MIBC (20g/t). La segunda etapa se llevó a cabo a un pH=2,3 utilizando H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, con el fin de hacer más selectiva la separación de feldespato y cuarzo. Se utilizó como colector catiónico nuevamente Flotigam, en una proporción 800 g/t y espumante MIBC en una proporción de 20 g/t. El esquema de flotación fue tomado de acuerdo a lo referenciado por Ciribeni, et al, (2014) [3], aunque con algunas modificaciones.

Los productos obtenidos en la flotación se cuantificaron por medio de DRX utilizando PANalytical X'Pert Pro de los Servicios Científico-Técnicos (SCTs) de la Universidad de Oviedo (UNIOVI). Dicho equipo está instalado en configuración Bragg-Brentano de alta resolución con movimiento Omega-2 Theta (muestra-detector), siendo la radiación emitida por un tubo cerámico de rayos X de Cu de foco fino. La monocromatización de la radiación a la línea K<sub>al</sub> del Cu ( $\lambda$ =1,540598 Å) se realiza con un monocromador híbrido primario de Ge (111). Su colimación en el plano ecuatorial se consigue con un juego de rendijas fijas de apertura  $\frac{1}{2}^{\circ}$ , 1° y 8,0 mm (divergencia, antidispersora primaria y secundaria), mientras que el tamaño y la divergencia axial es limitada por una máscara de 20 mm primaria y una rendija Soller secundaria de apertura 0,04 rad, respectivamente. En el extremo del brazo secundario se sitúa un detector lineal 3,347° PIX cel que registra sendos DRXP en modo continuo. Debido a las características morfológicas de la mica las muestras se colocaron en un porta muestra de carga lateral para evitar orientaciones. Por otra parte, existen algoritmos que, utilizando el análisis del perfil global (WPPF) del DRXP, pueden reducir dichos errores, es decir: la orientación preferente o la microstructura (en el que el ensanchamiento derivado produce una disminución acorde de la altura de los picos). Aunque estas formulaciones son más precisas en el análisis semicuantitativo, su aplicación es más compleja porque son necesarios disponer de información adicional para establecer una serie de parámetros ajustables relacionados con: la estructura cristalina (parámetros de celda), la microstructura (anchura y forma de las reflexiones asociadas a cada estructura), la composición o el ordenamiento atómico.

En el caso del análisis semicuantitativo según el método de Derivación Directa (DDM) [4], no es necesario emplear las posiciones atómicas cómo sucede en el método Rietveld [5], sino que sólo requiere una composición química establecida y el área relativa,  $S_j$ , delimitada en los picos de Bragg asociados a reflexiones, cuya posición está determinada a través de las dimensiones de la celdilla definida por parámetros de red ajustables mediante WPPF [6]. En este caso, los porcentajes relativos en peso entre fases cristalinas, W, se derivan mediante:

$$W_{j} = \frac{S_{j} \cdot a_{j}}{\sum_{k=1}^{n} S_{k} \cdot a_{k}}$$
(1)

donde  $\mathbf{a}_{j} = \mathbf{M}_{k} / \sum_{k=1}^{N_{k}} \mathbf{n}_{jk}^{2}$  es una medida de la masa molecular por unidad electrónica.

#### ANÁLISIS DE RESULTADOS

La Figura 1 muestra el resultado del análisis granulométrico de la muestra cabeza M2, cuyo  $F_{80}$  es de 270 micrones. La Figura 2 muestra el esquema de trabajo de flotación llevado a cabo.



Figura 1. Análisis granulométrico de la muestra cabeza, identificada como M2.



Figura 2. Esquema de Flotación en dos etapas.

La Tabla 1 muestra los resultados obtenidos de la DRXP por el Método de Derivación Directa (DDM) el cual no tiene en cuenta la orientación preferencial de los átomos. Las fases identitificadas fueron cuatro: quarzo, albita, microclino y muscovita. El feldespato se consideró como la suma de albita y microclino. Se utilizó como base de datos la DRX de muestras puras realizadas en el IIM-UNSJ, las cuales fueron tomadas como base para la selección de las referencias utilizadas en el Laboratorio de Servicios Técnicos de la UNIOVI.

		C1			C2			C3		
Referencia	Fase	Escala S <sub>j</sub>	SRI aj	$W_i$ [% <sub>wt</sub> ]	Escala S <sub>j</sub>	SRI a <sub>j</sub>	$W_i$ [% <sub>wt</sub> ]	Escala S <sub>j</sub>	SRI aj	$W_i$ [% <sub>wt</sub> ]
96-900-9667	Quartz	0,049	5,39	3,5	0,004	5.39	0,3	0,543	5,39	38,6
96-900-9664	Albite	0,065	1,43	17,5	0,024	1,43	6,5	0,072	1,43	19,3
96-900-1957	Muscovite-2M1	1,134	5,86	74,1	1,404	5,86	91,7	0,175	5,86	11,4
96-152-9640	Microcline	0,022	1,66	4,9	0,007	1,66	1,6	0,134	1,66	30,7

Tabla 1. Resultados de la DRXP calculado por DDM.

A continuación, la Tabla 2, muestra los resultados del balance metalúrgico de la flotación de la muestra sintética M2. Se observa que la recuperación de mica en la primera etapa es del 39 % y en la segunda etapa aumenta a un 56 %, con una ley del 92 %. Esto demuestra un camino viable para realizar limpiezas posteriores y obtener un producto de alta pureza. Para el caso del C3 se obtiene una alta recuperación de cuarzo, sin embargo, no logra separarse del feldespato. Esta mezcla de minerales podría ser destinada para la industria de mampostería, la cual requiere materiales de bajo peso específico e ignífugos. El esquema propuesto indica ser aplicable y sencillo.

Algunos autores como Acevedo, et al, (2019) [7] y Arévalo et al, (2006) [8], proponen el cambio de pH mayor a 7, con el fin de separar el cuarzo cambiando el punto cero de carga. Sin embargo en el esquema de flotación seleccionado no requiere cambiar las condiciones de pH de una etapa a otra.

	Mica				Cuarz	20		Total		
Produ	Ley	Fino	Recup.	Ley	Fino	Recup.	Ley	Fino	Recup.	Prod.
ctos	(%)	( <b>g</b> )	(%)	(%)	<b>(g</b> )	(%)	(%)	<b>(g</b> )	(%)	<b>(g)</b>
C1	74	39,6	38,5	3,5	1,9	3,5	22,4	12,0	14,3	53,5
C2	92	57,3	55,6	0,3	0,2	0,4	8,1	5,1	6,1	62,6
C3	110	6,1	5,9	38,6	51,3	96,1	50	66,5	79,6	123,9
Tot	al									
reconst	ituido	103,1	100,0		53,4	100,0		83,5	100,0	240,0
finos	(g)									

Tabla 2. Balance metalúrgico de flotación, leyes calculadas por DRXP por DDM.

La Figura 3 resume de manera gráfica los resultados obtenidos, y con base en ello podemos proponer un nuevo esquema de flotación basado en limpiezas que permitan purificar los productos, haciendo énfasis en la purificación de la muscovita. El esquema de flotación propuesto fue diseñado con el Software MODSIM [9], y se plantea en la Figura 4.





Figura 3. Análisis de resultados de flotación.

Figura 4. Esquema propuesto de Flotación.

## CONCLUSIONES

- El esquema de flotación de partida demuestra ser el adecuado para poder establecer una primera separación de la muscovita respecto del cuarzo y feldespato. Además, es posible obtener una mezcla de cuarzo y feldespato. Esta puede ser estudiada desde el punto de vista de sus propiedades físicas, para ser insertada como materia prima en la industria de los materiales cerámicos.
- Por otro lado, es posible plantear un reajuste de las condiciones de flotación que permitan incrementar las recuperaciones de mica antes de pasar a una etapa de limpieza.
- El esquema propuesto por MODSIM, logra una mejor separación de muscovita, proponiendo una serie de limpiezas, aumentando su valor agregado.
- El método DDM para DRXP es válido y exacto para cuantificar los productos de la separación mineralúrgica de pegmatitas. La base de datos generada es de gran interés para abordar similares procesos de separación en las escombreras presentes.
- Si bien el estudio se realizó con una muestra sintética, el proyecto en estudio, tiene identificada las escombreras y sus composiciones, para validar estos resultados.

## REFERENCIAS

- 1. M.A. Galliski and Linares, E. "New K-Ar muscovite ages from granitic pegmatites of the Pampean Pegmatite Province". 2° South American Symposium on isotope Geology, b, Actas: 63-67.1999.
- 2. USGS, http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/index.htl Accessed Diciembre. 2017.
- 3. V. Ciribeni, R. Iglesias, H. Sosa y A. Wetten. "Concentración de minerales pegmatíticos. técnicas alternativas para la separación preliminar de micas". XII Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales, San Luis, Argentina, 139-144. 2014.
- 4. H. Toraya. Journal Applied Crystallographyt". Vol.49 pag.1508. 2016
- 5. R.J. Hill & C.J. Howard. Journal Applied Crystallographyt Vol. 20 467.1987.
- 6. G.S. Pawley. Journal Applied Crystallographyt Vol. 14 pag. 357.1981.
- 7. S. Acevedo. "Proyecto Final Laboratorio de Concentración de Minerales". Universidad de Santiago de Chile, 2019.
- 8. A. Arévalo y H.R. Contreras. "Concentración por flotación de feldespato, mica y cuarzo a partir de los gneises del área de Bejuma. estado Carabobo". Universidad de Caracas, Venezuela, 2006.
- 9. MODSIM, 3.6. Modular Simulator for Mineral Processing Plants.

# CARACTERIZACIÓN DEL COMPORTAMIENTO CINÉTICO EN MOLIENDA DE UNA MENA EUROPEA DE WOLFRAMIO CHARACTERIZATION OF THE KINETIC BEHAVIOR IN MILLING OF A EUROPEAN ORE OF TUNGSTEN

Nava, J.V.<sup>1</sup>; Menéndez Aguado; J.M.<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup>. Escuela Politécnica de Mieres, Universidad de Oviedo, C/ Gonzalo Gutiérrez Quirós, 33600, Mieres, Asturias, España.
 jvanessanavar@gmail.com; maguado@uniovi.es

## RESUMEN

El wolframio (W) y los minerales que los contienen, son considerados materias primas críticas para la Unión Europea (UE). La conminución como etapa fundamental de la actividad minera, genera aproximadamente 3-4% de consumo de energía a nivel mundial, por lo que es menester optimizar dichos procesos. Por esta razón, se estudia la mena de Barruecopardo en Salamanca, España. Se desarrolla un protocolo basado en la metodología de Austin y Modelo de Balance Poblacional (MBP), con la finalidad de estudiar la influencia de variables operativas y mineralógicas en la cinética en molienda de bolas. Asimismo, se caracteriza físicamente mediante análisis granulométricos, tanto de la muestra cabeza como en los productos molidos. Se determinaron los parámetros cinéticos ( $\alpha$ ,  $\alpha_T$ ,  $\varphi_j$ ,  $\Upsilon$ ,  $\beta$ ), comprobando que, los valores de  $S_i$  y  $B_{ij}$ , no varían con el tiempo. A 70% de la velocidad de giro se evidenció una mayor  $S_i$ , mientras que,  $B_{ij}$ , es sensible a los diferentes tamaños de alimentación, acentuándose en tamaños gruesos. El parámetro  $\gamma$ , se ve influenciado tanto por la velocidad del molino como por el tamaño de alimentación; a tamaños mayores, se encuentran menores valores de  $\gamma$ , generándose más finos. Los parámetros  $\alpha, \phi_j, \gamma \beta$ , son valores dependientes de las características del mineral. Se formuló  $\alpha_T$  para la Mina de Barruecopardo con respecto a la velocidad de giro del molino.

Palabras Clave: materias primas críticas, wolframio, cinética en molienda.

## ABSTRACT

Tungsten (W) and those minerals that contain them are considered critical raw materials for the European Union (EU). The comminution process as a fundamental stage of mining activity supposes approximately 3-4% of energy consumption worldwide, so, it is necessary to optimize these processes. For this reason, the ore from the Barruecopardo Mine in Salamanca, Spain, is studied. A protocol based on the Austin's methodology and Population Balance Model (MBP) is developed in order to study the influence of operational and mineralogical variables on grinding kinetics balls mill. Likewise, the sample studied is physically characterized using particle size analysis, both of the head sample and products. The kinetic parameters ( $\alpha$ ,  $\alpha_T$ ,  $\varphi_j$ ,  $\gamma$ ,  $\beta$ ), were determined, verifying that the values of  $S_i$  and  $B_{ij}$ , do not change with time. A 70% of the turning speed showed a higher  $S_i$ , while,  $B_{ij}$ , is sensitive to the different feed sizes, accentuating in coarse sizes. The parameter  $\gamma$  is influenced by both the mill speed and the feed size; higher sizes, lower  $\gamma$  values are found, generating finer ones. The parameters  $\alpha$ ,  $\phi_j$ , and  $\beta$ , are values dependent on the characteristics of the mineral.  $\alpha_T$ , was formulated for the Barruecopardo Mine with respect to the rotation speed of the mill.

Keywords: critical raw materials, tungsten, kinetics in milling.

## **INTRODUCCIÓN**

Por parte de la UE, se ha publicado una lista para determinar veintisiete materias primas, entre ellos el wolframio (W), que presentan un riesgo elevado de escasez de suministro y una gran importancia económica basado en la teoría de la economía circular, con la finalidad de garantizar un suministro seguro, sostenible, asequible y sin trabas, las cuales constituye una preocupación para la industria europea y las cadenas de valor (European Commission, 2017). El W, presenta aplicaciones estratégicas para el sector de herramientas de alta resistencia, industria automotriz y telefonía móvil, entre otras (Roskill, 2020). Una de las minas europeas actualmente activas en España, propiedad de Ormonde Mining PLC es la mina de Barruecopardo, la cual, estima aportar un 11% del suministro al mercado mundial no procedente de China (Ormonde Mining PLC, 2018). El Modelo de Balance Poblacional (MBP), ha sido ampliamente utilizado en los molinos de bola. Se basa en la determinación de las distribuciones del tamaño de las partículas divididas en clases de tamaño. Un balance de masa para la clase *i* en un proceso de molienda, bien mezclado, se realiza mediante la ecuación (1), donde la comminución es lineal y se asume una fragmentación cinética de primer orden (L. Austin, 1972).

$$\frac{dw_i}{dt} = -S_i w_i(t) + \sum_{j=1}^{i-1} b_{ij} k_j w_j(t)$$
(1)

Donde wi(t) es la fracción de masa de las partículas con la clase de tamaño i en el tiempo de molienda t. El primer término del lado derecho es la masa de partículas de monotamaño i que se rompen y por tanto desaparecen de ese monotamaño.  $S_i$  es la probabilidad de fractura. El segundo término representa la contribución de todos los monotamaños superiores a i, que al fragmentarse sus partículas producen partículas dentro del monotamaño i. Tanto la función de fractura y selección juegan un rol cardinal en la descripción cuantitativa de las operaciones de trituración y molienda. El objetivo de esta publicación es caracterizar el comportamiento cinético en molienda de bolas seca y en batch de una mena europea deW, por su importancia como materia prima crítica para la UE, mediante la determinación de los parámetros cinéticos según el modelo propuesto por Austin. Además, evaluar la influencia de la velocidad del molino en los parámetros cinéticos, ya que éste es quizá el parámetro más sencillo de ajustar a nivel industrial.

#### METODOLOGÍA

Se llevaron a cabo los ensayos de cinética en molienda en seco discontinuo, por medio de un molino a escala de laboratorio de 17,8 cm de diámetro y 4,5 L de capacidad; tomando como muestra representativa 900 cm<sup>3</sup>, proveniente de la mina de Barruecopardo, la cual, se le realizó análisis granulométrico de la alimentación. La velocidad del molino fue estudiada como posible parámetro influyente en los parámetros cinéticos. Como material molturante, se usaron 6,6 kg de una distribución de tamaño de bolas de acero con un tamaño acorde para garantizar la molturabilidad (45 bolas de 19 mm, 23 bolas de 29,7 mm y 17 bolas de 36,8 mm). Nueve fracciones de tamaño (5000/4000, 4000/3000, 3000/2000, 2000/1000, 1000/500, 500/250, 250/125, 125/75, 75/45  $\mu$ m) fueron preparadas, marcado por 6 tiempos de molienda (0,5; 1; 1,5; 3,5; 6,5; 10,5 min). Cada muestra, se descargó del molino y se le realizó análisis granulométrico, por medio de tamizado en seco. Se calculó la velocidad crítica del molino. La Tabla 1, muestra las tres velocidades de giro del molino tomadas para dichos ensayos; variando la velocidad de giro del molino, para los diferentes tamaños de partícula de la alimentación, con la finalidad de determinar la probabilidad de fractura para las diferentes velocidades.

Vc, Velocidad crítica de molino (rpm)	112,3
Velocidad de trabajo 1 (60%)	67,4
Velocidad de trabajo 2 (70%)	78,6
Velocidad de trabajo 3 (80%)	89,9

Tabla 1. Velocidades de trabajo para los ensayos de cinética en molienda.

Una vez calculado la probabilidad de fractura, Si, se procedió a graficar este valor con respecto al tamaño de partícula, y conocer los valores de  $\alpha_T$  y  $\alpha$  de cada condición. Finalmente, se determinaron los valores de la función fractura,  $B_{ij}$ , y los restantes parámetros.

#### RESULTADOS

La muestra de la mena de Barruecopardo, presenta un  $F_{80}$  de 1690 µm y valores de  $S_i$  versus el tamaño de partícula en relación a la velocidad de trabajo como se observa en la Figura 1.A-1.B, respectivamente.



Figura 1. A) Distribución granulométrica de la alimentación. B) Comportamiento (*S<sub>i</sub>*), con el tamaño de partícula, respecto a la velocidad de giro del molino.

De acuerdo a la Figura 1.B, los tamaños más gruesos presentan una Si mayor en comparación a los tamaños más finos. Se observa que sobre todo en tamaños finos, al incrementarse la velocidad de giro de 60% a 70%, aumenta la probabilidad de fractura; mientras que, de 70 a 80% de la velocidad de giro, ocurre un descenso en dichos valores, siendo evidente que la velocidad óptima de trabajo es 70% de la velocidad de giro, coincidiendo con (V.K.Gupta & Shivani, 2014), (V.K.Gupta, 2016) y (V.K.Gupta, 2017) guienes experimentaron a escala de laboratorio, con varios materiales, simulaciones y posteriormente escalado. Por lo antes expuesto,  $S_i$ , no es independiente de las condiciones operativas del molino. Además, para los tamaños intermedios y gruesos, la tendencia es bastante lineal, coincidiendo con la tendencia reportada por (Deniz, 2004) para este intervalo granulométrico. También, es importante resaltar, el cambio brusco de pendiente en los monotamaños: 250/125 y 125/75 µm, lo cual puede deberse, a la liberación de alguna especie mineral con mayor resistencia a la fractura. La mena de Barruecopardo, se trata de una matriz compuesta por cuarzo y wolframita principalmente, por lo que no se trata de un mineral homogéneo como el cuarzo. Posteriormente, los parámetros cinéticos obtenidos ( $\alpha$ ,  $\alpha$ <sub>T</sub>,  $\phi$ <sub>i</sub>,  $\Upsilon$ ,  $\beta$ ), son resumidos en la Tabla 2 y 3, así como también los valores de la función fractura, Bij.

Tabla 2. Valores de los parámetros cinéticos ( $\alpha$ ,  $\alpha$ <sub>T</sub>)

	60 % Nc	70 % Nc	80 % Nc
α	0.42	0.58	0.74
<b>α</b> <sub>T (</sub> ^-1 <b>min</b> )	0.14	0.14	0.11

Tabla 3. Valores de la función fractura ( $B_{ij}$ ) y parámetros cinéticos ( $\varphi_j$ ,  $\Upsilon$ ,  $\beta$ ) por monotamaños, para diferentes velocidades de giro del molino.

			60% Vc			70% Vc				80% Vc				
Monotamaño (micras)	i	i/j	Bij (Exp)	φj	Ŷ	β	Bij (Exp)	φj	Ŷ	β	Bij (Exp)	φj	Ŷ	β
4000	4000 3350 2000 1000 500 250 125 75 45	1,000 0,838 0,500 0,250 0,125 0,063 0,031 0,019	$\begin{array}{c} 1,000\\ 0,637\\ 0,516\\ 0,474\\ 0,450\\ 0,435\\ 0,425\\ 0,421\\ 0,411\\ \end{array}$	0,483	0,036	3,285	$\begin{array}{c} 1,000\\ 0,708\\ 0,612\\ 0,581\\ 0,563\\ 0,551\\ 0,545\\ 0,540\\ 0,524\end{array}$	0,586	0,021	3,361	1,000 0,680 0,576 0,542 0,522 0,512 0,503 0,495	0,552	0,027	3,477
3350	45 3350 2000 1000 500 250 125 75 45	1,000 0,597 0,299 0,149 0,075 0,037 0,022 0,013	1,000 0,844 0,799 0,774 0,758 0,749 0,743 0,743	0,805	0,022	2,732	1,000 0,869 0,833 0,812 0,799 0,791 0,785 0,779	0,828	0,015	2,507	1,000 0,888 0,856 0,838 0,825 0,818 0,812 0,807	0,861	0,015	2,734
2000	2000 1000 500 250 125 75 45	1 0,5 0,25 0,125 0,0625 0,0375 0,0225	1 0,856 0,793 0,755 0,738 0,719 0,707	0,840	0,047	1,905	1 0,875 0,818 0,779 0,736 0,726 0,721	0,874	0,055	3,123	1 0,893 0,845 0,814 0,798 0,786 0,774	0,882	0,035	1,862
1000	1000 500 250 125 75 45	1 0,5 0,25 0,125 0,075 0,045	1 0,803 0,708 0,662 0,635 0,601	0,807	0,094	2,048	1,000 0,826 0,738 0,698 0,668 0,667	0,821	0,078	1,885	1,000 0,857 0,785 0,753 0,729 0,707	0,855	0,061	1,939
500	500 250 125 75 45	1 0,5 0,25 0,15 0,09	1 0,826 0,757 0,712 0,673	0,887	0,115	4,054	1,000 0,829 0,750 0,691 0,665	0,876	0,118	2,538	1,000 0,879 0,783 0,743 0,716	0,882	0,087	1,283

De acuerdo a la Tabla 3, la función de selección  $\alpha_T$ , varió muy poco, a pesar del incremento de velocidad, ya que no hubo cambio de geometría del molino. Sin embargo, se hace evidente que,

se moltura más fácilmente a la velocidad donde se ha registrado el valor máximo de  $\alpha_T$ , es decir, a 70% de la velocidad crítica. Siendo un resultado lógico a partir del comportamiento de,  $S_i$ . Por otro lado, (L. G. Austin & Brame, 1983), sugieren el cálculo general de  $\alpha_T$ ; no obstante, dicha aproximación, no se ajusta a los valores obtenidos experimentalmente. Por lo tanto, el mejor ajuste generado específicamente para la mena de Barruecopardo, en función de la velocidad de giro del molino ( $v_c$ ), se expresa mediante la ecuación 2.

$$\alpha_{\rm T} = -0.0002 \,\upsilon_{\rm c}^2 + 0.0236 \upsilon_{\rm c} - 0.6402 \tag{2}$$

Por su parte, el parámetro  $\alpha$ , se encuentra dentro del rango reportado por Austin, el cual, normalmente es un número positivo y se debe encontrar en el rango de 0,5 a 1,5 y depende únicamente del mineral. Cabe resaltar que, para dos monotamaños, uno grueso y otro intermedio (4000 y 500 µm, por ejemplo); la brecha es más acentuada para tamaños gruesos y menor para los tamaños finos. Esto se debe a que los tamaños gruesos además de tener una mayor *S<sub>i</sub>*, presentan una mayor facilidad para producir partículas nuevas de menor tamaño o hijas. Es decir, la función fractura, *B<sub>ij</sub>*, depende del tamaño de alimentación, coincidiendo con (Ipek & Goktepe, 2011), y que además se ve influenciada por la velocidad de giro, concordando con los resultados de (Deniz, 2004); no obstante, dicha variación no es significativa como bien lo reporta (L. Austin & Concha, 1994). Igualmente, los parámetros cinéticos como  $\phi_j$ , y  $\beta$ , son valores que dependen de las características del mineral, mientras que, el parámetro  $\gamma$ , representa el factor de producción de finos. En la Figura 2, se grafican los valores obtenidos de  $\gamma$  con respecto a la velocidad del molino, para dos diferentes tamaños de alimentación (4000 y 500 µm, respectivamente).



Figura 2. Variación de  $\gamma$  con % de velocidad critica del molino.

A partir de la Figura 2, se puede observar que los valores de  $\gamma$ , se ven influenciados tanto por la velocidad del molino como por el tamaño de alimentación. En los tamaños mayores (4000 µm), se encuentran los menores valores de  $\gamma$ , lo cual quiere decir que, se generan más finos, mientras que en tamaños menores (500 µm), se generan mucho menor cantidad de finos. Esta tendencia, coincide con los resultados reportado por (Ipek & Goktepe, 2011) y (L. Austin & Concha, 1994)

## CONCLUSIONES

La metodología de Austin, ha permitido caracterizar el comportamiento cinético en molienda seca y en batch, de una mena europea de wolframio por su importancia como materia prima crítica para la UE, mediante la determinación de los parámetros cinéticos ( $\alpha$ ,  $\alpha_T$ ,  $\varphi_j$ ,  $\Upsilon$ ,  $\beta$ ), comprobando que, los valores de  $S_i$  y  $B_{ij}$ , no varían con el tiempo.

En cuanto a la probabilidad de fractura,  $S_i$ , al variar la velocidad, se ha evidenciado una mayor probabilidad de fractura a 70% de la velocidad crítica. La función fractura,  $B_{ij}$ , no varía significativamente ante la influencia de la velocidad de giro del molino; no obstante, se ha demostrado que dicha función es sensible a los diferentes tamaños de alimentación, acentuándose dicha tendencia particularmente para los tamaños gruesos.

Se halla una ecuación que describe el comportamiento de  $\alpha_T$  específicamente para la mena de Barruecopardo, mejorando la ecuación general propuesta por Austin y Blame. Finalmente, los valores del parámetro  $\gamma$ , se ven influenciados tanto por la velocidad del molino como por el tamaño de alimentación. A tamaños mayores, se encuentran los menores valores de  $\gamma$ , lo cual quiere decir que, se generan más finos, mientras que, en tamaños menores, se generan mucho menor cantidad. Los parámetros  $\phi_j$ ,  $\gamma$   $\beta$ , son valores dependientes de las características del mineral.

## REFERENCIAS

- 1. L. Austin. "A Review–Introduction to the mathematical description of grinding as a rate process. Powder Technology", 5, 1–17. 1972
- L. Austin, & F. Concha. "Diseño y Simulación de circuitos de Molienda y Clasificación (CYTED, Ed.)". Concepción: Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el desarrollo. 1994
- 3. L. G. Austin, & K. Brame. (1983). "Powder Technol". 261–274.
- 4. V. Deniz. "The effect of mill speed on kinetic breakage parameters of clinker and limestone". Cement and Concrete Research, 34, 1365–1371. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2003.12.025. 2004
- 5. European Commission. "Study on the review of the list of Critical Raw Materials -Critical Raw Materials Factsheets. In European Commission". https://doi.org/10.2873/876644. 2017
- 6. H. Ipek & F. Goktepe, F. "Determination of grindability characteristics of zeolite". Physicochemical Problems of Mineral Processing, 47, 183–192, 2011. Retrieved from www.minproc.pwr.wroc.pl/journal/
- 7. Ormonde Mining PLC. "Annual report & accounts 2018". Irlanda. 2018
- 8. Roskill. "Tungsten". Retrieved March 19, 2020, from Market Report website: https://roskill.com/market-report/tungsten/. 2020
- 9. V. K. Gupta. "Determination of the specific breakage rate parameters using the top-size-fraction method : Preparation of the feed charge and design of experiments". Advanced Powder Technology, 27, 1710–1718. https://doi.org/10.1016/j.apt.2016.06.002. 2016
- V. K. Gupta. "Effect of size distribution of the particulate material on the specific breakage rate of particles in dry ball milling. Powder Technology", 305, 714–722. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.10.075. 2017
- 11. V. K. Gupta, & S. Shivani. "Analysis of ball mill grinding operation using mill power specific kinetic parameters". Advanced Powder Technology, 25, 625–634. https://doi.org/10.1016/j.apt.2013.10.003. 2014

# INFLUÊNCIA DA VAZÃO DE AR E ROTAÇÃO DA CÉLULA DE FLOTAÇÃO NA RECUPERAÇÃO DE UM MINÉRIO DE FERRO AIR FLOW AND FLOTATION CELL ROTATION INFLUENCE IN THE RECOVERY OF IRON ORE

Oliveira, M. I.<sup>1</sup>; Teixeira, M. H.<sup>1</sup>; Papini, R. M.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Minas Gerais [UFMG], Av. Antônio Carlos, 6627 – Pampulha, Belo Horizonte – MG – CEP 31270-901, Escola de Engenharia, Brasil risia@demin.ufmg.br

#### **RESUMO**

O minério de ferro é de extrema relevância para o mercado global, desde a produção de aço ou ligas metálicas até veículos ou elementos estruturais. Dessa forma, à medida que os teores crustais vêm diminuindo, torna-se necessário utilizar métodos que auxiliem na concentração do material, aprimorando-os. Um desses métodos é a flotação e a partir da análise das variáveis do processo, pode-se obter concentrações ainda maiores do material de interesse. Assim, utilizando-se um minério de ferro proveniente de Conceição do Mato Dentro (MG) e a partir de um planejamento, 14 testes de flotação foram realizados nos quais variou-se a vazão de ar e a velocidade de rotação do rotor. Com isso, determinou-se os melhores valores dessas variáveis para o minério de ferro em específico, demonstrando, dessa maneira, como essas variáveis afetam o teor e a distribuição final.

Palavras-chave: flotação, minério de ferro, vazão de ar, velocidade de rotação do rotor.

#### ABSTRACT

Iron ore is extremely important for the global economy, from the production of steel or metal alloys to vehicles or structural elements. Thus, as the crustal levels are decreasing, it becomes necessary to use methods that assist in the concentration of the material, improving them. One of these is flotation, so from the analysis of process variables, it is possible to obtain even higher concentrations of the material of interest. Thus, using iron ore from Conceição do Mato Dentro (MG), and based on design, 14 flotation tests were carried out in which the airflow and the rotor rotation velocity varied. With that, the best values of these variables were determined for the specific iron ore, demonstrating how these variables affect the final content and distribution.

Keywords: flotation, iron ore, air flow, rotor rotation speed.

## INTRODUÇÃO

O metal de maior influência na mineração brasileira, o ferro, é também o segundo metal mais abundante na crosta terrestre, com cerca de 4,2% de incidência (Jesus, 2014). É encontrado nos mais variáveis minerais, porém com quantidades mais expressivas estando relacionadas à óxidos, mais precisamente aos minerais de hematita e magnetita e em algumas rochas, como o itabirito. Com reservas que posicionam o Brasil em terceiro lugar, no que tange ao volume total de ferro do mundo, há de se observar o método de concentração para que a qualidade do minério seja mantida alta, visto que há um empobrecimento das jazidas explotadas no país. Para o minério de ferro, a técnica mais empregada é a flotação catiônica reversa, na qual o material silicatado é flotado enquanto os óxidos de ferro são afundados, formando o concentrado de minério de ferro (Araujo, Viana e Peres, 2005). Utiliza-se amina como coletor da ganga silicática (SiO<sub>2</sub>), amido como depressor do óxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e hidróxido de sódio (NaOH) para regular o pH e mantê-lo em caráter básico de 10,5, sendo desnecessário o uso de espumantes, visto que a amina neste pH atua também como tal. Segundo Papini et. al. (2010), a técnica apresenta alta seletividade para a separação de silicatos e óxidos de ferro, no entanto é afetada pela presença de finos (lama), pois neste caso precisa-se adicionar uma grande quantidade de reagentes e isso torna o processo mais difícil e não seletivo (Chaves, Leal Filho e Braga, 2010).

Considerando-se a redução dos teores crustais de ferro e o alto custo dos reagentes de flotação (Soares, Papini e Viana, 2010), objetivou-se analisar variáveis não tão abordadas em estudos e pouco analisadas na flotação, como a vazão do ar e a velocidade de rotação do rotor da célula. Com isso, foi possível demonstrar a influência e importância dessas, de modo a tornar o processo de flotação cada vez mais eficiente e seletivo, sem elevar custos ou ocasionar grandes mudanças.

## PARTE EXPERIMENTAL

Um dos primeiros processos realizados é o peneiramento de uma amostra cabeça do minério utilizado na flotação e, posteriormente, a análise química por faixa granulométrica. Isso se deve ao fato de que realizando-se o peneiramento, pode-se compreender em que faixas as partículas concentram-se ou não, qual o P80, etc. Dessa forma pode-se compreender um pouco mais sobre o material utilizado nos experimentos.

Realizou-se também a picnometria em triplicata, de modo a obter-se a densidade do minério utilizado. Com isso, tornou-se possível o cálculo dos volumes de água (de condicionamento e flotação) a serem utilizados durante os experimentos.

A partir desses dados, foi feito um planejamento para os ensaios de flotação baseando-se em valores usuais das variáveis estudadas, que pode ser observado na tabela 1.

Teste	Depressor (g/t)	Coletor (g/t)	RPM	Vazão de ar (NL/min)
1	500	70	1000	2
2	500	70	1000	3
3	500	70	1000	4
4	500	70	1000	5
5	500	70	1000	6
6	500	70	1000	7
7	500	70	800	4
8	500	70	900	4
9	500	70	1100	4
10	500	70	1200	4
11	500	90	1000	4
12	600	80	1000	4
13	700	80	1000	4
14	400	60	1000	4

Tabela	1.	Plane	jamento	dos	testes
--------	----	-------	---------	-----	--------

Tendo em vista que o objetivo é analisar a influência da vazão de ar e da velocidade de rotação do rotor na flotação, as variáveis relativas aos reagentes foram fixadas do teste 1 ao 10. Nos
testes 3, 11, 12, 13 e 14 manteve-se a vazão de ar (NL/min) e a velocidade de rotação do rotor (RPM), variando-se os reagentes, de modo a perceber as melhores dosagens para o minério em específico.

Os reagentes utilizados foram NaOH 1% p/v, Amido de milho (Cargill) 1% p/v gelatinizado com NaOH 5:1 (depressor) e Eteramina (Flotigam - EDA da Clariant) 1% p/v (coletor). As flotações foram realizadas em pH 10,5. Considerando-se o volume útil da cuba disponível para os testes (760 ml), as porcentagens de sólidos (%S) pré definidas (60%S no condicionamento e 40%S na flotação) e a densidade do minério e reagentes envolvidos, calculou-se a massa de minério a ser utilizada e os volumes da água de condicionamento e flotação. Os tempos de condicionamento foram de 5 e 2 minutos, respectivamente, para amido e amina.

Após o condicionamento regulou-se a vazão de ar, conforme definido no planejamento já pré estabelecido. Nessa situação, bolhas carregadas começaram a se formar e foram coletadas numa bandeja. Ressalta-se que para manter a flotação, ou seja, continuar o processo, utilizou-se sempre água de reposição em pH 10,5, sendo a coleta realizada até não ser possível perceber material na espuma (em torno de 4 minutos). Ao final, desligou-se a vazão de ar, o registro e o rotor, coletou-se em outra bandeja o afundado da cuba e então afundado e flotado foram colocados para secar, de modo a, posteriormente, obter-se suas massas. Os produtos das flotações foram analisados por FRX para obtenção dos teores dos elementos presentes, para o balanço de massas.

#### **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

A partir da análise granuloquímica obteve-se os resultados apresentados na Tabela 2.

		Gravimetria						%					
Tamanho (µm)	% massa	PPC 1000°C	Al2O3	CaO	Cr2O3	Fe2O3	К2О	MgO	MnO	Na2O	P2O5	SiO2	TiO2
Amostra Cabeça	100	0,31	0,69	0,02	0,13	48,89	< 0,01	< 0,1	0,03	< 0,1	0,04	49,77	0,06
212	1	0,40	0,89	0,03	0,34	14,63	< 0,01	< 0,1	0,05	< 0,1	0,04	83,52	0,03
150	5	0,20	0,56	0,02	0,20	24,80	< 0,01	< 0,1	0,04	< 0,1	0,03	74,02	0,03
106	29	0,14	0,56	0,02	0,10	28,51	< 0,01	< 0,1	0,03	< 0,1	0,03	70,39	0,02
75	15	0,08	0,50	0,02	0,10	34,08	< 0,01	< 0,1	0,02	< 0,1	0,03	65,13	0,04
53	16	0,15	0,51	0,02	0,08	44,67	< 0,01	< 0,1	0,02	< 0,1	0,03	54,28	0,05
45	10	0,17	0,57	0,02	0,10	60,63	< 0,01	< 0,1	0,02	< 0,1	0,03	38,26	0,06
38	5	0,40	0,56	0,02	0,10	72,07	< 0,01	< 0,1	0,02	< 0,1	0,03	26,54	0,07
< 38	19	0,58	0,69	0,02	0,02	87,12	< 0,01	< 0,1	0,02	< 0,1	0,04	11,22	0,11

Tabela 2. Análise granuloquímica da amostra

Observa-se que os maiores teores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> estão abaixo de 53µm, ou seja, as partículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são mais finas do que as de SiO<sub>2</sub>, o que é uma vantagem na flotação. No caso da porcentagem em massa (% massa), tem-se uma concentração entre as faixas de 150 e 53 µm e abaixo de 38 µm, sendo o P80 a malha de tamanho 150µm. Com a picnometria obteve-se a densidade do minério, que é de (3,484 +/- 0,023) g/cm<sup>3</sup>.

Depois de analisar os resultados descritos foram feitas análises relativas ao objetivo do trabalho. Comparou-se os testes 3, 11, 12, 13 e 14, nos quais manteve-se a velocidade do rotor em 1000 rotações por minuto (RPM) e a vazão de ar em 4 NL/min, e variou-se a dosagem do depressor e do coletor, assim pode-se observar os gráficos de teor e distribuição de  $Fe_2O_3$  e  $SiO_2$  na Figura 1.



Figura 1. Teor (a) e distribuição (b) variando-se a dosagem do depressor, D, e coletor, C.

Na Figura 1 as dosagens de depressor 500g/t e coletor 70g/t (referentes ao teste 3) levaram a um maior teor de  $Fe_2O_3$ , a um menor teor e distribuição de  $SiO_2$  e a uma distribuição de  $Fe_2O_3$  próxima do máximo, ou seja, nesta situação tem-se os melhores resultados. Assim, manteve-se a dosagem de depressor e coletor (500 e 70, respectivamente), a velocidade de rotação do rotor em 1000 RPM e variou-se a vazão de ar, conforme os testes 1, 2, 3, 4, 5 e 6, assim obteve-se os gráficos da Figura 2.





Figura 2. Teor (a) e distribuição (b) variando-se a vazão de ar, V.

Por meio dos gráficos da Figura 2, pode-se observar que a melhor vazão de ar foi a de 4NL/min (referente ao teste 3), pois possibilitou um maior teor de  $Fe_2O_3$ , um menor teor e distribuição de  $SiO_2$  e uma distribuição de  $Fe_2O_3$  próxima do máximo. Dessa forma, manteve-se a mesma dosagem de depressor e coletor (500g/t e 70 g/t, respectivamente), manteve-se a vazão do ar em 4NL/min e variou-se a velocidade de rotação do rotor, de acordo com os testes 7, 8, 3, 9 e 10, e, com isso, foram obtidos os gráficos da Figura 3.



Figura 3. Teor (a) e distribuição (b) variando-se a velocidade de rotação do rotor, R. Analisando a Figura 3, percebe-se que a melhor velocidade de rotação foi a de 900 RPM (referente ao teste 8), pois possibilitou um maior teor de  $Fe_2O_3$  e um menor teor e distribuição de SiO<sub>2</sub>, mesmo não tendo a melhor distribuição de  $Fe_2O_3$ .

Sendo assim, percebe-se que a variação da dosagem de depressor e coletor influenciam no teor e na distribuição obtidos, porém, da mesma forma, a variação da vazão do ar e da velocidade de rotação do rotor também afetam esses resultados. A análise sugere que deve ser feita uma série de experimentos para definir o ponto ótimo para cada tipo de minério, de modo a estabelecer-se dosagens de reagentes, vazão de ar e velocidade de rotação do rotor ideais.

## CONCLUSÃO

Os resultados demonstraram que para este minério de ferro, a dosagem ideal de depressor (Amido 1%) foi de 500g/t e de coletor (Amina 1%) foi de 70g/t, sendo a melhor vazão de ar a de 4 NL/min e velocidade de rotação do rotor de 900 RPM. Assim, nessas condições ideais, para o minério de ferro em estudo, o melhor resultado foi: teor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 94,6%, teor de SiO<sub>2</sub> de 4,3%, distribuição de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 82,6% e distribuição de SiO<sub>2</sub> de 4,1%.

Ressalta-se ainda que o aumento da vazão de ar e da velocidade de rotação do rotor ocasionam um impacto estocástico no teor e distribuição, ou seja, estes últimos variam aleatoriamente com o aumento dos anteriores.

Percebe-se que a variação da vazão de ar e a velocidade de rotação do rotor afetam os resultados tanto quanto a dosagem dos reagentes, assim essas variáveis devem ser analisadas cuidadosamente para cada tipo de minério, especificamente, de modo a definir-se valores ideais, a partir dos quais obtém-se um maior teor e distribuição de ferro no concentrado.

## REFERÊNCIAS

- 1. C.A.G. Jesus. "Sumário Mineral Ferro". Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), Brasil, 2014.
- 2. A.C. Araujo, P.R.M. Viana and A.E.C. Peres. "Reagents in iron ores flotation". Minerals Engineering, [s.l.], v. 18, n. 2, p.219-224, 2005.
- 3. R.M. Papini, P.R.M. Viana, G.E.S. Valadão and A.P.L. Nunes. "Flotação Catiônica Reversa de Minério de Ferro na Presença e Ausência de Reagente Depressor". In: X Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales. Salta, 2010.
- 4. A.P. Chaves, L.S. Leal Filho and P.F.A. Braga. "Tratamento de Minérios: Capítulo 11: Flotação". 5. ed. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral Cetem, p.465-513, 2010.
- 5. V.A.A.P. Soares, R. M. Papini and P.R.M. Viana. "Espumantes e a Flotação de Minério de Ferro Uma Revisão". In: XI Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales, Neuquén, 2012.

# ESTUDIO DE LAS ETAPAS DE PRECONCENTRACIÓN PARA LA RECUPERACIÓN DE COBRE A PARTIR DE LOS RESIDUOS DE CIRCUITOS INTEGRADOS DE APARATOS ELECTRÓNICOS STUDY OF PRECONCENTRATION STAGES FOR COPPER RECOVERING FROM RESIDUAL INTEGRATED CIRCUITS OF ELECTRONIC DEVICES

Orozco, I<sup>1</sup>; Quiroga, V<sup>1</sup>; Garcia, L<sup>1</sup>; Salem, C<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones Mineras. Universidad Nacional de San Juan. Av. Libertador General San Martin1109 (O). Capital, San Juan, CP: 5400, Argentina. iorozco@unsj.edu.ar

## RESUMEN

En la actualidad, la demanda de cobre ha aumentado con el uso de equipos electrónicos en todo el mundo, conjuntamente se están implementando métodos convencionales utilizados en el tratamiento de minerales para la extracción de cobre a partir de residuos electrónicos (RAEE). Un ejemplo de ello son los métodos de preconcentración, en este trabajo se estudia el tratamiento aplicado a los residuos electrónicos provenientes de las placas de circuitos impresos PCB's (Printed Circuit Boards) de computadoras en desuso con el objetivo de realizar una separación y preconcentración previa al proceso de lixiviación acida para lograr obtener la recuperación de cobre a partir de estos residuos.

Entonces, inicialmente se trabajó en la clasificación de las muestras obteniendo tres grupos con su respectiva caracterización química obteniendo altos valores en Cu, Fe y Ni. Posteriormente se los sometió a las etapas de reducción de tamaño mediante la trituración en seco y la molienda. Los productos de la trituración fueron sujetos a análisis por tamizado se emplearon tamices ASTM Nº 10, 25, 60 y 100, también se realizaron análisis químicos de las distintas fracciones obtenidas. A continuación, se sometió a las fracciones granulométricas obtenidas de los grupos F1, F2 y F3 se les aplico los procesos de separación magnética para obtener metales ferrosos de no ferrosos.

Logrando las etapas de preconcentración las muestras posteriormente serán expuestas a lixiviación acida del PCBs con soluciones de  $H_2SO_4-H_2O_2-O_2$ . Para diferentes condiciones operacionales de lixiviación: concentraciones de agentes lixiviantes ( $H_2SO_4-H_2O_2$ ), temperaturas (25°C a 70°C) y tiempos de lixiviación. Pero este estudio será abordado más adelante en otro trabajo.

Palabras claves: cobre, residuos electrónicos, etapas de preconcentración.

## ABSTRACT

At present, the demand for copper has increased with the use of electronic equipment around the world, conventional methods used in the treatment of minerals are still being implemented for the extraction of copper from electronic waste (WEEE). Examples of these are preconcentration methods; in this work the treatment applied to electronic waste from disused computers PCB's (Printed Circuit Boards) is studied aiming at separating and pre-concentrating prior to the acid leaching process to achieve the recovery of copper from these residues.

Then, we worked on the classification of samples obtaining three groups with their respective chemical characterization, reaching high values in Cu, Fe and Ni. They were subsequently

subjected to the size reduction steps by dry crushing and grinding. The grinding products were subjected to analysis by sieving, ASTM No. 10, 25, 60 and 100 sieves were used, chemical analyzes of the different fractions obtained were also carried out. Next, the granulometric fractions obtained from groups F1, F2 and F3 were subjected to magnetic separation operation to obtain ferrous from non-ferrous metals.

Achieving the preconcentration stages, the samples will subsequently be exposed to acid leaching of PCBs with  $H_2SO_4$ - $H_2O_2$ - $O_2$  solutions at different experimental leaching conditions of concentrations of leaching agents ( $H_2SO_4$ - $H_2O_2$ ), temperatures varying from 25°C to 70°C, and leaching times. But this study will be addressed later in another work.

Keywords: copper, electronic waste, preconcentration stages.

## INTRODUCCIÓN

El cobre es un metal que presenta infinidades 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 del orden de sulfuros primarios. Por ejemplo, la calcopirita representa, aproximadamente, el 80% del cobre disponible en la corteza terrestre, es la especie principal en muchos concentrados de cobre. 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). Los residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE) están conformados por computadoras personales, celulares y muchos otros dispositivos tecnológicos en desuso. El podio de los desechos electrónicos en América Latina tiene a Brasil, seguido por México. La Argentina, por su parte, completa la tercera registradas en 2018 [1].

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]. Por otro lado, las tarjetas de circuitos impresos se construyen en base a plásticos termoestables con fibra de vidrio como material esquelético. 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 se sean sus composiciones [3]. Por lo tanto, la recuperación metalúrgica de metales de los RAEE es una cuestión de relevancia subrayando según distintas bibliografías tres enfoques posibles, los cuales son procesos metalúrgicos tradicionales como por ejemplo pirometalurgia, hidrometalurgia y biometalúrgia [4].

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 (PCBs) de los aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE). 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 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 metálica, tamizaje para la clasificación granulométrica del material. Separación magnética para obtener metales ferrosos de no ferrosos. Finalmente, lixiviación acida del PCBs con soluciones de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>.

## 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 Elmer 900T y de plasma inductivamente acoplado (ICP-OES) en un equipo Perkin Elmer 7300 DV.

#### Trituración y molienda

Inicialmente se aplicó la reducción de tamaño, donde se llevaron a un tamaño de 1x4 mm haciendo uso de diferentes sierras sin fin para los distintos grupos, 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 Nº 10, 25, 60 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 aplico 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 mm; 0,25 mm < F2 < 0,5 mm y 0,5 mm < F3 < 1mm.

Las tres fracciones de cada muestra fueron sometidas a una separación magnética por vía seca, empleando, en promedio un campo magnético variando de 60 x  $10^6$  a 65 x  $10^6$  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.

Subsiguientemente se continuará con la extracción del cobre de las plaquetas impresas mediante el proceso de lixiviación acida (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>), donde el mismo será abordado en otro trabajo de investigación.

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

#### 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.

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

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

#### 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.



Figura 1. Distribución comparativa por rangos granulométricos.

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.

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

		Cu								
	≥1	0,25 a 1 mm	≤ 0,25							
	<b>Peso</b> (%)	<b>Peso</b> (%)	<b>Peso</b> (%)							
<b>F1</b>	27,0	33,0	31,2							
<b>F2</b>	24,0	27,0	15,2							
<b>F3</b>	10,3	8,2	5,8							

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.

## Separación magnética

A continuación, en la Tabla 3 y 4 se muestra la composición química de las fracciones pertenecientes a los grupos 2 y 3 antes de ser sometidas a la separación magnética.

Tabla 3. Grupo 2, composición química de las fracciones antes de la separación magnética de los sustratos de PCB.

	Cu	Fe	Ni		
	(% peso)	(% peso)	(% peso)		
<b>F1</b>	6,38	0,13	0,05		
<b>F2</b>	23,50	1,45	0,20		
<b>F3</b>	24,81	5,95	0,22		

Tabla 4. Grupo 3, composición química de las fracciones antes de la separación magnética de los componentes electrónicos.

	Cu	Fe	Ni
	(% peso)	(% peso)	(% peso)
<b>F1</b>	9,40	0,28	0,40
<b>F2</b>	17,50	0,10	0,32
<b>F3</b>	30,75	0,08	0,62

En la Tabla 5 se detalla el contenido de metales de las fracciones estudiadas. 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.

Tabla 5. Composición química de las fracciones magnéticas para ambos grupos luego de la separación.

		Cu	Cu Fe Ni				Cu	Fe	Ni
GR		(% peso)	(% peso)	(% peso)	GR		(% peso)	(% peso)	(% peso)
UP	<b>F1</b>	11,40	43,28	13,02	UP	<b>F1</b>	10,62	37,62	13,40
0	F2	16,50	42,10	17,76	0	F2	13,25	45,80	17,32
	<b>F3</b>	17,75	43,80	14,96	3	<b>F3</b>	11,45	54,08	16,62

Se observó con lupa estereoscópica las fracciones separadas confirmándose una importante cantidad de cobre depositado sobre el hierro principalmente. También se observó una gran cantidad de polvo adherido al hierro. En la Figura 2 se muestra una fotografía de una de las fracciones amplificada.



Figura 2. Fracción magnética (F3), nótese el depósito de cobre sobre las partículas metálicas y el polvo fino adherido.

Para la etapa de pre concentración, como es la separación magnética, se obtuvo como resultado que el hierro fue el principal elemento separado seguido del níquel. Es destacable que se observó que en la separación se arrastró una importante cantidad de cobre. Las fracciones separadas contenían un 30% de polvo (principalmente cerámicos) adherido a las partículas cerámicas.

## 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, lo que alienta a seguir el estudio en investigaciones futuras mediante el proceso de lixiviación (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>).

## REFERENCIAS

- 1. H. M. Veit, A. M. Bernardes, J. Z. Ferreira, J. A. Soares Tenório & C. F. Malfatti. "Recovery of copper from printed circuit boards scraps by mechanical processing and electrometallurgy". Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Campus do Vale. 2006.
- 2. M. P. Luda. "Recycling of Printed Circuit Boards. Integrated Waste Management". Volume II. doi: ISBN 978-953-307-447-4, 2011.
- 3. J. Cui & L. Zhang. "Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review" Journal of Hazardous Materials, 158, 228-256, 2008.
- 4. R. Widmer, H. Oswald-Krapf, D. Sinha-Khetriwal, M. Schnellmann, & H. Böni. "Global perspectives on e-waste". ELSEVIER, 436 – 458, 2005.
- 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 (PWB)". Serbia: Association of Metallurgical Engineers of Serbia, 2011.

# USO ANALÍTICO DE NANOPARTÍCULAS DE TIO2 EN MINERALES SULFURADOS PARA LA PRECONCENTRACIÓN DE BI POR ADSORCIÓN FOTOCATALÍTICA Y SU DETERMINACIÓN POR ETAAS

## ANALYTICAL USE OF TIO2 NANOPARTICLES IN SULFURATED MINERALS FOR THE PRECONCENTRATION OF BI BY PHOTOCATALYTICAL ADSORTION AND ITS DETERMINATION BY ETAAS

Maratta, A.<sup>1</sup>; Villafañe, G.<sup>1</sup>; Lara, R<sup>2</sup>; Bazán, V<sup>1</sup>

<sup>1</sup>CONICET, Instituto de Investigaciones Mineras, Facultad de Ingeniería. UNSJ, Av. Libertador San Martín 1109(O), San Juan 5400, Argentina.

<sup>2</sup>Instituto de Investigaciones Mineras – Facultad de Ingeniería – Universidad Nacional de San Juan. Av. Libertador San Martín 1109. C.P. 5400. San Juan. Argentina. arielmaratta@gmail.com

## RESUMEN

El bismuto (Bi) puede alterar las propiedades de los materiales metalúrgicos en pequeñas cantidades. Conocer su concentración permite identificar la calidad del mineral a extraer. Los bajos niveles de Bi requieren el desarrollo de nuevos métodos para la separación selectiva, concentración, purificación y determinación. En este contexto, se ha propuesto la microextracción dispersiva en fase sólida (D-µSPE). Recientemente, las nanopartículas de dióxido de titanio (NP-TiO<sub>2</sub>) se han utilizado como un sorbente sólido. En el presente trabajo, las NPTiO<sub>2</sub> se implementa para la D-µSPE de Bi mediante adsorción fotocatalítica por irradiación ultravioleta de onda larga (UVA), en presencia de etanol. La determinación de Bi se realizó mediante espectrometría de absorción atómica electrotérmica (ETAAS). La etapa de optimización se realizó utilizando el método de superficie de respuesta, implementando un diseño Box-Behnken. El procedimiento permitió la determinación de Bi con límite de detección (LD) y límite de cuantificación (LC) de 0,5 y 1,6 ng L<sup>-1</sup> respectivamente. La desviación estándar relativa (DER%) fue del 8,3% para una solución Bi de 50 ng L<sup>-1</sup>, con un factor de preconcentración de 20 cuando se trató 20 mL de muestra con 30 mg de NP-TiO<sub>2</sub> y se eluyó con 1 mL de HNO<sub>3</sub>. El método se aplicó a la determinación de Bi en muestras de minerales sulfurados previamente digeridos, obteniendo recuperaciones cuantitativas (96,8%).

**Palabras Clave**: Bismuto; Minerales de azufre; Adsorción fotocatalítica; Nanopartículas de dióxido de titanio; Espectrometría de absorción atómica electrotérmica.

## ABSTRACT

Bismuth (Bi) in trace concentrations can alter the properties of metallurgical materials. Bi concentration establishes the quality of extracted minerals. The analysis of Bi traces requires the development of new methods for selective separation, concentration, purification, and determination. In this context, solid phase dispersive microextraction (D- $\mu$ SPE) has been proposed. Recently, titanium dioxide nanoparticles (NP-TiO<sub>2</sub>) have been used as a solid sorbent. In the present work, NP-TiO<sub>2</sub> is implemented for Bi D- $\mu$ SPE by photocatalytic adsorption by UVA irradiation in the presence of ethanol. The determination of Bi was made by electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS). The optimization stage was performed using the response surface method, implementing a Box-Behnken design. The procedure allowed the determination of Bi with LD and LC of 0.5 and 1.6 ng  $L^{-1}$  respectively. The SD% was 8.3% for a Bi solution of 50 ng  $L^{-1}$ , with a preconcentration factor of 20 when 20 mL of sample was treated with 30 mg of NP-TiO<sub>2</sub> and eluted with 1 mL of HNO<sub>3</sub>. The method was applied to the determination of Bi in samples of sulfur minerals previously digested, obtaining quantitative recoveries.

**Keywords:** Bismuth; Photocatalytic adsorption; Titanium dioxide nanoparticles; Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry.

#### INTRODUCCIÓN

Los depósitos de minerales sulfurados de cobre pueden contener impurezas de elementos que se producen como inclusiones, lo que provoca desafíos importantes para eliminarlos durante el proceso de extracción. Los procesos de destrucción y flotación no siempre proporcionan una separación completa de estos elementos del cobre [1]. Las normas internacionales sobre la pureza de los cátodos de cobre generalmente requieren las concentraciones de elementos de penalización por debajo de los niveles de concentración definidos. En este sentido, el Bi tiene algunos de los límites inferiores, menos del 0,0002% para el cátodo de cobre [2].

Se han informado diferentes enfoques analíticos para la determinación de Bi. ETAAS es una metodología simple y de bajo costo, con buena selectividad y sensibilidad [3]. Sin embargo, las bajas concentraciones de Bi en minerales sulfurados de cobre, así como los efectos de la matriz, prevalecen la necesidad de preconcentrar este elemento antes de su análisis [4].

En los últimos años, ha crecido una tendencia en la química analítica, centrada en el desarrollo de nuevas metodologías y procedimientos que sean más rápidos, más fáciles, más seguros, respetuosos con el medio ambiente y menos costosos, que proporcionen resultados precisos con límites de detección bajos [5]. En este contexto, la microextracción en fase sólida dispersiva (D-µSPE) ha sido ampliamente estudiada [6], demostrando ser un método altamente efectivo, donde sus características exclusivas incluyen un alto nivel de trazabilidad, alto rendimiento de la muestra y bajo consumo. Recientemente, las NP-TiO2 se ha utilizado como un sorbente sólido debido a sus propiedades físicas y químicas, bajo costo, no toxicidad, alta superficie específica y alta capacidad de adsorción [7]. Estas son bien conocidas y utilizados para procesos fotoelectroquímicos y fotocatalíticos, ya que su área superficial en relación con el volumen tiene una mayor actividad catalítica. Esta aplicación es factible cuando la luz recibida es equivalente o mayor que la energía del intervalo de banda NP-TiO<sub>2</sub> (3.2 eV), que se logra solo con luz UVA. Bajo esta condición, se promueve un electrón fotogenerado (e<sup>-</sup>) desde la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), dejando un agujero positivo (h<sup>+</sup>) en la BV [8,9]. Esto inicia una amplia gama de reacciones químicas redox que pueden usarse para oxidar compuestos orgánicos o para reducir iones metálicos [10]. Esta propiedad se puede mejorar cinéticamente mediante el uso de agentes sacrificiales anódicos, suprimiendo la recombinación h<sup>+</sup> y la reacción inversa.

En el presente trabajo, se desarrolló una metodología sensible y robusta, accesible para la mayoría de los laboratorios y respetuosa con el medio ambiente para la determinación de Bi presente en muestras de minerales sulfurados de cobre, a través de la adsorción fotocatalítica de Bi sobre NP-TiO<sub>2</sub> en un sistema D- $\mu$ SPE. Se estudió su posterior elución y determinación por ETAAS. Esta contribución permite cuantificar efectivamente la concentración de Bi en la muestra de origen que, siendo un elemento de penalización, permite estimar la calidad del mineral en función de su concentración en él.

## PARTE EXPERIMENTAL

## Muestras

Se obtuvieron muestras de minerales sulfurados de cobre del área de geología del Instituto de Investigación Minera, UNSJ. Las muestras fueron procesadas. Luego, se pesaron 200 mg y se transfirieron a un recipiente de teflón para microondas de 50 mL, seguido de la adición de 5 mL de HNO<sub>3</sub>, 1 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 1 mL de HF. Luego, los recipientes se calentaron usando 3 ciclos de 10 minutos a 300, 600 y 1200 W de potencia respectivamente. La solución se transfirió a un vaso de precipitado calentando y evaporando lentamente a sequedad. El residuo se disolvió con 25 mL de HNO<sub>3</sub> al 5%. Las muestras se almacenaron en recipientes de PVC.

## Instrumental

La determinación de la concentración de Bi se llevó a cabo en un espectrómetro de absorción atómica electrotérmico Shimadzu Modelo AA-7000 (Tokio, Japón).

## Procedimiento

En un tubo de polipropileno de 50 mL se añadieron 30 mg de NP-TiO<sub>2</sub> y 20 mL de la solución obtenida de la digestión de la muestra sólida. Luego, se introdujeron 1,5 ml de etanol absoluto como agente sacrificial. Se incorporó una barra magnética. El tubo se colocó debajo de una fuente de luz LED UVA (365 nm) y se mantuvo en un agitador magnético a 300 rpm para favorecer la dispersión del NP-TiO<sub>2</sub> durante 10 min. Durante esta etapa el Bi es fotoadsorbido sobre las NP-TiO<sub>2</sub>. En la etapa de elución, el tubo se llevó a una centrífuga a 4500 rpm durante 2 minutos, se retiró el sobrenadante y se añadió 1 ml de HNO<sub>3</sub> al 2,5% al tubo con las NP-TiO<sub>2</sub>-Bi. La solución fue llevada a ultrasonido (US) durante 5 minutos para favorecer la elución de Bi. Finalmente, se centrifugó durante 2 minutos y se tomaron 30  $\mu$ L del sobrenadante y se determinó por ETAAS, midiendo la absorbancia del área del pico. La etapa final consistió en recuperar las NP-TiO<sub>2</sub> utilizadas. Para esto, las nanopartículas se recogieron en un tubo de polipropileno de 50 mL, se añadieron 5 mL de ácido nítrico al 10% y se colocó en US durante 10 minutos. Luego se centrifugó, se retiró el sobrenadante y se añadió agua milli-Q, repitiendo este procedimiento de lavado hasta que se alcanzó un pH neutro. Luego se secaron en estufa a 80°C.

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

## Estudio de microextracción en fase sólida dispersiva

Previo a la optimización a través de un estudio multivariado, se llevaron a cabo una serie de ensayos univariados para identificar variables significativas y sus rangos de valores.

Se estableció un volumen máximo de muestra de 20 mL. Este volumen es acorde con el volumen del tubo fotorreactor UVA (50 mL).

Se realizó un estudio para verificar el tiempo de exposición de la muestra con NP-TiO<sub>2</sub> en el fotorreactor UVA, donde los resultados mostraron que 10 minutos fueron suficientes para alcanzar la adsorción cuantitativa, utilizando etanol absoluto como agente sacrificial.

El pH de la muestra fue estudiado y se observó que no hubo cambios significativos en la adsorción de Bi, lo que permite inferir que la metodología puede aplicarse sin modificar las condiciones de la muestra.

Estudios realizados sobre la deposición fotocatalítica de Bi en TiO<sub>2</sub> demostraron mediante difracción de rayos X que existen partículas nanométricas de Bi en el recubrimiento de TiO<sub>2</sub> como así también depósitos de óxido de bismuto en la superficie externa [11]. Esto probablemente implica que la adsorción incluye tanto la incorporación del metal Bi sobre NP-TiO<sub>2</sub> como la presencia de interacciones electrostáticas entre los óxidos de bismuto y las NP-TiO<sub>2</sub>.

La etapa de elución consiste en la desorción de metales a partir de sustratos sólidos, lo cual puede lograrse por redisolución en un medio ácido [14]. En este estudio, se seleccionó el ácido

nítrico para la elución, donde se usaron varias concentraciones como eluyente y los resultados mostraron que el HNO<sub>3</sub> con una concentración del 2.5% (v/v) era adecuado bajo la condición de energía ultrasónica. Del mismo modo, se estudió el volumen de eluyente, donde se pudo determinar que 1 mL correspondía al valor mínimo necesario, lo que permite una separación adecuada del NP-TiO<sub>2</sub> del eluyente en la etapa de centrifugación.

#### Optimización multivariada.

Se seleccionaron tres variables independientes: (A) cantidad de NP-TiO<sub>2</sub>, (B) volumen de etanol del agente sacrificial y (C) tiempo de US, que fueron optimizadas por la técnica de diseño Box-Behnken (BBD) bajo RSM [13]. La concentración se considera como la variable dependiente, y se evaluaron tres réplicas. Los factores que permanecieron constantes se fijaron en: volumen de muestra, 20 mL; tiempo de radiación UVA, 10 min; tipo de eluyente, HNO<sub>3</sub>; concentración de HNO<sub>3</sub>, 2,5% y volumen de eluyente, 1 mL. Se utilizaron análisis de regresión múltiple y análisis de varianza (ANOVA) para analizar los datos experimentales. La regresión de mínimos cuadrados se utilizó para ajustar los resultados a una ecuación polinómica de segundo orden. Los gráficos de superficie de respuesta 3D se construyeron a partir de los datos obtenidos utilizando el BBD para visualizar gráficamente los efectos de interacción de variables independientes entre sí. Las respuestas de valores óptimos se observan en la Fig. 1 (a, b y c), con un gráfico de valores predichos versus valores observados (d), lo que indica un buen ajuste. El análisis de varianza indicó que el diseño era adecuado para la optimización, con un R cuadrado y un R cuadrado ajustado de 0,98% y 0,97% respectivamente. Las superficies de respuesta indicaron que la respuesta óptima se logra usando 30 mg de NP-TiO<sub>2</sub>, 1,5 mL de etanol y 5 min de US.



Figura 1. Gráficos 3D de superficie de respuesta para la concentración de Bi (ng L<sup>-1</sup>) frente a a) cantidad de NP-TiO<sub>2</sub> (mg) y volumen de etanol (mL); b) tiempo de ultrasonido (min) y cantidad de NP-TiO<sub>2</sub> (mg); c) tiempo de ultrasonido (min) y volumen de etanol (mL); y d) gráfico de valores predichos versus valores observados.

#### Características analíticas del sistema propuesto.

La precisión se expresó como una desviación estándar relativa (RSD%) correspondiente al 8,3% (n = 10). El RSD se determinó analizando 10 réplicas de una solución de Bi<sup>3+</sup> de 50 ng L<sup>-1</sup>. El sistema presentó una curva de calibración lineal con un coeficiente de correlación de 0,983 desde niveles cercanos al límite de cuantificación hasta al menos 120 ng L<sup>-1</sup>. La eficiencia de retención de NP-TiO<sub>2</sub> a estos niveles de concentración fue del 96,8%. En las condiciones de trabajo propuestas, los límites de detección (LD) y cuantificación (LQ) fueron 0,5 y 1,6 ng L<sup>-1</sup>, considerando la medición de diez soluciones en blanco, para un volumen de muestra de 20 mL. El factor de preconcentración (PF) se calculó como la relación de la concentración final del analito en la fase eluyente y la concentración en la muestra en condiciones óptimas. Para calcular el PF, la preconcentración se realizó en condiciones óptimas y corresponde a 20.

## Validación y aplicación.

La metodología propuesta se validó utilizando materiales de referencia certificados, MRGeo08, utilizados en la determinación multielemental en muestras geológicas. También se realizaron pruebas en dos muestras de roca. Cada muestra se procesó por triplicado utilizando el procedimiento propuesto. Se analizaron utilizando el método de adición estándar. Las recuperaciones encontradas y los resultados analíticos con valores de error relativos calculados (RE%) se presentan en la Tabla 1. El valor encontrado para el material de referencia coincide con el valor certificado del CRM. Estos resultados son concluyentes para determinar que el método propuesto puede usarse con éxito para la determinación de Bi en muestras de mineral de cobre.

Muestra	Alícuota	Valor Base (µg Kg <sup>-1</sup> )	Valor Agregado (µg Kg-1)	Valor Encontrado (µg Kg-1)	Recuperació n %
Reference Material	1	$0.7 \pm 0.08$	-	-	-
	2	$0.7 \pm 0.08$	0.50	1.21±0.08	101 <sup>a</sup>
	3	$0.7 \pm 0.08$	1.00	1.69±0.08	98.7 <sup>a</sup>
	1	1.45±0.08	-	-	-
Muestra 1	2	1.45±0.08	0.50	1.94±0.08	97.3 <sup>a</sup>
	3	1.45±0.8	1.00	2.43±0.08	98 <sup>a</sup>
Muestra 2	1	$0.62 \pm 0.08$	-	-	-
	2	0.62±0.08	0.50	1.13±0.08	102 <sup>a</sup>
	3	0.62±0.08	1.00	1.63±0.08	101 <sup>a</sup>

Tabla 1. Estudio de recuperación - Análisis de muestras de mineral sulfurado. <sup>b</sup>

a Sb 100x (base encontrada) / (agregado).

b Intervalos de confianza: t (0.05, df) S / (n) 0.5. Valores informados como cantidades promedio de tres determinaciones repetidas (n = 3).

Los minerales sulfurados analizados en las muestras 1 y 2 mostraron una concentración de Bi correspondiente a  $0,145 \times 10^{-6}$  y  $0,062 \times 10^{-6}$  % (m m<sup>-1</sup>). Teniendo en cuenta el límite de penalización impuesto por las fundiciones de cobre de 0,05% de Bi, se puede indicar que el mineral no requiere una etapa adicional de eliminación de Bi en el proceso de extracción de Cu [14].

## CONCLUSIÓN

La metodología propuesta abarca los principios de la química verde, logrando determinar Bi en minerales de cobre a través de un procedimiento simple y económico, debido al menor consumo de reactivos y la reducción de los tiempos de los instrumentos. Por primera vez, se implementa un proceso fotocatalítico con NP-TiO<sub>2</sub> para la micro-adsorción de Bi en una fase dispersiva. La ventaja de no acondicionar la muestra antes de la etapa de preconcentración bajo las condiciones de trabajo propuestas es notable. Las condiciones de trabajo óptimas se establecieron a través de un estudio de regresión multivariado, logrando una adsorción cuantitativa en el rango de ng L<sup>-1</sup>. La metodología se puede aplicar con éxito en la separación y determinación de concentrados de cobre de trazas de Bi.

## REFERENCIAS

1. X.-Y. Zhao, H. Zhong, W. Mao, Z.-J. Bai and K. Xue. "Molybdenite Re-Os dating and LA-ICP-MS trace element study of sulfide minerals from the Zijinshan high-sulfidation

epithermal Cu-Au deposit, Fujian Province, China". Ore Geology Reviews, 118, 103363. 2020.

- 2. D.J. Lane, N.J. Cook, S.R. Grano and K. Ehrig. "Selective leaching of penalty elements from copper concentrates: A review". Minerals Engineering, 98, 110-121. 2016.
- 3. S.S. Asadi-Ojaee, A. Mirabi, A.S. Rad, S. Movaghgharnezhad and S. Hallajian, "Removal of Bismuth (III) ions from water solution using a cellulose-based nanocomposite: A detailed study by DFT and experimental insights". Journal of Molecular Liquids, 295, 111723. 2019.
- 4. U.B. Barache, A.B. Shaikh, S.A. Deodware, P.C. Dhale, G.S. Kamble, T.N. Lokhande and S.H. Gaikwad. "Sensitive and selective liquid-liquid extractive spectrophotometric determination of Bismuth (III) from water, pharmaceuticals and synthetic mixtures". Groundwater for Sustainable Development, 9, 100221. 2019.
- 5. S. Armenta, S. Garrigues, F.A. Esteve-Turrillas and M. de la Guardia. "Green extraction techniques in green analytical chemistry". TrAC Trends in Analytical Chemistry, 116, 248-253. 2019.
- 6. N. Nouri, P. Khorram, O. Duman, T. Sibel and S. Hassan. "Overview of nanosorbents used in solid phase extraction techniques for the monitoring of emerging organic contaminants in water and wastewater samples". Trends in Environmental Analytical Chemistry, e00081. 2020.
- 7. M. Ghorbani, M. Aghamohammadhassan, M. Chamsaz, H. Akhlaghi, and T. Pedramrad. "Dispersive solid phase microextraction". TrAC Trends in Analytical Chemistry, 118, 793-809. 2019.
- 8. Q. Shen, W. Dong, M. Yang, J.T. Baibado, Y. Wang, I. Alqouqa and H.-Y. Cheung, "Lipidomic study of olive fruit and oil using TiO2 nanoparticle based matrix solid-phase dispersion and MALDI-TOF/MS". Food research international, 54, 2054-2061. 2013.
- M.L. de Souza and P. Corio. "Effect of silver nanoparticles on TiO2-mediated photodegradation of Alizarin Red S". Applied Catalysis B: Environmental, 136, 325-333. 2013.
- M. Yasuda, T. Matsumoto and T. Yamashita. "Sacrificial hydrogen production over TiO2-based photocatalysts: Polyols, carboxylic acids, and saccharides". Renewable and Sustainable Energy Reviews, 81, 1627-1635. 2018.
- 11. J. Zhou, C. Deng, & Si, S. "Study on photocatalytic deposition of bismuth onto nanocrystalline TiO2 by quartz crystal microbalance and electrochemical method". Electrochimica Acta, 55(17), 4995-4999. 2010.
- 12. M. Naghizadeh, M. A Taher, M. Behzadi, & F. H. Moghaddam. "Simultaneous preconcentration of bismuth and lead ions on modified magnetic core–shell nanoparticles and their determination by ETAAS". Chemical Engineering Journal, 281, 444-452. 2015.
- 13. A. Maratta, B. Carrizo, V.L. Bazán, G. Villafañe, L.D. Martínez and P. Pacheco, "Antimony speciation analysis by hydride trapping on hybrid nanoparticles packed in a needle trap device with electro-thermal atomic absorption spectrometry determination". Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 33, 2195-2202. 2018.
- 14. C. Fountain, C. "The whys and wherefores of penalty elements in copper concentrates". MetPlant 2013. 502-518. 2013.

# MINERÍA URBANA: CUANTIFICACIÓN DE METALES NOBLES EN PLACAS DE COMPUTADORA Y COMPONENTES ELECTRÓNICOS POR DIFERENTES FRACCIONES GRANULOMÉTRICAS URBAN MINING: QUANTIFICATION OF NOBLE METALS IN COMPUTER PLATES AND ELECTRONIC COMPONENTS BY DIFFERENT GRANULOMETRIC FRACTIONS

Soares, V.<sup>1</sup>; Sinisterra, R.D.<sup>2</sup>; Galéry, R.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Engenheira de Minas / Doutoranda em Inovação e Tecnologia / UFMG
<sup>3</sup>Professor Departamento de Química/ UFMG
<sup>2</sup>Professor Departamento de Engenharia de Minas/UFMG
Av. Antonio Carlos, 6627 – Pampulha, 31270-901 - Belo Horizonte, MG – Brasil.
vanessaengminas@gmail.com; sinisterra@ufmg.br; rgalery@demin.ufmg.br

## RESUMO

A demanda global de recursos metálicos está aumentando e consequentemente o lixo eletrônico. Estima-se que consumo de metais será maior do que as reservas metálicas atuais. Portanto, a reciclagem de lixo eletrônico é uma alternativa para reduzir o risco de fornecimento destes recursos, pois além de vários elementos em sua constituição eles possuem metais nobres, que estão em maiores proporções no lixo eletrônico se comparado com o minério contido em jazidas. Neste contexto, investigou-se os metais nobres existentes em diferentes frações granulométrica, após moagem e peneiramento a seco através de fluorescência de raio X e após lixiviação com água régia por espectroscopia de absorção atômica em dois sistemas: placas de computador com todos os elementos (PCC) e em placas de computador onde foram selecionados e retirados componentes eletrônicos (PCM). A partir dos resultados, foi realizado uma análise comparativa entre (PCC) e (PCM), onde os metais nobres Au e Pd estão em maiores proporções no (PCM). Do mesmo modo, após a lixiviação, através da absorção atômica, foi verificado no (PCM) maiores concentração de Au (III) 63.393 mg/L e Pd (II) 69.483 mg/L. Além disto, foi possível constatar para (PCM) que o Au (III) encontra-se nas frações com diâmetros de partículas menores (-37µm a 74µm) em contrapartida com o Cu em frações mais grosseiras (74µm a 420µm). Esses resultados apresenta o efeito da granulometria na constituição química das placas dos computadores (PCC e PCM), a fim de recuperar os metais nobres Au (III), Pd (II) através da separação por faixa de tamanho.

Palavras-chave: metais nobres, lixo eletrônico, placa de computador, granulometria.

## ABSTRACT

The global demand for metallic resources is increasing and consequently electronic waste. It is estimated that metal consumption will be higher than the current metal reserves. Therefore, the recycling of electronic waste is an alternative to reduce the risk of supplying these resources, because in addition to several elements in its constitution they have noble metals, which are in greater proportions in electronic waste compared to the ore contained in deposits. In this context, noble metals in different granulometric fractions were investigated, after grinding and dry sieving through X-ray fluorescence and after leaching with aqua regia by atomic absorption spectroscopy in two systems: computer boards with all elements (PCC) and on computer boards where electronic components (PCM) were selected and removed. From the results, a

comparative analysis was performed between (PCC) and (PCM), where the noble metals Au and Pd are in greater proportions in (PCM). Likewise, after leaching, through atomic absorption, a higher concentration of Au (III) was found in the (PCM) 63,393 mg / L and Pd (II) 69,483 mg / L. In addition, it was possible to verify for (PCM) that Au (III) is found in fractions with smaller particle diameters (-37 $\mu$ m to 74 $\mu$ m) in contrast to Cu in coarser fractions (74 $\mu$ m to 420 $\mu$ m). These results show the effect of granulometry on the chemical constitution of computer boards (PCC and PCM), to recover the noble metals Au (III), Pd (II) through the separation by size range.

Keywords: noble metals, electronic waste, computer board, granulometry.

## INTRODUÇÃO

O conceito de "mina urbana" tem sido destaque nos últimos anos, por se tratar do aproveitamento econômico de recursos secundários, como os resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (lixo eletrônico) [1]. Esses resíduos são compostos por vários tipos de materiais e possuem substâncias tóxicas, que podem contaminar o meio ambiente e ameaçar a saúde humana, além de metais nobres que podem ser reutilizados [2]. O lixo eletrônico proveniente de placas de computadores geralmente é constituído de 18% Cu, 4,5% Sn, 2% Zn, 2,5% Fe, 1,5% Ni, 150 a 300 ppm de Au, 600 a 1000 ppm de Ag e 80 a 150 ppm de Pd, dentre outros elementos [3]. A reciclagem destes metais vem se tornando uma estratégia de recurso, onde podemos destacar a existência de mais ouro em uma tonelada de smartphones (70 vezes mais) do que em uma tonelada de minério de ouro extraído em uma jazida mineral [4]. O volume de lixo eletrônico tem aumentado proporcionalmente com o avanço das tecnologias e a taxa de recuperação de materiais essenciais nestes dispositivos eletrônicos é baixa. Estima-se que somente 20% de todo lixo eletrônico mundial gerado são registrados para serem coletados e reciclados e o restante são jogados no lixo residual. Portanto, é necessário considerar a vida útil, a reciclagem e o descarte final desses equipamentos [5]. A crescente demanda por metais até 2050, irá fazer com que as reservas atuais e futuras de quase todos os metais se esgotem, sendo que somente em alguns casos os recursos metálicos serão extraídos de jazidas [6]. Os países emergentes BRICs (Brasil, Rússia, Índia, China e África do Sul), estão aumentando o consumo de seus recursos e alguns metais irá ultrapassar a base de suas reservas. No entanto, nos casos dos elementos Si, Li, In, Ga, Pt e Pd, o consumo pelos países do G6 (Estados Unidos, Japão, Alemanha, França, Reino Unido e Itália) deverá permanecer grande, mesmo em 2050 [6]. Ao mesmo tempo, a demanda por In, Sn, Ag, Zn, Pb, Au, Cu, Ni e Pd provavelmente excederá a base das reservas atuais e a de Fe provavelmente serão esgotadas até 2050. Portanto, com a redução da disponibilidade dos depósitos minerais economicamente competitivos nos países industrializados será impossível atender a demanda de metais apenas com as reservas existentes [5]. Entretanto, se por um lado existe a realidade do esgotamento dos recursos minerais, por outro lado temos a dificuldade do desenvolvimento tecnológico eficiente e de baixo custo para concentrar metais a partir da reciclagem dos resíduos eletrônicos. Além de possuir características heterogêneas, no reaproveitamento destes resíduos ainda existe grande complexidade no processo recuperação e reciclagem [7]. Deste modo, o reaproveitamento de materiais a partir de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos representa um segmento estratégico para os mais diversos setores, motivando várias pesquisas voltadas para as propriedades dos materiais [8]. No entanto, no processamento, a britagem mecânica juntamente com a hidrometalúrgia, ainda constitui a tecnologia mais competitiva e usada para a reciclagem de placas de computadores, sendo necessário ampliar o conhecimento nestes sistemas [9]. Portanto, é importante conhecer as características físicas e químicas dos resíduos eletrônicos, assim como sua composição, fundamentada em uma análise criteriosa e definições de

parâmetros que possibilitem um tratamento adequado para uma concentração metálica economicamente viável e sustentável. Em função disto, o objetivo deste trabalho foi estudar a concentração de metais nobres, em placas de computadores através de dois sistemas distintos, após moagem e peneiramento a seco através de fluorescência de raio X e após lixiviação com água régia por espectroscopia de absorção atômica a fim de evidenciar potencialidades.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

As placas de computadores utilizadas neste trabalho foram submetidas aos tratamentos físicos: desmantelamento, moagem e separação granulométrica; e ao tratamento químico de lixiviação com água régia. Utilizaram-se seis placas distintas, que apresentaram diferenças em seu formato, tamanho, fabricante, ano de fabricação e quantidade de componentes eletrônicos presentes. Foram selecionados dois lotes, contendo três placas cada um. O 1º lote, denominado PCC (Placa de computador com fragmentação completa, foi totalmente fragmentado enquanto o 2º lote, PCM (Placa de computador manual), foi desmantelado e selecionado os circuitos impressos. A partir das amostras obtidas (15 amostras - PCC) e (9 (amostras - PCM), com diferentes frações granulométricas, buscou-se identificar a composição química qualitativa do material e de todos os elementos presentes, com ênfase nos metais nobres Au, Ag, Pt e Pd. Inicialmente, as amostras obtidas (PCC e PCM) foram analisadas através do espectrômetro de fluorescência de raios-X sequencial marca PANALYTICAL (PHILIPS) PW-2400. Posteriormente, alíquotas de aproximadamente 0,250g em diferentes frações granulométricas, foram lixiviadas com água régia, aquecidas por 40 minutos em chapa, à temperatura de 90°C e pressão ambiente, com relação sólido-líquido de 1:200, sob agitação magnética. Ao término da lixiviação os líquores metálicos foram encaminhados para análise por espectroscopia de absorção atômica, no equipamento VARIAN AA240FS com atomizador por chama, para identificação de 19 elementos (Cr, Fe, Al, Mg, Mn, Sn, Pb, Zn, Cu, Ca, Ni, Au, Ti, Cd, Co, Pd, Pt, Eu, Ag) em cada faixa granulométrica. Todos os testes foram realizados em triplicata.

#### **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Através da análise da fluorescência de raios-X das amostras de PCC e PCM, foi identificado os elementos existentes em cada fração granulométrica, conforme Tabela 1 (a) e (b).

Amostras	Maior Proporção	Média a baixa	Traços		
1	Cu, O, Br	Fe, Si, Al, Ca, Zn	Na, Pb, Ni, Ac, Ti, P, K, Cl, S, Mn		
2	Si, O, Ag, Cl	Fe, Br, Rb	Zn, Ni, Cr, Ti, Ca, S, P, Na		
3	Si, Al, O	Cu, Fe, Ca, Zn, Cr, Cl, S, Ru, Br	Na, Pb, Sn, Ac, Ni, Ti, P, Ba, Mn		
4 a 11	Cu, Si, Al, O	Cu, Fe, Ca, Zn, Cr, Cl, S, Ru, Br, Sn	Na, Pb, Ac, Ni, Ti, P, Ba, Mn		
12	Cu, Si, Al, O, Br	Zn, Fe, Ca, Ni, Cr	Pb, Ac, Ti, P, K, Cl, S, Mn, Sb, Ru		
13	O, Br, Ag	Fe, Ca, Ni, Zn, Cr, Ti, P, S, Sb, Rb	Na, Pb, Ac, Ni, Ti, P, Ba, Mn		
14 e 15	Cu, Si, Al, O	Cu, Fe, Al, Ca, Zn, Cr, Cl, S, Ru, Sn, Ag	Na, Pb, Ac, Ni, Ti, P, Ba, Mn, Au		
Global	Cu, Fe, Br, Cr	Si, Al, Zn, Pb, Sn, <b>Ag</b> , <b>Pd</b>	Ca, Pb, Ti, S, P, Rb, Ni, Cr, Ba, Mn, Na		
		(b)			

Tabela 1. Elementos identificados por FRX e proporção estimada (a) PCC; (b) PCM

Amostras	Maior Proporção	Média a baixa	Traços		
1	Si, O	Al, Br, Ag	Cu, Zn, Ni, Fe, Cr, Ba, Ca, S, Na, Mg Sn		
2	Si, O	Cu, Al, Ag, Sn, Br, Pb	Cl, P, Ca, Ba, Ti, Cr, Fe, Ni, Zn, Na, Mg		
3	Si, O	Cu, Al, Pb, Sn, Ag, Br, Rb, Ga	Ti, Zn, Ni, Fe, Cr, Ba, Ca, P, Cl, Na, Mg		
4	Cu	Si, Al, Sn, Ag, Pd, Au	Pb, Br, Ni, Fe, Cr, Ti, Ca, P, S, Cl, Mg		
5	Cu	Si, Al, Sn, Ag, Pd, Au	Pb, Br, Ni, Fe, Cr, Ti, Ca, P, S, Cl, Mg		
6	Br, O	Cl, Si, Ag, Fe, Rb	Cu, Ni, Zn, Cr, Ti, Ba, Ca, S, Na		
7	Br, O	Cl, Si, Fe, Al	Sb, Rb, Zn, Cu, Ni, Cr, Ti, Ca, S		
8	Cu	Si, Al, Sn, Ag, Pd, Au	Pb, Br, Ni, Fe, Cr, Ti, Ca, P, S, Cl, Mg		
9	Cu	Si, Al, Sn, Ag, Pd, Au	Pb, Br, Ni, Fe, Cr, Ti, Ca, P, S, Cl, Mg		
Global	Cu	Si, Al, Sn, Ag, Pd, Au	Pb, Br, Ni, Fe, Cr, Ti, Ca, P, S, Cl, Mg		

\*A proporção entre os elementos é semi quantitativa, baseada nas intensidades dos picos observadas nos gráficos produzidos.

Os dados obtidos pela espectrometria de fluorescência de raios-X correspondem ao que seria esperado para este tipo de material [10,11], com maiores porcentagens de Cu, Si, Al, para (PCC) e Cu, Si para (PCM). Além da identificação dos metais nobres Au, Ag e Pd em proporções médias a baixa nas (PCM) na maioria das frações, com exceção da amostra 7. Entretanto nas amostras de (PCC) estes elementos foram pouco evidenciados. Além disto, esta interpretação não elimina a possibilidade de outros elementos estarem presentes em maiores ou menores proporções em outras faixas granulométrica. Nos ensaios realizados após fragmentação, peneiramento e lixiviação com água régia a análise por espectrometria de absorção atômica permitiu a determinação das proporções dos identificação de 19 elementos (Cr, Fe, Al, Mg, Mn, Sn, Pb, Zn, Cu, Ca, Ni, Au, Ti, Cd, Co, Pd, Pt, Eu, Ag) presentes nas placas de computadores (PCC) e (PCM) por faixa granulométrica. Analisando os dados, pode-se verificar todos esses elementos com a predominância dos elementos (Cu, Fe, Al, Sn, Pb, Zn, Ca e Ni) nos PCC e (Cu, Sn, Pb, Ca e Ni) nos PCM, sendo que os elementos de interesse Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) apresentaram-se em menores proporções. Esses dados estão de acordo com dados relatados na literatura para esse tipo de material por diversos autores [12,13,14,15]. Além disto, observa-se que as maiores concentração encontradas para os elementos Au (III), Ag (I), Pt (IV) e Pd (II) estão nas PCM, apresentando valores relativamente altos 63.393,02 mg/L e 69.483,10 mg/L para Au (III) e Pd (II) respectivamente. Dentre os resultados da quantificação dos metais através da espectrometria de absorção atômica os que mais se destacaram são apresentados nos eixos y dos gráficos de barras na Figura 1 (1 a 6).

Analisando dados acima para a (PCM) foi possível constatar que o Au e Al encontra-se nas frações de partículas com diâmetros menores -400# a 200# (-37µm a 74µm) e 400# a 270# (37µm a 53µm) respectivamente, em contrapartida o Cu apresentou maiores concentrações em frações mais grosseiras 200# a 40# (74µm a 420µm). Estes elementos estão presentes nas placas de computadores em elevadas concentrações, principalmente o Cu, elemento de maior predominância [12]. Entretanto para a (PCC) o Al apresentou uma tendência em se concentrar nas faixas granulométricas mais elevadas, enquanto o Au e Cu apresentaram distribuições em todas as frações. Ademais, para todos os outros elementos identificados (Cr, Fe, Mg, Mn, Sn, Pb, Zn, Ca, Ni, Ti, Cd, Co, Pt, Eu, Ag) tanto para (PCM) e (PCC) foram identificados também distribuições irregulares em todas as faixas granulométricas. Portanto, esta tendência permite contribuir para processos posteriores para obtenção de Au ou até mesmo de Cu e Al em placas

#### XV Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales

de computadores onde se executa a coleta manual dos componentes eletrônicos, a fim de se obter melhor eficiência. Todavia, isto não foi constatado para os ensaios com (PCC), onde ocorre maior geração de matérias, energia para fragmentação, dentre outros. Contudo os resultados sugerem que podem ser propostos diferentes métodos para a recuperação de metais, em maior proporção usados em circuitos eletrônicos como o Cu ou em metais nobres contendo Au. De forma geral, os resultados obtidos da fluorescência e difração de raios X em pó e da espectroscopia de absorção atômica através da lixiviação das frações granulométricas das placas de computadores (PCC) e (PCM) foram adequados e coerentes com as pesquisas bibliográficas tomadas como base. É importante ressaltar que na maioria dos trabalhos reportados não existe uma análise por faixa granulométrica como das placas de computadores (PCC) e (PCM).



Figura 1: (1 a 6) Concentração de Al, Au, Cu existentes no líquor lixiviado proveniente de (PCC) e (PCM).

## CONCLUSÃO

No processo de lixiviação a partir da água régia, as diferentes frações granulométricas, proporcionaram a caracterização e quantificação de elementos constituintes das placas eletrônicas. Ademais, no processo de separação granulométrica por peneiramento a seco, pôde-se observar a concentração de materiais em faixas granulométricas específicas. Os componentes metálicos para o Au e Al na (PCM) se concentraram nas frações de partículas com diâmetros menores enquanto o Cu apresentou maiores concentrações nas frações granulométricas mais grosseiras. Deste modo foi possível caracterizar as placas de computadores (PCC) e (PCM) além de avaliar o efeito da granulométrica na constituição química das placas.

## REFERÊNCIAS

- 1. L. H Xavier & F. A. Lins. "Mineração Urbana de resíduos eletroeletrônicos: uma nova fronteira a explorar no Brasil". Brasil Mineral, v. 379, p. 22-26, 2018.
- 2. R. Cayumil, et al. "Concentration of precious metals during their recovery from electronic waste". Waste management, v. 57, p. 121-130, 2016.
- 3. Y. He & Z. Xu. "Recycling gold and copper from waste printed circuit boards using chlorination process". Rsc Advances, v. 5, n. 12, p. 8957-8964, 2015.
- 4. C. P. Balde et al. The global e-waste monitor 2014: Quantities, flows and resources, 2015.
- 5. K. Halada. "Sustainability risk of metals and elements". Mater. Japan, v. 46, p. 543-548, 2007.
- 6. K. Halada; M. Shimada & K. Ijima. "Forecasting of the Consumption of Metals up to 2050". Materials Transactions, v. 49, n. 3, p. 402-410, 2008.
- 7. K. Halada. "Concept and technology for utilizing urban mines". NIMS NOW Int, v. 6, n. 5, 2008.
- 8. L.H. Xavier & M. Ottoni. Economia Circular e Mineração Urbana. Resíduos de Equipamentos Eletroeletrônicos. 1ªEdição. Rio de Janeiro: CETEM. 2019.
- 9. Y. Zhang, et al. "Current status on leaching precious metals from waste printed circuit boards". Procedia Environmental Sciences, v. 16, p. 560-568, 2012.
- 10. S. Nishimura, "Rare Metals and Possibility for Recycling". Environmental Engineering, Kansai University, Japan, v. 61, n. 2, p. 83-89, 2014.
- 11. T. Oki,. "Physical separation technology to support the strategic development of urban mining". Synthesiology English edition, v. 6, n. 4, p. 232-240, 2013.
- 12. J. Guo & Z. Xu, "Recycling of non-metallic fractions from waste printed circuit boards: A review". Journal of Hazardous materials, v. 168, n. 2-3, p. 567-590, 2009.

# Control de Tratamiento de

Efluentes de Plantas de

Tratamiento de Minerales

## PROPUESTA DE TRATAMIENTO DE UN EFLUENTE ELECTROLESS TREATMENT PROPOSAL OF AN ELECTROLESS EFFLUENT

Chiacchiarini, P.<sup>1</sup>; Martinez Stagnaro, S.<sup>1</sup>; Giaveno, A.<sup>1</sup>; Marturano, C.<sup>1</sup>; Agüero, Y.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>PROBIEN-FAIN-UNCo, Depto. de Química, Buenos Aires 1400, Neuquén (8300) Argentina <sup>2</sup>FAIN-UNCo, Depto. de Química, Buenos Aires 1400, Neuquén (8300) Argentina patchia2004@yahoo.com.ar

#### RESUMEN

Este trabajo está enmarcado dentro de un Proyecto de Extensión que tiene como objetivo general divulgar el conocimiento referido a resolver el problema de la disposición de los efluentes residuales que se generan a partir de la actividad productiva que presentan las empresas dedicadas al recubrimiento de piezas metálicas con níquel. Actualmente, el efluente tóxico es acopiado para su almacenamiento en el ámbito de las empresas que lo generan, sin aplicar metodologías de tratamiento y disposición final del residuo acuoso. Particularmente se ha trabajado en la recuperación de níquel a partir del efluente residual de una industria de niquelado electroless, empleando como precipitantes: Na<sub>2</sub>S, Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> e NaOH. En todos los casos se obtuvieron remociones superiores al 90% de níquel, que corresponde a una concentración final en las soluciones sobrenadantes de 0,423 mg.L<sup>-1</sup> de Ni con Na<sub>2</sub>S, 19,92 mg.L<sup>-1</sup> con Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> y 740 mg.L<sup>-1</sup> de Ni con NaOH. De acuerdo con los datos detallados anteriormente el orden de remoción del metal fue NaOH<<Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><Na<sub>2</sub>S. Teniendo en cuenta que el ensayo con Na<sub>2</sub>S elimina gases sulfurosos al ambiente y, que el tratamiento del residuo con NaOH, fue el de menor recuperación sumado al aumento considerable de volumen y a la generación de un gel difícil de disponer, se propone como metodología factible de tratamiento la precipitación con Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>.

Palabras Clave: níquel, niquelado químico, precipitación, efluentes.

## ABSTRACT

This work is framed within an Extension Project whose general objective is to disseminate the knowledge related to solving the problem of the disposal of residual effluents that are generated from the productive activity presented by companies dedicated to the coating of metal parts. with nickel. Currently, the toxic effluent is collected for storage within the companies that generate it, without applying treatment methodologies and final disposal of the aqueous residue. In particular, this work has been carried out on the recovery of Ni from discarded solutions from an electroless nickel plating industry, using different precipitating agents such as: Na<sub>2</sub>S, Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> and NaOH. In all cases, more than 90% nickel removals were obtained; which corresponds to a final concentration in the supernatant solutions of 0.423 mg.L<sup>-1</sup> of Ni with Na<sub>2</sub>S, 19.92 mg.L<sup>-1</sup> with Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> and 740 mg.L<sup>-1</sup> of Ni with NaOH. According to the data detailed above, the order of metal removal was NaOH << Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> <Na<sub>2</sub>S. Taking into account that the Na<sub>2</sub>S test eliminates sulfurous gases and that the treatment of the residue with NaOH was the one with the least recovery added to the considerable increase in volume and the generation of gel that is difficult to dispose, the precipitation with Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> is proposed as a feasible treatment methodology.

Keywords: nickel, electroless nickel plating, precipitation, effluent

## INTRODUCCIÓN

El niquelado químico (Electroless Nickel Plating, EN) es uno de los más relevantes descubrimientos realizado en el proceso de depósito de aleaciones metálicas. El níquel aumenta la resistencia a la corrosión de los metales y los depósitos logrados son altamente brillantes. Se logra reduciendo una sal de níquel mediante una reacción química autocatalítica sobre una superficie previamente tratada [1, 2]. Los procesos en la línea productiva dentro de las PYMEs dedicadas a producir recubrimientos metálicos son discontinuos. Es así que el proceso genera efluentes de caudal discontinuo que deberían ser primeramente caracterizados y dispuestos en forma segura teniendo en cuenta los costos económicos que pueda afrontar la empresa. Por esto, el efluente tóxico que contiene Ni en general es acopiado sin aplicar metodologías de tratamiento y disposición final del residuo.

Por otra parte, la contaminación con metales pesados es uno de los más serios problemas medioambientales actuales ya que pueden acumularse en concentraciones tóxicas y causar daños ecológicos al movilizarse por fenómenos físico-químicos y/o microbiológicos en cursos de aguas subterráneas y superficiales. Los residuos generados por el rubro industrial de los recubrimientos metálicos son potencialmente contaminantes por contener mayoritariamente metales pesados tales como Zn, Ni, Cr, Cu y Cd, dañinos para la salud.

Las técnicas más utilizadas para el tratamiento de aguas residuales contaminados con metales pesados son: precipitación química, tratamientos biológicos, intercambio iónico, adsorción, bioadsorción, osmosis inversa, ultrafiltración, entre otros. La precipitación química se basa en la utilización de reacciones químicas para eliminar una sustancia disuelta indeseable, por adición de un reactivo que forme un compuesto insoluble con el mismo. El objetivo general de este trabajo fue desarrollar una propuesta para el tratamiento de los efluentes residuales generados a partir de la actividad productiva de una empresa regional que se dedica al recubrimiento de piezas metálicas/aceros con Ni a fin de reducir el impacto ambiental contribuyendo a mejorar el desarrollo urbano y la calidad de vida de los habitantes.

## **MATERIALES Y METODOS**

## 1. Caracterización del efluente residual (R)

Los elementos más abundantes, Ni y P, se determinaron mediante valoración complejométrica [3]. Para la determinación de Ni en R, se tomaron alícuotas de 5 mL en erlenmeyers de 250 ml, se añadieron 50 mL de agua destilada (AD) y 10 mL de hidróxido de amonio, tornándose la solución ligeramente azul. Se utilizó como indicador murexida y se tituló con EDTA 0,1 N hasta el punto final azul violáceo. Los componentes minoritarios fueron analizados por ICP-MS.

## 2. Precipitación química del Ni

Cabe destacar que para todo proceso de precipitación es necesario conocer la curva de solubilidad que muestra la relación entre el ion metálico y el pH. Además, la precipitación de metales pesados en aguas residuales depende de dos factores: la concentración del ion metálico y el pH de las aguas residuales.

## 2.1. Precipitación con sulfuro de sodio (Na<sub>2</sub>S)

Si bien, la precipitación con hidróxido es usada ampliamente en la industria para la eliminación de metales, existen algunas ventajas para la precipitación con sulfuro: menor solubilidad de los precipitados, eliminación selectiva de metal, mayores velocidades de reacción, mejores propiedades de sedimentación y reutilización del sulfuro. Sin embargo, no es usada

comúnmente ya que el proceso libera gases corrosivos [4]. En este trabajo se agregó  $Na_2S$  según la Ecuación (1):

$$NiSO_4 (ac) + Na_2S (s) \longrightarrow NiS (s) + Na_2SO_4 (ac)$$
(1)

Tanto los precipitados obtenidos como los sobrenadantes recuperados se identificaron como p-Na<sub>2</sub>S y s-Na<sub>2</sub>S, respectivamente.

#### 2.2. Precipitación con hipofosfito de sodio (NaH2PO2.H2O)

El proceso de niquelado químico emplea como reductor del metal al NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O. Si bien no se ha encontrado bibliografía científica que utilice éste reductor para el tratamiento de efluentes contaminados con metales, se ensayó el mismo como agente precipitante del Ni debido a la presencia del reductor en el efluente R y a la disponibilidad del reactivo en las empresas utilizan este proceso para obtener piezas niqueladas.

Para optimizar el método se realizaron pruebas ajustando diferentes variables involucradas tales como: relación R:NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O:NaOH, medio de dispersión, agregado de quelantes y presencia de catalizadores e inhibidores. El efluente R se diluyó a 0,1 M de Ni con AD. Se colocó sobre un agitador magnético con plancha calefactora una alícuota de esta dilución hasta 65 ° C, y luego se agregó 0,4 M de NaOH,  $2.10^{-4}$  M de EDTA y 0,4 M de NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O, respectivamente, con agitación constante a 500rpm, en relación molar 1R: 4NaOH: 4NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O. La Ecuación (2) muestra la reacción llevada a cabo:

$$Ni^{2+} + 4 H_2 PO_2^- + H_2 O \xrightarrow{EDTA} Ni + 3 H_2 PO_3^- + H^+ + P + 3/2 H_2$$
 (2)

Se observó la presencia de un precipitado fino de color negro, que fue denominado  $p-H_2PO_2 y$ , además, la formación de gas  $H_2$ . La solución sobrenadante ( $s-H_2PO_2$ ) fue colectada para la cuantificación del Ni residual mediante Espectrofotometría de Absorción Atómica EAA utilizando un equipo Analyst 200 Perkin Elmer, en tanto que el precipitado obtenido fue lavado repetidas veces con agua destilada y alcohol etílico, y secado a temperatura ambiente, para su posterior caracterización.

#### 2.3. Precipitación con hidróxido de sodio (NaOH)

A 100 mL de R se añadió una solución 2 N de NaOH en un agitador magnético con plancha calefactora a 500 rpm y temperatura inicial de 65°C, midiendo pH y temperatura en el transcurso del tiempo en que se observó la precipitación, de acuerdo a la Ecuación (3):

$$NiSO_4 + 2 NaOH \rightarrow Ni(OH)_2 + Na_2SO_4$$
 (3)

La solución sobrenadante de éste tratamiento fue denominada s-NaOH, mientras que el precipitado formado se identificó como p-NaOH.

#### 3. Caracterización de los sobrenadantes y de los precipitados obtenidos

En cada una de las experiencias de precipitación se obtuvo una fase liquida (sobrenadantes) donde se cuantificó la concentración de Ni que fue comparada con los límites permisibles [5]. Los precipitados obtenidos fueron sometidos a una serie de ensayos para conocer su morfología, tamaño y composición. Las técnicas utilizadas fueron: fluorescencia de rayos X (FRX), difracción de rayos X (XRD), Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS), Potencial Zeta y distribución de tamaños de partículas mediante dispersión de luz dinámica (DLS).

## **RESULTADOS Y DISCUSION**

#### Caracterización del efluente residual R

El resultado de la valoración complejométrica de Ni y P se presenta en la Tabla 1, y los componentes minoritarios del efluente residual R por ICP-MS en la Tabla 2.

Tabla 1. Análisis químico del efluente residual generado R.

Muestra	Ni (g.L <sup>-1</sup> )	P (g.L <sup>-1</sup> )
R	8,36	0,73

Tabla 2. Análisis químico ICP-MS del efluente residual R.

Na	K	Ca	Mg	Fe	Al	Li	As	Bi	Cd	Au	В	Co	Mo	Cr
ppm	ppm	ppm	ppm	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
5101	128	6.2	3	10776	3460	1668	<3000	<3000	<700	<500	<400	<300	<300	<300

## Precipitación química de Níquel

#### Cuantificación del Níquel en las soluciones sobrenadantes

Los resultados obtenidos por EAA de las soluciones sobrenadantes resultantes de los distintos ensayos de precipitación llevados a cabo se observan en la Tabla 3.

Tabla 3. Análisis químico de soluciones sobrenadantes por EAA.

Ni	s-Na <sub>2</sub> S	s-H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	s-NaOH	
$(mg.L^{-1})$	0,423	19,92	740	

La cantidad de Ni presente en las soluciones sobrenadantes de los tratamientos efectuados con Na<sub>2</sub>S alcanzaron el valor del metal permitido por la normativa ambiental,  $< 2 \text{ mg.L}^{-1}$  [5], sin embargo se observó el desprendimiento de gases sulfurosos nocivos para el ambiente identificados en forma cualitativa con papeles reactivos de acetato de plomo.

Comparando las experiencias de precipitación con NaOH e NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O, la mayor remoción de Ni se observó utilizando NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O, además, el precipitado obtenido es altamente valorizable, ya que se obtuvieron partículas con características morfológicas y magnéticas que podrían ser aplicadas como fluido magnetorreológico.

Con la finalidad de comparar los resultados obtenidos de las diferentes precipitaciones se realizó un gráfico comparativo porcentual (Figura 1). Se observan remociones de 91,15% (s-NaOH), 99,76% (s-H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>) y 99,99% (s-Na<sub>2</sub>S), éstos valores reflejan una mayor capacidad de remoción de Ni cuando se emplea Na<sub>2</sub>S como precipitante, sin embargo, como se mencionó anteriormente, éste proceso elimina a la atmósfera H<sub>2</sub>S (g), es decir, genera un producto contaminante, por lo que no se recomienda el uso de Na<sub>2</sub>S en ambientes sin los protocolos de seguridad correspondientes. A diferencia del tratamiento con Na<sub>2</sub>S, en el ensayo con R-H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>, se obtuvo como producto gaseoso H<sub>2</sub>, haciendo de éste un proceso mucho más amigable con el ambiente. En referencia a la precipitación con NaOH, además de obtenerse una menor remoción del metal en la solución residual y se distingue un aumento considerable del volumen de residuo, además de plantear la problemática en la manipulación del precipitado, ya que éste se obtiene en forma de gel difícilmente manipulable.

La Figura 2 expone comparativamente las cantidades iniciales y finales de Ni en mg.L<sup>-1</sup>. La concentración inicial fue de 8360 mg.L<sup>-1</sup> de Ni, mientras que las concentraciones finales de Ni fueron 740, 19,92 y 0,423 mg.L<sup>-1</sup> para s-NaOH, s-H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> y s-Na<sub>2</sub>S respectivamente. Si bien

solo en el ensayo de precipitación con Na<sub>2</sub>S se alcanzaron los valores de Ni permitidos por la normativa vigente su aplicación requiere el uso de las protecciones adecuadas. Por tanto, la opción más viable sería la remoción del metal a partir de la precipitación con NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>, y un posterior tratamiento de remoción de Ni por algún otro método como la adsorción con bentonita o con levaduras.



Figura 1. % de Ni recuperado y % de Ni residual final de las muestras s-NaOH, s-H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> y s-Na<sub>2</sub>S.



Figura 2. Concentración de Ni inicial y final en los sobrenadantes.

## Caracterización del precipitado obtenido

La fracción precipitada con NaOH (p-NaOH) no se analizó ya que el producto obtenido fue un gel de  $Ni(OH)_2$  que por su naturaleza coloidal no pudo ser caracterizado por la mayoría de las técnicas utilizadas.

## Análisis químico FRX

FRX permitió la cuantificación elemental de las partículas sintetizadas con hipofosfito de sodio y sulfuro de sodio, denominadas p-H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> y p-Na<sub>2</sub>S respectivamente (Tabla 4).

Muestra	Ni (%)	P (%)	Fe (%)	<b>S</b> (%)
p-H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	91,4	8,4	0,25	
p-Na <sub>2</sub> S	75,7	1,4		22,9

Tabla 4. Análisis químico de los precipitados por FRX.

La mayor concentración de Ni en los precipitados se logró en p-H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>, alcanzando un 91,4%, además se identificó P e Fe, elementos propios del reductor y de las piezas niqueladas respectivamente. Llamativamente la cantidad de Ni cuantificada en p-Na<sub>2</sub>S, contrariamente a lo que se esperaba fue de 75,7% con un remanente importante de S (22,97%) y algo de P (1,4%) originarios del reductor empleado y del propio residuo R tratado.

Las micrografías ópticas y SEM de  $p-H_2PO_2$  permitieron reconocer la morfología esférica del precipitado obtenido  $p-H_2PO_2$  (Figura 3). Se observó por medio del ensayo de movilidad electroforética, que las partículas poseen carga negativa independientemente del pH de la suspensión. Sin embargo, la distribución de tamaño de partículas resultó ser dependiente del pH, siendo 117nm y 1100nm (pH=2), 717nm (pH=5) y 21nm y 79 nm (pH=12).



Figura 3. Micrografía SEM de p-H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>.

## CONCLUSIONES

Teniendo en cuenta que el ensayo de precipitación de Ni con Na<sub>2</sub>S elimina gases sulfurosos al ambiente propios de la reacción y, que el tratamiento del residuo con NaOH, fue el de menor recuperación sumado al aumento considerable de volumen y a la generación de precipitados en forma de gel difíciles de disponer, se propone como metodología factible de tratamiento la precipitación con Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> donde no sólo se produce una reducción de Ni en el sobrenadante sino que se obtienen partículas de níquel que presentan características que las harían potencialmente adecuadas para su aplicación en el desarrollo de fluidos magnetorreológicos, con lo cual se da un importante valor agregado al residuo estudiado.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a PROBIEN-CONICET-UNCo por el financiamiento de este trabajo.

## REFERENCIAS

- 1. A. Stankiewicz, I. Szczygieł and B. Szczygieł, "Summary of existing models of the Ni-P coating electroless deposition process", Int. J. Chem. Kinetics 45 (11), 755–762, https://doi.org/10.1002/kin.20810. 2013
- 2. A. Hernández y Sánchez de Jesús F. UNAM, Facultad de Ingeniería; Tesis de licenciatura. México D.F. 1993.
- 3. I.M. Kolthoff, E.B. Sandell, E.J. Meehan and S. Bruckenstein, "Análisis Químico Cuantitativo", 6° edición. Ed. Nigar, Buenos Aires. ISBN 950-9019-20-8. 1988.
- 4. AHM Veeken, S. de Bries, A. van der Marck and WH. Rulkens "Selective precipitation of heavy metals as controlled by a sulfide-selective electrode. Sep Sci Technol (38), 1-19.
- 5. Código Provincial de Aguas, Ley N°899, Anexo II Decreto 790/99, Neuquén, Argentina, 1999.

# EFEITO DO USO DE COAGULANTES NA SEDIMENTAÇÃO DE LAMA DE MINÉRIO DE FERRO EFFECT OF THE USE OF COAGULANTS ON IRON ORE SLIME SEDIMENTATION

Prado da Costa, N.<sup>1</sup>; Papini, R.M.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Minas Gerais [UFMG], Av. Antônio Carlos, 6627 – Pampulha, Belo Horizonte – MG – CEP 31270-901, Escola de Engenharia, Brasil, risia@demin.ufmg.br

## **RESUMO**

Durante muitos anos as barragens de rejeito são consideradas alternativas eficientes para disposição do rejeito resultante do beneficiamento, porém atualmente desafios na utilização desta tecnologia necessitam ser solucionados para o desenvolvimento de uma mineração sustentável. Uma alternativa considerada pelas minerações atualmente é a disposição de rejeitos à seco ou em forma de pasta. Ambas consistem na utilização de filtros e espessadores para redução máxima de umidade do minério e consequente acomodação deste em pilhas. Para que essa alternativa se torne viável em projetos de usinas faz-se necessária a análise da velocidade de sedimentação do rejeito e turbidez da água final do processo. Essas variáveis podem ser modificadas com a ajuda de reagentes coagulantes e floculantes. No estudo em questão foram realizados ensaios de sedimentação descontínua, variando dois tipos de coagulante, um inorgânico e um orgânico, em um planejamento experimental 32, com auxílio de um floculante iônico com objetivo de encontrar resultados otimizados de turbidez e velocidade de sedimentação de uma lama de processo de minério de ferro. Os resultados obtidos com o coagulante inorgânico não foram satisfatórios. O ponto de maior dosagem apresentou melhor resultado de turbidez, mas ainda acima de 825NTU. Enquanto o coagulante orgânico apresentou pontos com turbidez abaixo de 300NTU. O melhor ponto atingiu uma turbidez de 132NTU.

Palabras Clave: tratamento de efluentes, sedimentação, lama, minério de ferro, coagulantes.

## ABSTRACT

For many years tailings dams are considered efficient alternatives for the disposal of the tailings resulting from ore processing, but currently challenges in the use of this technology need to be solved for the development of sustainable mining. An alternative considered by mining currently is the disposal of dry tailings or paste form. Both consist of the use of filters and thickeners for maximum moisture reduction of the ore and consequent accommodation of the ore in piles. For this alternative to become viable in plant projects, it is necessary to analyze the sedimentation speed of the tailings and turbidity of the overflow water of the process. These variables can be modified with the help of coagulant and flocculants reagents. In the study in question, discontinuous sedimentation tests were performed, varying two types of coagulant, one inorganic and one organic, in an design experimental 3<sup>2</sup>, with the aid of an ionic flocculant in order to find optimized results of turbidity and sedimentation speed of an iron ore slime. The results founded with the inorganic coagulant were not satisfactory. The point of highest dosage showed better turbidity result, but still above 825NTU. While the organic coagulant presented turbidity points below 300NTU. The best point reached a turbidity of 132NTU.

Keywords: effluent treatment, sedimentation, slime, iron ore, coagulants.

## INTRODUÇÃO

O minério de ferro é o mais produzido em todo mundo e tal comportamento não foi e não é diferente no Brasil. Mas atingir as especificações de mercado para compra deste bem se torna um desafio a cada dia e uma maior quantidade de rejeito é gerada durante o processo de beneficiamento.

As barragens são consideradas alternativas eficientes para disposição do rejeito resultante do beneficiamento por serem um processo de baixa complexidade, baixo custo e possibilidade de alteamento de acordo com a necessidade, mas desafios na utilização e estabilidade desta tecnologia vem aumentando a frequência de acidentes nestas barragens de rejeito no Brasil, tendo sido observados dois acidentes nos últimos dois anos.

A disposição de rejeitos à seco ou em forma de pasta pode ser considerada a alternativa para disposição do rejeito. Este método está associado a uma disponibilização direta da água removida nos espessadores para o processo, sem custos adicionais de tratamento. Além disso a quantidade inexpressiva de água no rejeito reduz a possibilidade de percolação, além de apresentar baixa permeabilidade. O material disposto após o desaguamento, apresenta boas propriedades de resistência, tendo menores chances de ruptura repentina. Outra vantagem, seria a facilidade de recuperação do material para um posterior beneficiamento ou maior facilidade de reabilitação daquela área ao fim da vida útil da mina, uma vez que podem ser realizadas revitalizações sobre o material disposto.

Este método consiste na utilização de filtros e espessadores para redução máxima de umidade do rejeito e consequente acomodação deste em pilhas. Para que essa alternativa se torne viável em projetos de usinas faz-se necessária a análise da velocidade de sedimentação do rejeito e turbidez da água final do processo. Essas variáveis podem ser modificadas com a ajuda de reagentes coagulantes e floculantes.

A colisão entre partículas é condição necessária para ter a agregação. Muitos fatores como a agitação externa, movimento de fluxo da polpa, viscosidade da polpa, percentagem de sólidos, tamanho de partículas, entre outros podem interferir na eficiência de colisão, mas para que a agregação ocorra, fatores relacionados com as forças de interação entre partículas devem ser considerados [2]. Essa interação vai depender da distância entre as partículas. Para distâncias relativamente grandes não se percebe uma interação expressiva, enquanto em distâncias muito curtas ocorre interação suficiente, teoria DLVO [1]. Para, efetivamente, se conseguir tal intento, pode-se fazer uso de reagentes químicos que, em virtude de sua natureza e modo de ação, irão determinar se a agregação ocorrerá por coagulação, floculação, aglomeração ou sinergia, entre quaisquer desses mecanismos [3].

Sabe-se que para viabilização do retorno da água do espessador para a planta, a turbidez é a principal variável considerada e quanto maior a quantidade de finos em suspensão, mais difícil se torna a agregação e a sedimentação, e consequentemente, maior a turbidez. Para o processo de beneficiamento da planta da qual foi retirado o material em estudo o target de turbidez que permite o retorno da água de processo é 300NTU.

## PARTE EXPERIMENTAL

Ensaios de sedimentação descontínua foram realizados em uma amostra de alimentação do espessador de lamas de um minério de ferro.

Para realização dos ensaios de sedimentação descontínua em proveta foi determinado um planejamento fatorial 3<sup>2</sup> para tentar atender uma maior amplitude de resposta de dosagens com utilização de uma menor quantidade de ensaios. Foram realizados cinco testes para o ponto central de cada planejamento.

Foram executados dois planejamentos experimentais, além do ensaio em branco testando um coagulante inorgânico e outro orgânico, ambos utilizando um floculante aniônico de alto peso molecular.

Teste #	Massa de polpa [g]	Massa de sólidos [g]	Dosagem de floculante [g/t]	Dosagem de coagulante [g/t]
0	1000	20	-	-
1	1000	20	45	65
2	1000	20	10	10
3	1000	20	45	10
4	1000	20	45	65
5	1000	20	80	120
6	1000	20	45	65
7	1000	20	10	65
8	1000	20	80	65
9	1000	20	45	120
10	1000	20	80	10
11	1000	20	10	120

Tabela 1. Planejamento experimental para de sedimentação descontínua em proveta.

Tabela 2. Planos experimentais avaliados

Plano Experimental 1		Plano Experimental 2		
Coagulante	Inorgânico	Coagulante	Orgânico	
Floculante	Aniônico de alto peso molecular	Floculante	Aniônico de alto peso molecular	

## **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

A partir da caracterização da polpa, percebeu-se uma situação de difícil sedimentação, uma vez que a lama, 80% abaixo de 10µm, com um teor de sólidos de 2% tem uma grande tendência a se manter dispersa na solução, pois como discutido pela teoria DLVO, quanto mais distante as partículas menor as energias de atração ou repulsão entre elas, ou seja, menor é qualquer interação entre essas partículas. Como as partículas apresentam diâmetro pequeno a velocidade de sedimentação é lenta. Características que foram observadas no teste branco (sem adição de reagente) que apresentou uma velocidade de sedimentação de 1,3cm/min em 30 segundos com uma turbidez de 1000NTU.

Percebe-se a necessidade de um coagulante para aproximar as partículas facilitando a ação do floculante iônico (industrialmente já apresenta resultados positivos para amostras de minério de ferro) e na tentativa de otimizar a turbidez.

Comparou-se então os resultados de velocidade de sedimentação em 30 segundos e turbidez após 1 hora dos dois planejamentos experimentais realizados.

A partir dos resultados, observa-se que a velocidade de sedimentação, para os mesmos pontos de dosagem em ambos os planejamentos experimentais é muito próxima, com as maiores diferenças sendo apresentadas na dosagem de 10g/t de floculante. Nessa dosagem a diferença chegou em 13,27cm/min. Em 45g/t a diferença máxima foi de 0,67cm/min e em 80g/t de 1,1cm/min. Estes resultados indicam mais uma vez que a velocidade está relacionada à dosagem de floculante e que independe do coagulante utilizado, que tem uma interferência mínima nessa variável.

## Prado da Costa, Papini



Figura 3. Velocidade de sedimentação utilizando coagulante inorgânico [A] e coagulante orgânico [B]

Tabela 3. Comparação	dos resultados de	velocidade d	le sedimentação	dos dois	planos
	exper	rimentais.			

Dosagem	Dogogom do	Velocidade de Sedimentação em 30s			
de Floculante [g/t]	Coagulante [g/t]	Plano experimental 1 [cm/min]	Plano experimental 2 [cm/min]	Diferença [cm/min]	
0	0	1,3	1,3	0	
10	10	37,95	43,50	5,55	
10	65	46,36	44,06	2,30	
10	120	44,99	31,72	13,27	
45	10	55,59	55,85	0,26	
45	65	55,29	54,63	0,67	
45	120	55,71	55,80	0,09	
80	10	55,31	56,42	1,11	
80	65	55,71	56,66	0,95	
80	120	57,14	56,39	0,76	



Figura 4. Resultados de turbidez após 1 hora - coagulante inorgânico [A] e coagulante orgânico [B].

Dece gom de		Turbidez após 1 hora			
Floculante [G/T]	Dosagem de Coagulante [G/T]	Plano experimental 1 [NTU]	Plano experimental 2 [NTU]	Diferença [NTU]	
0	0	1000	1000	0	
10	10	1000	900	100	
10	65	1000	559	441	
10	120	942	600	342	
45	10	935	890	135	
45	65	950	148	802	
45	120	838	132	706	
80	10	913	600	313	
80	65	825	242	583	
80	120	832	152	680	

Tabela 4. Comparação dos resultados de turbidez para os dois planejamentos realizados.

A variável turbidez, diferentemente, é impactada pela dosagem e escolha do coagulante e comparando os resultados obtidos entre as diferentes composições de coagulante foi possível perceber que o coagulante inorgânico não tem efeito sobre essa polpa de lama, uma vez que a turbidez permanece praticamente inalterada em todos os ensaios. Ou seja, este reagente não foi eficiente para agir na carga de superfície das partículas finas e sem esse contato não foi possível reduzir a camada elétrica das partículas, impossibilitando sua aproximação. Já o outro

coagulante orgânico teve resultado, interagindo com as partículas de lama, formando uma mancha eletronicamente diferente sobre elas e aproximando-as.

## CONCLUSÃO

A partir dos estudos de duas composições diferentes de coagulantes, conclui-se que o coagulante inorgânico não tem efeito sobre a lama dessa amostra nas dosagens testadas, mantendo a turbidez próxima de 1000NTU assim como no teste branco, ou seja, muitas partículas ainda presentes no overflow. Esse resultado impossibilita recirculação do overflow ou retorno ao meio ambiente o que levaria este a ser, possivelmente, disposto em barragens e dificultando a possibilidade de disposição à seco.

Os ensaios realizados com o coagulante orgânico mostraram a eficiência deste nas dosagens testadas. O ponto central de 65g/t de coagulante e 45g/t de floculante apresentam um resultado interessante, uma vez que quanto menor a dosagem, menor o gasto com reagentes. Na dosagem de 65g/t foi possível atingir uma turbidez de 148NTU que possibilita uma possível recirculação, mesmo ainda não permitindo disposição em recursos hídricos, uma vez que a norma pede que a turbidez esteja abaixo de 100NTU.

O floculante utilizado é eficiente, agindo na velocidade de sedimentação desde as menores dosagens, tendo um ganho em relação ao teste branco. A definição da dosagem ideal deste reagente vai depender do tamanho do espessador com o qual a planta trabalha.

Conclui-se que com auxílio de reagentes, mesmo os finos, que são de difícil sedimentação, podem ser viabilizados para disposição à seco, tendo um rejeito com baixa umidade depositado no fundo e uma água com turbidez que permite sua recirculação no processo.

## REFERÊNCIAS

- J. S. Alexandrino. "Correlação entre estado de dispersão, propriedades eletrocinéticas e flotabilidade de hematita". Tese de Doutorado. Universidade Federal de Ouro Preto. 126p. 2013.
- A.C Araujo & R. Galery. "Técnicas para analisar dispersão/agregação". In: Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia. Rio de Janeiro. v.1, p.234-248, 1987.
- M. Martins, L. Leal Filho, P.R. Leite & J.R. Lima. "Influência do Estado de Agregação da Polpa na Flotação de Quartzo, Apatita e Calcita". Rem: Rev. Esc. Minas [online]. v.59, n.1, pp. 55-60, 2006.

# ESTUDIOS PRELIMINARES DE CARACTERIZACIÓN FÍSICA Y QUÍMICA DE RELAVES DE MINA LOS CÓNDORES (PROVINCIA DE SAN LUIS) PRELIMINARY STUDIES OF PHYSIC AND CHEMISTRY CHARACTERIZATION OF MINE TAILING FROM LOS CÓNDORES MINE (PROVINCE OF SAN LUIS)

Escudero Acuña, A.D.<sup>1</sup>; Roquet, B.<sup>2</sup>; Perino, E.<sup>3</sup>; González, J.<sup>4</sup>; Marchevsky, N.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Minería, Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas y Naturales, Universidad Nacional de San Luis. Chacabuco 917, CP. 5700, San Luis, Argentina.

<sup>2</sup>Departamento de Geología, Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas y Naturales,

Universidad Nacional de San Luis. Ejercito de los Andes 950, CP. 5700, San Luis, Argentina.

<sup>3</sup>Instituto de Química San Luis, INQUISAL (CONICET-UNSL), Área de Química Analítica,

FQByF, Universidad Nacional de San Luis, Chacabuco 917, CP. 5700, San Luis, Argentina.

<sup>4</sup>Instituto de Investigaciones en Tecnología Química, INTEQUI (CONICET-UNSL),

Almirante Brown 1455, CP. 5700, San Luis, Argentina.

nmarchevsky@gmail.com; nmarchevsky@unsl.edu.ar

## RESUMEN

Los Cóndores es una antigua mina de tungsteno que fue descubierta en el año 1897 y a partir de allí explotada de manera intermitente en diferentes períodos para el beneficio de minerales de tungsteno, cobre y bismuto. En la actualidad persisten relaves abandonados dispuestos sin ningún tipo de resguardo en inmediaciones del Río Las Cañas; constituyendo un foco potencial de contaminación ambiental.

Este trabajo tiene como finalidad realizar la caracterización física y química de muestras superficiales tomadas en cuatro de estos relaves. Las muestras fueron homogenizadas, cuarteadas y luego analizadas mediante el empleo de las siguientes técnicas: Fluorescencia de Rayos X (FRX), Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido con Detector de Energía Dispersiva (MEB-EDX); asimismo se realizaron curvas de distribución granulométrica y se caracterizaron las diferentes fases minerales.

Los resultados preliminares destacan la presencia de concentraciones superiores a 3000 ppm de Cu, 1640 ppm de Zn, 1495 ppm de W y más de 5% de Fe en algunas de las muestras analizadas, también la identificación de minerales metálicos entre los que se distinguen pirita, calcopirita, bornita, wolframita y óxidos de cobre, además de cuarzo, micas y feldespatos (dentro de las fases no metálicas). Este trabajo pretende contribuir en el conocimiento de las características que presentan los relaves abandonados de Mina Los Cóndores a fin de vislumbrar si los mismos podrían ser considerados fuentes potenciales para la recuperación de metales; o bien, establecer si éstos son potencialmente peligrosos de generar contaminación ambiental.

Palabras clave: relaves, caracterización, mina abandonada, mena secundaria, contaminación ambiental

## ABSTRACT

Los Cóndores is an old tungsten mine that was discovered in 1897 and from there it was exploited intermittently at different distances for the benefit of tungsten, copper and bismuth
minerals. At present, abandoned tailings persist located without any type of shelter in the vicinity of the Las Cañas River; constituting a potential focus of environmental contamination. This work has the physical and chemical characterization of surface samples taken in four of these tailings. The samples were homogenized, quartered and then analyzed using the following techniques: X-Ray Fluorescence (FRX), X-Ray Diffraction, Scanning Electron Microscopy with Dispersive Energy Detector (SEM-EDX); likewise, the granulometric distribution curves are characterized and the different mineral phases are characterized.

Preliminary results include the presence of antibodies higher than 3000 ppm Cu, 1640 ppm Zn, 1495 ppm W and more than 5% Fe in some of the samples analyzed, also the identification of metallic minerals among which pyrite is distinguished, chalcopyrite, bornite, wolframite and copper oxides, in addition to quartz, micas and feldspars (within the non-metallic phases). This work aims to contribute to the knowledge of the characteristics that the abandoned stories of the Los Cóndores Mine present in order to glimpse if they could be affected by potential sources for the recovery of metals; or, to establish if they have potentially dangerous problems of generating environmental contamination.

Keywords: tailings, characterization, abandoned mine, secondary ore, environmental pollution

#### INTRODUCCIÓN

En nuestro país existen antiguos establecimientos mineros que poseen desechos abandonados, los cuales fueron generados como consecuencia de labores extractivas y el procesamiento de los minerales. Más allá del impacto visual negativo que puede ocasionar la acumulación de materiales de desechos, existen riesgos mayores, como la contaminación ambiental causada por drenajes ácidos [1].

Los desechos mineros están conformados por rocas y/o minerales que se encuentran expuestos a condiciones ambientales (agua y oxígeno). Sin embargo, dependiendo de los minerales presentes y de sus cantidades, estos desechos podrían constituir una mena secundaria, ya que frecuentemente permiten minimizar los gastos de extracción del mineral, respecto a los que demanda la recuperación de minerales desde las menas primarias [2].

Para vislumbrar los riesgos ambientales o la potencialidad económica que podría tener la recuperación de minerales desde estos pasivos; es necesario realizar en principio una caracterización del material. El presente trabajo tiene como objetivo realizar estudios preliminares de caracterización física y química de diferentes relaves pertenecientes a Mina Los Cóndores, Provincia de San Luis, Argentina.

El yacimiento perteneciente a esta mina fue descubierto en el año 1897 y constituye al día de hoy, el más importante de tungsteno hallado y beneficiado en la República Argentina. Desde su hallazgo fue explotado de manera intermitente en diferentes períodos para el beneficio de minerales de tungsteno, cobre y bismuto. En la actualidad, el lugar se encuentra abandonado; sin embargo, aún persisten las ruinas del antiguo campamento, como también importantes volúmenes de desechos, algunos dispuestos a orillas del Río Las Cañas.

#### PARTE EXPERIMENTAL

En el presente trabajo se analizaron cuatro muestras (M1, M2, M3 y M4) pertenecientes a distintos relaves de Mina Los Cóndores, cuyo punto de muestreo aproximado se señala en la figura 1. Las muestras fueron tomadas sobre la superficie de dichos acopios, a una profundidad no mayor a 50 cm. Cada muestra tuvo un peso cercano a los 2 kg de material. Las muestras fueron utilizadas en su estado natural, las mismas fueron cuarteadas para obtener muestras de respaldo como también fracciones homogéneas para realizar los diferentes análisis.



Figura 1. Imagen satelital de Mina Los Cóndores, se señalan los puntos de muestreo aproximados donde se tomaron las muestras M1, M2, M3 (dique de cola) y M4.

Las muestras fueron sometidas a análisis granulométrico; para ello se utilizaron tamices de la Serie ASTM de mallas comprendidas entre 3/8" y tamiz N° 325. El tamizado se realizó en seco haciendo uso de un equipo tipo Rotap. Las fracciones de mineral retenidas en cada tamiz fueron pesadas, esta información fue utilizada para construir las curvas de distribución de tamaño. Las muestras fueron caracterizadas por Fluorescencia de Rayos X (FRX). La preparación de

muestras jueron caracterizadas por l'horescenera de Rayos X (FRX). La preparation de muestras y patrones incluyó las etapas de secado, molienda y la realización de pastillas. El análisis cualitativo se realizó con un barrido entre  $20^{\circ}$  y  $120^{\circ}$  con paso angular de  $0,3^{\circ}$ . La determinación de los elementos químicos se hizo en un equipo Philips PW1400 con lámpara de cromo.

La identificación de fases cristalinas mayoritarias se realizó mediante Difracción de Rayos X (DRX). Las muestras fueron secadas, molidas hasta malla 200 y los polvos resultantes fueron montados sobre un portaobjeto vertical. Las determinaciones se realizaron en un equipo Marca Rigaku, modelo Ultima IV.

El reconocimiento macroscópico de minerales se realizó bajo lupa binocular KYOWA Tokyo. Las especies se identificaron usando las propiedades físicas de los minerales como hábito, exfoliación, fractura, color, brillo, transparencia, magnetismo y fluorescencia.

La composición química de algunas de las especies estudiadas fue determinada mediante Microscopía Electrónica de Barrido y microanálisis semi-cuantitativos con espectrómetros dispersivos en energías (MEB-EDX), utilizando un equipo LEO 1450 VP con espectrómetros EDS Génesis 200 y WDS INCA Wave 700 incorporados.

#### **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Las curvas de distribución granulométrica obtenidas para las diferentes muestras de relaves fueron visiblemente diferentes. Las muestras M1 y M2 contuvieron partículas en un rango de tamaño aproximado de 6500-0,075 mm, la muestra M3 (dique de colas) presentó un rango significativamente más estrecho (0,600-0,045 mm) y la muestra M4 presentó un rango de tamaño de 9500 mm-0,075 mm. Los P80 (tamaño de abertura por el cual pasa el 80% de la muestra) fueron próximos a 4750 mm, 6300 mm, 0,180 mm y 9500 mm para las muestras M1, M2, M3 y M4 correspondientemente.

La heterogeneidad del tamaño de partículas encontrado en las distintas muestras de relaves da cuenta de que los mismos debieron producirse a partir de diferentes procesos de concentración. Al indagar en la historia del establecimiento minero, se halla que la Compañía Minera Hansa

inició la explotación de estos recursos en el año 1897 (se desconoce los procesos de concentración que empleaban). Hacia 1938, la empresa SOMINAR adquiere este establecimiento y monta una nueva planta de concentración que incorporó procesos de flotación y gravitacionales [3]. Los procesos de flotación requieren un tamaño de partícula ideal entre 50 y 300 µm mientras que los métodos gravitacionales utilizan tamaños de partículas significativamente más grandes, próximos a 1 mm para realizar la separación [4]. Las partículas de relaves que provienen de métodos de flotación tienen radios más pequeños comparativamente y presentan una gran superficie en relación a su volumen, lo cual hace que sean cinéticamente más propensos a procesos de oxidación [5]. Teniendo en cuenta esta clasificación, el relave correspondiente a la muestra M3 (dique de colas) podría derivar de procesos de flotación y contendría partículas más proclives a la oxidación. No obstante, este sitio de muestreo demostró tener el material más confinado (se encuentra almacenado en la parte baja de una quebrada con muros de contención) y compactado, esto último podría ayudar a disminuir la percolación de oxígeno y agua hacia el interior del acopio; y en consecuencia, la oxidación de los minerales.

Las demás muestras de relaves (M1, M2 y M4) mostraron un rango de tamaño muy amplio, en especial la M4. Estos relaves podrían haber sido generados por un proceso de concentración gravitacional.

Si bien todas las muestras contuvieron partículas finas (próximas a los 75  $\mu$ m), los relaves pertenecientes a las muestras M1 y M2 podrían ser potencialmente más peligrosos desde el punto de vista ambiental por encontrarse sobre el margen del Río Las Cañas y sin ningún tipo de estructura limitante. Las partículas finas presentan bajas velocidades de sedimentación por lo que pueden ser arrastradas por flujos de agua hacia zonas más bajas o inundables [6]. Asimismo, los relaves donde se tomaron las muestras M1 y M2 se destacaron por presentar una tonalidad amarilla, esto da cuenta del grado de oxidación que presentan estos minerales.

Desde el punto de vista mineralógico las observaciones realizadas bajo lupa binocular permitieron definir tres grupos de minerales: primarios (pertenecientes a la mineralización original del depósito), secundarios (generados por procesos posteriores a la intervención minera) y de ganga (correspondientes a especies no importantes económicamente).

Los minerales primarios corresponden a especies como wolframita, scheelita, pirita, calcopirita, bornita y covellita. Las mismas fueron determinadas mediante sus propiedades físicas diagnósticas y en algunos casos reconocidas mediante análisis por EDS (ver figura 2). La presencia de wolframita fue advertida en todos los relaves estudiados, mientras que la presencia de scheellita sólo se reconoció en la muestra M4. En todas las muestras analizadas se encontró la presencia de sulfuros representada por pirita y calcopirita; mientras que bornita y covellita fueron definidas sólo en el relave M3.

El reconocimiento de pirita en todas las muestras de relaves demuestra el potencial riesgo ambiental que suponen estos materiales de desechos. La pirita al ser expuesta a condiciones atmosféricas (meteorización) se oxida, formando drenajes ácidos de mina (DAM). Los DAM se caracterizan por presentar bajos valores de pH, estas aguas ácidas al entrar en contacto con ciertos sulfuros disuelven y movilizan los metales contenidos, los cuales pueden causar severos problemas de contaminación ambiental [7]. Los relaves que se encuentran a orillas del Rio Las Cañas (muestras M1 y M2) podrían ser especialmente propicios para la movilización de metales aguas abajo.

En relación a los minerales secundarios se hallaron óxidos de Cu y Fe y jarosita, esta última especie fue identificada mediante análisis de DRX. La jarosita es un precipitado típico de los desechos mineros ricos en sulfuros con un grado avanzado de oxidación [8]; su presencia evidencia la oxidación de Fe(II) a Fe(III), aumentando significativamente la acidez (pH 1.5 - 3) en el fluido de poro y la oxidación de sulfuros primarios. En definitiva, este mineral es

indicador de un grado avanzado de los procesos de oxidación y en consecuencia de generación de drenaje ácido de minas [9].



Figura 2. Minerales hallados en muestras de relaves de Mina Los Cóndores: (A) cristal de wolframita donde es posible identificar las líneas de clivaje; (B) cristal de pirita.

Los minerales de ganga presentes están representados por cuarzo, muscovita, biotita, clorita, yeso y feldespatos. Estos minerales fueron identificados principalmente por observación bajo lupa binocular, aunque algunas faces también se pudieron identificar mediante DRX.

La concentración promedio (sobre 4 muestras) obtenida por FRX para los diferentes elementos fue: Fe (4,52 %), K (2,71%), Ca (0,55%), Ti (0,29%), Cu (1594 ppm), Ni (12 ppm), Pb (24 ppm), Rb (146 ppm), S (4671 ppm), W (758 ppm) y Zn (744 ppm). Al efectuar un análisis comparativo de estos valores con los publicados por Kossoff, quien reporta la caracterización química de 10 relaves de diferentes partes del mundo, se observa que los pertenecientes a Mina Los Cóndores, presentan un contenido de W superior en más de 10 veces a la publicada, la concentración de Ti también es mayor en muestras de Los Cóndores y el promedio de Cu obtenido es más alto que nueve de los 10 relaves reportados [10]. Asimismo las concentraciones de S y Fe encontradas son significativamente más bajas que las mencionadas en dicho trabajo. Las concentraciones de W, Ti y Cu podrían resultar de interés para el beneficio económico de los minerales; para ello sería necesario un estudio de evaluación que permita determinar con mayor grado de certeza los contenidos metálicos presentes, las toneladas de relaves, el precio de mercado de los minerales beneficiados, entre otros factores. Las bajas concentraciones de Fe y S podrían deberse a la presencia de drenajes ácidos de mina, los cuales pudieron causar la solubilización de los sulfuros metálicos y posteriormente la precipitación de minerales secundarios de hierro como la jarosita.

#### CONCLUSIONES

Las conclusiones más relevantes del presente trabajo se enlistan a continuación:

- Las curvas de distribución granulométrica de las muestras de relaves pertenecientes a Mina Los Cóndores presentaron amplios rangos de tamaño. La muestra M3 (dique de colas) tuvo el rango más estrecho de tamaño y significativamente el menor tamaño máximo de partícula.
- Los relaves que se encuentran a orillas del Río Las Cañas (muestras M1 y M2) suponen riesgos de contaminación ambiental debido al hallazgo de pirita expuesta a condiciones de meteorización, partículas finas propensas a oxidación y la ubicación de los mismos podría favorecer la migración de partículas y iones metálicos aguas abajo.

- El análisis mineralógico permitió reconocer tres grupos de minerales: primarios, donde se destaca la presencia de wolframita, scheelita, pirita, calcopirita, bornita y covellita; secundarios, entre los que se encuentran óxidos de hierro y cobre y jarosita; y los de ganga, entre ellos se destacan cuarzo, muscovita, biotita, clorita, yeso y feldespatos.
- El hallazgo de jarosita da cuenta del grado avanzado de oxidación de los minerales y en consecuencia de la generación de drenaje ácido.
- Los análisis químicos mostraron concentraciones interesantes de W, Cu y Ti en relación a las que han sido reportadas para otros relaves de diferentes partes del mundo. El posible beneficio de minerales de interés económico demandará estudios exhaustivos sobre leyes, tonelajes, condiciones de mercado, costo de re-procesamiento, entre otros factores.
- Las bajas concentraciones de Fe y S, en comparación a las publicadas para otros relaves, podrían estar asociadas a la presencia de aguas ácidas de mina, las cuales podrían haber causado la solubilización de sulfuros y posiblemente la precipitación de minerales secundarios de hierro.

#### REFERENCIAS

- A. Kirschbaum, J. Murray, M. Arnosio, R. Tonda & L. Cacciabue. "Pasivos ambientales mineros en el noroeste de Argentina: aspectos mineralógicos, geoquímicos y consecuencias ambientales". Revista mexicana de ciencias geológicas, 29 (1), 248-264, 2012.
- 2. C. Falagán, B.M. Grail & D.B. Johnson. "New approaches for extracting and recovering metals from mine tailings". Minerals Engineering, 106, 71-78, 2017.
- 3. E.O.L. Lavandaio & E. Catalano. "Historia de la minería argentina" Tomo II. ISSN 0328-2325, 428 pag, 2004.
- 4. A.J. Smolders, R.A. Lock, G. Van der Velde, R.I. Medina Hoyos & J.G. Roelofs. "Effects of mining activities on heavy metal concentrations in water, sediment, and macroinvertebrates indifferent reaches of the Pilcomayo River, South America". Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 44 (3), 0314-0323, 2003.
- 5. D. Kossoff, K.A. Hudson-Edwards, W.E. Dubbin & M. Alfredsson. "Major and trace metalmobility during weathering of mine tailings: implications for floodplain soils". Applied Geochemistry 27 (3), 562-576, 2012.
- 6. P.W. Atkins & P.W. Atkins. "Concepts in Physical Chemistry". ISBN 0198559291, 9780198559290, 387 pag, 1995.
- 7. D.K. Nordstrom, D.W. Blowes & C.J. Ptacek. "Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage: an update". Applied Geochemistry, 57, 3-16, 2015.
- 8. D.K. Nordstrom and C.N. Alpers. "Geochemistry of Acid Mine Waters", in G.S. Plumlee, and M.J. Logsdon (eds.). The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits: Part A. Processes, Methods, and Health Issues: Littleton, CO, Society of Economic Geologists, Reviews in Economic Geology, 6 (A), 133-160. 1999.
- 9. B. Dold and L. Fontboté. "Element cycling and secondary mineralogy in porphyry cooper tailings as a function of climate, primary mineralogy, and mineral processing". Journal of Geochemical Exploration, 74 (1-3), 3-55, 2001.
- 10. 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.

# CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES ANTIMICROBIANAS DE NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS Cu-Ni PARA USO EN SANEAMIENTO DE EFLUENTES CHARACTERIZATION OF ANTIMICROBIAL PROPERTIES OF BIMETALLIC NANOPARTICLES Cu-Ni FOR USE IN EFFLUENT SANITATION

Fernandez, C. de los A.<sup>1</sup>; Illanez Y.<sup>1</sup>; Yanke, J.<sup>2</sup>; Comelli, N.<sup>3</sup>; Esquivel, M. R.<sup>4,5</sup>; Cangiano, M. de los A.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Facultad de Ingeniería y Ciencias Agropecuarias (FICA), Universidad Nacional de San Luis (UNSL), Ruta 55 Ext. Norte, Villa Mercedes, San Luis, 5730, Argentina.

<sup>2</sup> Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), Ruta Nº 55 Ext. Norte, Villa Mercedes, S. L. 5730, Argentina.

<sup>3</sup>Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI)-CONICET. FICA-UNSL, Ruta 55 Ext. Norte, Villa Mercedes, San Luis, 5730, Argentina.

<sup>4</sup>Centro Atómico Bariloche (CNEA - CONICET), Avenida Bustillo km 9,5, Bariloche, Rio Negro, 8400, Argentina.

<sup>5</sup>UNCo-Bariloche, Quintral 1250, Bariloche, Rio Negro, 8400, Argentina. mcangiano@unsl.edu.ar

#### RESUMEN

Los materiales bimetálicos han despertado interés por sus propiedades únicas en relación con los sólidos monometálicos. La nanoaleación CuxNi1-x ha sido ampliamente estudiada y recientemente se han estudiado novedosas aplicaciones en el campo de la salud y el medio ambiente. Se ha demostrado que diferentes nanoparticulas (NPs) tienen actividad antimicrobiana y por lo tanto podrían utilizarse contra diferentes patógenos como tratamientos alternativos a los antibióticos. Las NPs también varían en las técnicas de síntesis. En este trabajo se comparan las propiedades antimicrobianas de aleaciones obtenidas por dos métodos: 1) método del citrato-gel, se sintetizaron cuatro NPs (B1-300, B3-300, B3-400 y B1-500). 2) fundición de metales, se estudió una aleación comercial no nanométrica (Monel). La determinación de las propiedades estructurales y microestructurales fue realizada por difracción de rayos X. La caracterización antes y después de los ensayos de la morfología fue realizada por microscopía electrónica de barrido y el estudio de la distribución elemental por mapeos de composición. El ensayo se evaluó in vitro por el método de difusión en agar. Todas las NPs evaluadas mostraron actividad antibacteriana contra la cepa de Escherichia coli estudiada; sin embargo, la aleación comercial no presentó actividad antimicrobiana contra el patógeno. Podemos concluir que las NPs obtenidas mediante el método citrato gel podrían utilizarse en el desarrollo de materiales con capacidad antimicrobiana frente a E. coli. En el futuro, estas aplicaciones podrían ser utilizadas en el control y tratamiento de los efluentes presentes en las tuberías auxiliares de las plantas de tratamiento de minerales.

Palabras Clave: Nanoaleaciones, Cu-Ni, Efluentes, Antimicrobianos.

#### ABSTRACT

Bimetallic materials have awakened interest due to they have unique properties relative to monometallic solids. Many properties of  $Cu_xNi_{1-x}$  nanoalloy are known, but in recent times,

novel applications in the field of health and the environment have been studied. Different nanoparticles (NPs) have been shown to have antimicrobial activity and, therefore, could be used against different pathogens in the design of different alternative treatments to antibiotics. NPs also vary in synthesis techniques. In this work, the antimicrobial properties of alloys obtained by two methods are compared: 1) citrate-gel method, four nanoalloys were synthesized (B1-300, B3-300, B3-400 and B1-500). 2) metal casting, a commercial non-nanometric alloy (Monel) was studied. The determination of the structural and microstructural properties was realized by X-ray diffraction. The characterization of the morphology was carried out by scanning electron microscopy and the study of the elemental distribution by compositional mapping. The antimicrobial capacity of the mentioned NPs was compared with the same nonnanometric material. The assay was evaluated in vitro by the agar diffusion method. All the evaluated NPs showed antibacterial activity against Escherichia coli strain studied; however, the commercial alloy didn't present antimicrobial activity against the pathogen. We can conclude that the NPs obtained by the citrate-gel method could be used in the development of materials with antimicrobial capacity against E. coli. In the future, these applications could be used in the effluent control and treatment present in the auxiliary pipes of mineral treatment plants.

Keywords: Nanoalloys, Cu-Ni, Effluents, Antimicrobials.

#### INTRODUCCIÓN

Los materiales bimetálicos han despertado interés en los últimos tiempos ya que presentan propiedades únicas en relación a sólidos monometálicos. De la nanoaleación Cu<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub> se destaca su resistencia a medios ácidos, alcalinos y a agentes reductores y oxidantes. Los usos potenciales se prevén dentro del campo de la electrónica y química, catálisis y están llamadas a jugar un papel importante en cañerías auxiliares de plantas de tratamiento de minerales. En los últimos años se ha invertido tiempo y dinero en la investigación centrada en técnicas correctoras y preventivas para el saneamiento de agua que proviene de la industria minera [1]. Debe considerarse que además de la presencia de metales, en el agua pueden crecer microorganismos portadores de factores de virulencia, capaces de provocar numerosas enfermedades infecciosas, entre ellos las provocadas por bacterias. Escherichia coli spp. es una especie a la que pueden pertenecer cepas patógenas. En línea con satisfacer la búsqueda de nuevos y mejores tratamientos para subsanar cualquier proceso de contaminación del agua relacionado con actividad minera, nuevos nanomateriales podrían utilizarse en sistemas de saneamiento para disminuir las cargas microbianas, anexados a otros sistemas de tratamiento de efluentes. En este trabajo se describen los resultados obtenidos en los ensavos de la evaluación de la capacidad antimicrobiana de las nanoaleaciones obtenidas por el método del citrato-gel en comparación con los resultados observados en una aleación comercial no

#### PARTE EXPERIMENTAL

nanométrica.

#### Síntesis de las aleaciones 1) Método del citrato-gel

Las nanoaleaciones Ni-Cu fueron sintetizadas por el método de citrato-gel [2]. Se preparó una solución conteniendo los iones cobre ( $Cu^{2+}$ ) y níquel ( $Ni^{2+}$ ) con una relación molar 1:1 a partir de sus correspondientes nitratos. A diferentes alícuotas de esta solución se le adicionaron soluciones acuosas de ácido cítrico de modo de obtener las siguientes relaciones molares C/Me: 0,73 y 1,5, donde C es definido como los moles de ácido cítrico y Me como la suma de los

moles de Cu<sup>2+</sup> y Ni<sup>2+</sup>. El solvente se eliminó, posteriormente, a 60 °C en condiciones de vacío, para lograr un gel viscoso. La deshidratación de la muestra se completó en una estufa de vacío, con un calentamiento gradual hasta alcanzar 100 °C, obteniéndose los precursores B1 y B3 respectivamente. Posteriormente se llevó a cabo la descomposición, calcinación a diferentes temperaturas y reducción de las muestras (Tabla 1).

Muestras	C/Me	Temperatura de Calcinación	Muestras	C/Me	Temperatura de Calcinación
B1-300	1	300°C	B3-400	1.5	400°C
B3-300	1.5	300°C	B1-500	1	500°C

Tabla 1. Identificación de las muestras obtenidas.

Luego de la síntesis las muestras fueron compactadas en forma de prisma circular en moldes de PLA obtenidos por impresión 3-D. Los polvos compactados fueron tratados a 700 °C en Noxal (Ar/H<sub>2</sub>) por 12 h.

#### 2) Fundición de metales

Para este estudio se usó una aleación comercial fabricada por el método de fundición de metales. Las temperaturas que generalmente se emplean en la síntesis son entre los puntos de fusión del cubre (1085°C) y del níquel (1455°C) [3]. Identificación de la muestra estudiada: Monel.

#### Caracterización

La caracterización de los sólidos se realizó usando difracción de rayos X (XRD, PAN´alytical Empyrean operado a 40 kV y 30 mA), microscopía electrónica de Barrido (SEM; FEI INSPECT S50, operado en el rango de 2,5 a 30 kV), espectroscopía dispersiva en energía (EDS, EDAX OCTANE PRO) con los cuales se realizaron mapeos composicionales. También se utilizó un difractómetro Rigaku D-Max IIIC, operado a 30 kV, 20 mA, empleando radiación Cu-K $\alpha$  ( $\lambda$  = 0,15418 nm, con filtro de Ni), un miscroscopio electrónico de barrido LEO 1450VP, provisto de un espectrómetro dispersivo de energía (EDS) EDAX Genesis 2000.

#### Actividad antimicrobiana

La capacidad antimicrobiana de los discos a base de las muestras (B1300, B1500, B3400, B3300 y Monel), fue ensayada in vitro, mediante el método difusión en agar. El ensayo fue realizado de acuerdo a la Figura 1 frente a una cepa referencia de *E. coli* genérica ATCC 8789. Después de la incubación, la falta de crecimiento alrededor del disco fue utilizada como parámetro para determinar la actividad antimicrobiana. Las zonas de inhibición fueron medidas (mm) para comparar los resultados. Los ensayos fueron repetidos 4 veces (replicas).



Figura 1. Valoración de la cepa microbiana y posterior ensayo de inhibición.

#### **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

#### Caracterización de las Aleaciones

En la Figura 2, se presentan los difractogramas correspondientes de las aleaciones B1-300, B1-500, B3-300, B3-400, Monel y de las fichas correspondientes a Cu y Ni. En la Figura 2a se observa que todos los difractogramas de las aleaciones se observan tres picos, cada uno de ellos en una posición intermedia entre la de los picos correspondientes a cada metal puro, debido a la formación de la solución sólida Cu-Ni.

a)



Figura 2. Difractogramas correspondientes a las aleaciones: a) B1-300, B1-500, B3-300, B3-400; b) Monel.

En la Figura 2b, también se observan tres picos, cada uno de ellos en una posición intermedia entre la de los picos correspondientes a cada metal puro, debido a la formación de la solución sólida Cu-Ni.

Muestra	20	hkl	<b>D</b> (Å) ± 10	S(%)±0.05
	43.85	111	145	0.09
<b>P1 300</b>	51.08	200	95	0.28
B1-300	75.27	220	80	0.20
	91.47	222	80	0.19
	43.82	111	130	0.18
B1-500	51.06	200	90	0.26
<b>D1-300</b>	75.21	220	80	0.21
	91.42	222	80	0.30
	43.75	111	170	0.14
<b>B3</b> 400	50.99	200	115	0.22
<b>D</b> 3-400	75.15	220	100	0.14
	91.36	222	90	0.19
	43.73	111	155	0.11
B3_300	50.97	200	100	0.29
<b>D</b> 3-300	75.14	220	100	0.22
	91.35	222	70	0.12
	44.36	111	500	0.10
Monol	51.64	200	450	0.10
IVIUIICI	75.76	220	450	0.10
	92.02	222	400	0.10

Tabla 2. Propiedades microestructurales de las muestras.

La Tabla 2 corresponde a las propiedades microestructurales de las muestras. A partir de los parámetros microestructurales  $(D ext{ y } s)$  obtenidos de los difractogramas, es posible deducir que las estructuras obtenidas por vía húmeda conducen a la obtención de muestras con bajo

desarrollo cristalino, característico de tratamientos térmicos de baja temperatura y/o tiempos cortos. De la misma Tabla, se deduce que la aleación Monel presenta un mayor desarrollo cristalino.

En la Figura 3 se observa la morfología superficial de la aleación B3-300. Nótese que está compuesta por granos de forma circular de tamaño de 0.5 µm. La superficie está compuesta por terrazas. El mapeo composicional muestra los dos componentes Ni (azul,54% m/m) y Cu (amarillo, 46% m/m). La Figura 4 muestra un mosaico de técnicas SEM asociada a la pastilla B3-300. La micrografía 4a muestra los efectos superficiales de la acción bacteriana. Los granos redondos de la superficie original y las terrazas no se observan a la misma magnificación entre ambas imágenes a de las Figuras 3 y 4. La micrografía 4b muestra el contraste atómico superficial. Nótese la zona brillante blanca a la derecha. El mapeo composicional en 4c muestra la distribución de Ni (azul, 48% m/m) Cu (rojo, 42% m/m), O (amarillo, 5% m/m) y C (verde, 5% m/m). La presencia de C puede ser debida a restos de material orgánico, el O podría ser debido a los procesos de óxido-reducción de la aleación. Nótese la diferencia en composición entre la aleación de la Figura 3 y de la Figura 4.



Figura 3. Mosaico SEM y técnicas asociadas a pastilla B3-300 original. a) Micrografía SEM en modo emisivo. b) Mapeo composicional por EDS. c) Micrografías SEM correspondientes a la aleación Monel



Figura 4. Mosaico SEM y técnicas asociadas a pastilla B3-300. a) Micrografía SEM en modo emisivo. b) Micrografía SEM en modo reflectivo. c) Mapeo composicional por EDS.

Las micrografías de la aleación comercial Monel se presentan en las Figuras 3c. En las Figuras se aprecia que el producto obtenido posee una superficie lisa, con poros en la superficie de las partículas. En el análisis de EDS correspondientes a la aleación Monel los elementos presentes en la muestra Monel son Ni y Cu en mayor proporción, una pequeña cantidad de O y Fe. En ella se detecta Al, Si, S, Cl, Ca y Mn en menor porcentaje. Esta muestra, preparada en forma comercial, es la que presenta mayor heterogeneidad en la composición.

#### Actividad antimicrobiana

En la Figura 5 se presentan los ensayos de capacidad antimicrobiana, los resultados muestran que todas las nanoaleaciones obtenidas mediante el método citrato gel presentan halo de inhibición para la cepa evaluada al igual que los controles positivos; sin embargo, cuando se evaluó la aleación comercial se observó que el microorganismo ensayado crece sobre el disco demostrando la ausencia de la actividad antimicrobiana frente al patógeno. Los promedios de las inhibiciones medidas en mm se expresa en la Tabla 3. Está bastante estudiado que las nanopartículas con una mayor relación superficie/volumen proporciona medios más eficientes para la actividad antibacteriana. Está postulado como mecanismo de acción, la penetración de

nanopartículas en los poros de escala nanométrica presente en las membranas celulares de la bacteria, que luego entrar en componentes degradados del citoplasma que eventualmente causan la muerte [4].



Figura 5. Ensayos de capacidad antimicrobiana de las aleaciones, Cu y Ni.

5				
Discos	Promedio del halo de inhibición (mm)	Varianza		
Cu	2,00	0,46		
Ni	1,50	0,36		
B1-300	1,20	0,29		
<b>B3-300</b>	1,1	0,39		
<b>B3-400</b>	1,00	0,16		
B1-500	1,1	0,74		
Monel	Sin actividad antimicrobiana			

Tabla 3. Ensayos de capacidad antimicrobiana de las aleaciones, Cu y N
--

#### CONCLUSIONES

En este estudio se muestra la capacidad antimicrobiana de superficies a base de nanopartículas CuNi obtenidas mediante el método citrato gel en comparación a una aleación comercial. Se observó que dicha propiedad no es uniforme en las aleaciones estudiadas. Por otro lado, en este estudio no se observó actividad en la aleación comercial. La capacidad antimicrobiana de las nanopartículas CuNi obtenidas mediante el método citrato, es potencialmente atractiva para el diseño de una variedad de aplicaciones, podrían ser utilizadas por ejemplo en el control y tratamiento de los efluentes presentes en las tuberías auxiliares de las plantas de tratamiento de minerales de modo de contribuir al saneamiento de aguas.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la UNSL-INTEQUI, a UNComa y al CONICET por el soporte financiero brindado. Se agradece al servicio de Microscopía y Difracción de Rayos X del Depto. Caracterización de Materiales (CAB-CNEA).

#### REFERENCIAS

- 1. J.D. Gu. "Mining, pollution and site remediation". International Biodeterioration & Biodegradation, 128, 1-2, 2018.
- 2. M. A. Cangiano, M.W. Ojeda and M. C. Ruiz. "Effect of pH value and calcination temperature on synthesis and characteristics of Cu-Ni nano-alloys" Trans. Nonferrous Met. Soc. Ch., 25, 3664-3677, 2015.
- 3. Y. K. Kim. "Effect of post-heat treatment on the thermophysical and compressive mechanical properties of Cu-Ni-Sn alloy manufactured by selective laser melting". Materials Characterization, 162, 110194, 2020.
- 4. S. Jadhav, S. Gaikwad, M. Nimse and A. Rajbhoj. "Copper Oxide Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Their Antibacterial Activity". Journal of Cluster Science, 22(2), 121–129, 2011.

### ADSORCIÓN COMPARATIVA DE PLOMO ENTRE BIOMASA DE ORIGEN FÚNGICO, BENTONITA Y CARBÓN ACTIVADO COMPARATIVE ADSORPTION OF LEAD BETWEEN ACTIVATED BIOMASS OF FUNGAL ORIGIN, BENTONITE AND CARBON

Hidalgo, N.<sup>1</sup>; Bustos, D.<sup>2</sup>; Mamaní, A.<sup>3,4</sup>; Senese, A.<sup>1</sup>; Gutiérrez, L.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones Mineras, FI, UNSJ, Av. Libertador 1109 (O), 5400, Argentina. <sup>2</sup>Instituto de Ciencias Básicas, Facultad de Filosofía, Av. Libertador 1109 (O), 5400, Argentina. <sup>3</sup>Instituto de Investigaciones FL UNSL Arg. Libertador 1100 (O), 5400, Argentina.

<sup>3</sup>Instituto de Ingeniería Química, FI, UNSJ. Av. Libertador 1109 (O), 5400, Argentina. <sup>4</sup>Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) Godoy Cruz 2290 (C1425FQB), Argentina hidelas @unai.adu.or

nhid algo @unsj.edu.ar

#### RESUMEN

La contaminación por metales pesados es seguramente uno de los problemas ambientales más serios. La utilización del proceso de adsorción ha crecido rápidamente en los últimos años y en forma permanente se sintetizan nuevos materiales adsorbentes. En las últimas décadas el uso de materiales biológicos (biomasas) ha abierto nuevas expectativas, donde el espectro actual incluye materiales de desecho agrícola, algas, bacterias y hongos. Generalmente, los adsorbentes utilizados suelen tener una alta porosidad y por tanto una elevada superficie específica. Es también importante que el adsorbente cuente con grupos funcionales cargados para fijar los iones disueltos. Las modificaciones químicas de estos sorbentes más usados en la industria son activación química y térmica. Por esto, el objetivo de este trabajo fue la activación de una biomasa de origen fúngico, bentonita y carbón previo a los ensayos de adsorción con Pb (II).

En una segunda etapa se realizaron ensayos de adsorción mediante un estudio combinado de pH, concentración de biomasa, concentración metálica y tiempo, mediante el desarrollo de un *Diseño Central Compuesto Rotable* (DCCR). Además, se modeló una superficie cuadrática y se encontró la mejor combinación de factores para maximizar respuestas. Estos ensayos consistieron en poner en contacto los sorbentes activados con soluciones de nitrato de plomo, con el fin de evaluar la capacidad de adsorción. Además, se complementó con microscopía electrónica para determinar la presencia del metal. Se concluye que las capacidades de adsorción de plomo tanto para biomasa fúngica (*Talaromyces amestolkiae*), bentonita y carbón fueron q= 64,26 mg/g, q= 84,78 mg/g y q=98,48 mg/g respectivamente.

Palabras Clave: metales pesados, sorbentes, activación química, adsorción.

#### ABSTRACT

Contamination due to heavy metals is probably one of the most serious environmental problems. The use of the adsorption process has rapidly grown in the last few years, and new adsorbent materials are constantly synthesized. In recent decades, the use of biological materials (biomasses) has created new expectations, where the current spectrum includes agricultural waste materials, algae, bacteria and fungi. Generally, the adsorbents used have a high porosity and, therefore, a large specific surface area. It is also important that the adsorbent has charged functional groups to fix dissolved ions. The most widely used chemical modifications of these

sorbents in the industry are the chemical and the thermal activations. For this reason, the objective of this work was to activate biomass of fungal origin, bentonite and carbon before performing adsorption tests with Pb (II). In a second phase, adsorption tests were performed by means of a combined study of pH, biomass concentration, metallic concentration, and time, through the development of a rotatable central composite design (RCCD). In addition, a quadratic surface was modeled and the best combination of factors to maximize responses was found. These tests consisted on putting the activated sorbents in contact with lead nitrate solutions, so as to assess adsorption capacity. Moreover, the tests were supplemented with electronic microscopy to determine the presence of the metal. Our conclusion is that the lead adsorption capacities of fungal biomass (*Talaromyces amestolkiae*), bentonite and carbon were q=64, 26 mg/g, q=84, 78 mg/g, and q=98, 48 mg/g respectively.

Keywords: heavy metals, sorbents, chemical activation, adsorption.

#### INTRODUCCIÓN

La contaminación por metales pesados es seguramente uno de los problemas ambientales más serios. Industrias como la minería, la fundición de metales, la producción de combustible y energía a partir de petróleo, entre otras, producen residuos que contienen metales pesados y éstos terminan transfiriéndose debido a una mala disposición final [1].

La utilización del proceso de adsorción ha crecido rápidamente en los últimos años, en forma permanente se sintetizan nuevos materiales adsorbentes con propiedades especiales y aplicaciones específicas. Las activaciones de estos minerales mejoran algunas de sus propiedades para su uso como sorbentes. En la industria, la activación física y química son las más utilizadas.

Numerosos materiales biológicos han sido estudiados con el fin de evaluar su potencial para la adsorción de metales pesados. Entre estos materiales, la biomasa bacteriana, hongos y algas marinas, constituyen el conjunto más estudiados hasta el momento [2].

Algunas arcillas encuentran su principal campo de aplicación como adsorbentes. La capacidad de adsorción está directamente relacionada con las características texturales y la química superficial (grupos funcionales). Como carbón activado se designa a un amplio rango de materiales manufacturados basados en carbono que exhiben una estructura porosa muy desarrollada y una elevada área superficial interna.

Por esto, el objetivo de este trabajo fue cuantificar y comparar la capacidad de adsorción de Pb (II) entre una biomasa de origen fúngico, bentonita y carbón activado.

#### PARTE EXPERIMENTAL

#### A- Preparación de las muestras

La biomasa de origen fúngico utilizada denominada HA (*Talaromyces amestolkiae*), se aisló a partir de desecho minero (pila de lixiviación) de Mina Hualilan de la provincia de San Juan y sé identifico mediante técnicas de biología molecular. Para ello, en primer lugar, se inoculó la cepa en medio líquido (Sabouraud Glucosado caldo) en estufa de cultivo a una temperatura de 28°C hasta su máximo crecimiento desarrollado en un tiempo total de 15 días. Como el objetivo es generar una biomasa inerte, una vez que la cepa llegó a su máximo desarrollo, se esterilizó en autoclave durante unos 15 minutos. Después se secó en estufa a 80°C hasta peso constante. El carbón activado (Patroce Barnebey y Sutcliffe) usado fue provisto por Instituto de Química (UNSJ). La bentonita es de origen triásico proveniente de la provincia de San Juan (Grupo Barreal), con un área específica inicial de 106,49 m<sup>2</sup>/g.

#### B- Activación y medición de área específica.

La activación química tanto de la biomasa de origen fúngico y la bentonita se llevó a cabo por lixiviación con solución de  $H_2SO_4$  a concentraciones 5N a 80°C, durante 1 hora, bajo agitación continúa. La medición del área específica se realizó con el Equipo Quantasorb de Quantachrome Corp. Por otro lado, el material de carbón fue activado físicamente en dos etapas básicas de procesamiento, carbonización y activación a temperatura. La primera etapa (pirolisis), realizó a una temperatura de 880°C y la segunda etapa se puso en contacto el carbón restante de la etapa anterior, con un caudal de vapor de agua de 1,70 g/ (g h) (activación) [3].

# C- Estudio combinado de la influencia del pH, temperatura y concentración de biomasa en la capacidad de adsorción de plomo.

Los factores evaluados de la capacidad de adsorción de HA, bentonita y carbón fueron: pH, concentración de adsorbente (biomasa fúngica, bentonita o carbón), concentración metálica y tiempo en un diseño experimental central compuesto rotable (DCCR) con 4 puntos centrales, esto último permitió analizar la falta de ajuste. Los ensayos consistieron en poner en contacto la biomasa fúngica, la bentonita y el carbón activados, con soluciones de nitrato de plomo a distintas concentraciones, pH, concentración de adsorbente y tiempo. En total fueron 28 corridas del diseño experimental realizado con las muestras en estudio. A partir del estudio experimental se obtuvieron modelos cuadráticos para cada adsorbente, que relacionaron la capacidad de adsorción con los factores evaluados, además se pudo determinar las condiciones que maximizan la adsorción de plomo. En todos los casos se llevaron a cabo las validaciones experimentales de los modelos estadísticos. En la Tabla 1 se muestra el diseño experimental, los niveles empleados en las variables independientes (factores) y las variables respuesta (qe adsorbentes) tanto para la biomasa HA, bentonita y carbón activado. Se utilizó como software Statgraphics Centurión tanto para la generación del diseño y el análisis estadístico de datos.

Factores	Bajo	Alto
Tiempo (horas)	0,40	8
рН	4	5,80
Conc. de adsorbentes (g/l)	1	6,00
Conc. Metálica (ppm)	25	75
Respuestas	unidades	
qe adsorbentes	mg/g	

Tabla 1. Factores y niveles del diseño experimental.

Donde "qe" es capacidad de adsorción (mg/g) y se calcula como se muestra en la ecuación (1)

$$qe = \left(c_i - c_f\right) * \frac{v}{m} \tag{1}$$

Donde " $c_i$ " y " $c_f$ " son las concentraciones de la disolución metálica inicial y final, "V" es el volumen de la solución y "m" es la cantidad de adsorbente en gramos.

#### **D-** Microscopia electrónica

Se realizó utilizando micrografía electrónica de barrido SEM junto con rayos X dispersivos de energía (modelo EVO MA10W CarlZeiss original). La finalidad fue detectar la presencia del metal (Pb) antes y después de la adsorción.

#### **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

**B-** Las activaciones generaron áreas superficiales para la bentonita de 359 m<sup>2</sup>/g y para el carbón de 700 m<sup>2</sup>/g, Mientras que la biomasa presentó casi valor nulo de área, corroborando de esta manera que se trata de un sólido no poroso. Según la literatura este tipo de adsorbentes se enlazan a los adsorbatos por la funcionalidad de los grupos superficiales que poseen.

C-Se llevó a cabo el análisis de varianza (ANOVA) para los diseños experimentales de los adsorbentes en estudio. Para el caso de la adsorción de la biomasa fúngica, bentonita y carbón los coeficientes de correlación ( $\mathbb{R}^2$ ) fueron de 86,00; 88,44 y 86,93 respectivamente.

En este caso los factores e interacciones tienen un valor de probabilidad (p) menor que el nivel de significación  $\alpha$ =0,05, indicando que tienen influencia significativa sobre la variación de la capacidad de adsorción de plomo en los diferentes adsorbentes evaluados con un nivel de confianza del 95,0%. De la aplicación del diseño experimental se obtuvo un modelo de segundo orden que se muestra en la ecuación 2.

 $q = \beta 0 + \beta 1 \text{ pH} + \beta 2 \text{ Conc.ad} + \beta 3 \text{ Conc.Met.} + \beta 4 \text{ t} + \beta 11 \text{ pH} 2 + \beta 22 \text{ Conc ad.} 2 + \beta 33 \text{ Conc met.}^2 + \beta 44 \text{ t}^2 + \beta 12 \text{ pH Conc ad.} + \beta 13 \text{ pH concmet.} + \beta 14 \text{ pH t} + \beta 23 \text{ Concad.ConcMet} + \beta 24 \text{ Conc ad.t} + \beta 34 \text{ Conc.met.t}$ (2)

Donde q, es la capacidad de adsorción en el equilibrio (mg metal por g biomasa seca);  $\beta 0$  es el coeficiente de intercepción;  $\beta 1$ ,  $\beta 2$  y  $\beta 3$  son los términos lineales;  $\beta 11$ ,  $\beta 22$ ,  $\beta 33$  y  $\beta 44$  son los términos cuadráticos; y  $\beta 12$ ,  $\beta 13$ ,  $\beta 14$ ,  $\beta 24$ ,  $\beta 23$  y  $\beta 34$  son los términos de las interacciones (como ejemplo,  $\beta 12$ , es la interacción de tiempo y pH,  $\beta 13$  de tiempo y concentración de adsorbente). La bondad del ajuste del modelo fue determinada evaluando la falta de ajuste, el coeficiente de correlación (R<sup>2</sup>) y el valor de la prueba de Fisher (F-valor) obtenidos mediante el análisis de varianza (ANOVA). La significancia estadística del modelo y sus términos por separado fueron determinados para un nivel de significación del 5 % (p=0,05). Se obtuvieron modelos empíricos de cada adsorbente para el metal estudiado a los que sólo se introdujeron los términos estadísticamente significativos. A partir de estos modelos se encontraron los valores de los factores que hacen máxima la capacidad de adsorción de plomo (qe) para cada adsorbente y se muestran en la Tabla 2.

Adsorbentes	pН	Conc. Biomasa	Conc. Metálica	Tiempo	qe óptimo
Denominación	-	g/l	Ppm	horas	mg/g
HA	5,80	1,54	100	12	64,26
B-AC	5,80	1,00	100	12	84,78
С	5,80	1,00	100	12	98,48

Tabla 2. Valores óptimos de los factores para la máxima capacidad de adsorción de los<br/>adsorbentes empleados para plomo.

En los modelos se ha encontrado que el efecto de interacción entre la concentración de adsorbente y concentración metálica, tienen un efecto negativo a la variable respuesta, esto significa que, para un aumento de la concentración de adsorbente y mayor concentración de Pb, la capacidad de adsorción disminuye, como se puede apreciar en los gráficos de superficies de respuesta para HA, bentonita y carbón (Figura 1).



Figura 1. Gráficos de superficie de respuesta, a) HA, b) Bentonita y c) Carbón respectivamente.

A continuación, se muestra en Figura 2 las micrografías electrónicas de barrido el antes y después de la adsorción de plomo, evidenciando la presencia del metal después de la adsorción.



Figura 2. Micrografía de biomasa HA, Bentonita y Carbón. a), c) y e) antes de la adsorción; b), d) y f) después de la adsorción respectivamente.

Cabe resaltar que se validaron los modelos estadísticos, ensayando los valores óptimos que aparecen en la Tabla 2, luego se compararon los valores de qe experimentales con los predichos, mediante un "Test t de Student de muestras apareadas". Los valores de q experimental para HA, B-AC y C fueron 63,76; 72,41 y 76,99 mg/g respectivamente. Si bien se observa diferencia con los valores de q predichos (ver tabla 2), la hipótesis nula es igual a 0 para un p>0,05, lo que demuestra que no hay diferencias significativas, dando validez al modelo obtenido.

Autores tales como Kariuki *et. al.*, 2017, han trabajado con biomasa fúngica como adsorbente de Pb, a un pH de 5, con 300 ppm de concentración de metal por 40 minutos, alcanzando una capacidad de adsorción de 3,90 mg/g [4]. Mientras que Vimala y Das, 2009 han usado este mismo tipo de adsorbentes con condiciones similares obteniendo 33,70 mg/g de capacidad de adsorción [5]. En ambos casos son valores menores al alcanzado con HA en este trabajo.

Se destaca que los microorganismos aislados de desechos de minas son una importante fuente de biosorbentes para captar metales pesados en la remediación ambiental, dada la tolerancia que tienen por haber crecido en condiciones extremas como es una pila de lixiviación (desecho minero). De tal manera se puede afirmar que uno de los métodos más reconocidos para la obtención de materiales biosorbentes es a través del aislamiento de desechos contaminados de minas, debido a que exhiben, por un lado, altas capacidades de recuperación de metales pesados, y por el otro brinda una herramienta como solución a la remediación ambiental.

#### CONCLUSIÓN

En este trabajo se logró aplicar con éxito un diseño experimental central compuesto rotable (DCCR) al estudio de los factores pH, concentración de biomasa, concentración metálica y tiempo para la adsorción de plomo en bentonita, biomasa fúngica y carbón activado. Se pudo representar el proceso de adsorción con un modelo cuadrático, se encontraron y validaron las condiciones óptimas para alcanzar las máximas capacidad de adsorción de cada adsorbente q= 64,26 mg/g, q= 84,78 mg/g y q=98,48 mg/g respectivamente. La capacidad de adsorción de la biomasa fúngica es cercana a la del carbón activado, demostrando que es posible obtener un adsorbente a partir de un desecho minero, lo que contribuye a la remediación ambiental minera.

#### REFERENCIAS

- 1. L. Londoño Franco and P. Londoño Muñoz. "Risk of heavy metals in human and animal health", 14 (2), 145-153, 2016.
- 2. A. Muñoz, F. Espínola and R. Ruiz. "Biosorption of Ag (I) from aqueous solutions by Klebsiella *sp.* 3S1". Journal of Hazardous Materials Elsevier 329,166–177, 2017.
- 3. A.C. Deiana, M.F. Sardella, H. Silva, A. Amaya and N. Tancredi. "Use of grape stalk, a waste of the viticulture industry, to obtain activated carbon". Elsevier, Journal of Hazardous Materials, 172, 13–19, 2009.
- 4. Z. Kariuki, J. Kiptoo and D. Onyancha. "Biosorption studies of lead and copper using rogersmushroom biomass Lepiota hystrix". South African Journal of Chemical Engineering, 23, 62-70, 2017.
- 5. R. Vimala and N. Das. "Biosorption of cadmium (II) and lead (II) from aqueous solutionsusing mushrooms: A comparative study". Journal of Hazardous Materials, 168 376–382, 2009.

# Ni-Nps OBTENIDAS A PARTIR DE UN EFLUENTE DE LA INDUSTRIA DE REVESTIMIENTO GALVÁNICO Ni-Nps OBTAINED FROM AN EFFLUENT FROM THE GALVANIC COATING INDUSTRY

Martínez Stagnaro, S.<sup>1,2</sup>; Giaveno, A.<sup>1,2</sup>; Ramos, S.<sup>1,2</sup>

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

<sup>2</sup> Instituto de Investigación y Desarrollo en Ingeniería de Procesos, Biotecnología y Energías Alternativas (PROBIEN-CONICET-UNCo). Buenos Aires 1400 (8300), Neuquén, Argentina. susana.stagnaro@probien.gob.ar

#### RESUMEN

El tratamiento de superficies por niquelado químico galvánico, produce efluentes líquidos con cargas de níquel elevadas y en grandes volúmenes, ambientalmente tóxico y nocivo para la salud, que podrían ser aprovechados para la síntesis de nanopartículas de níquel (Ni-Nps) a partir de la precipitación del metal por reducción química.

Considerando la peligrosidad del residuo, en pos de resolver la problemática ambiental y valorizar este efluente, se propone la reducción del catión  $Ni^{2+}$  de un efluente residual por medio de la reacción con  $N_2H_4$ (hidracina) para la obtención de Nps-Ni.

Este efluentede níquel galvánico(R) se caracterizó por plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) y métodos analíticos convencionales, posteriormente se contactó el desecho R con  $N_2H_4$  a 60°C a pH12 ajustando con NaOH, en agitación constante de acuerdo con la reacción:

$$2Ni^{+2} + N_2H_4 + 40H^- \rightarrow 2Ni \downarrow +N_2 + 4H_2O$$

La fracción sólida de la solución sobrenadante fue separado y lavado en repetidas ocasiones con agua destilada y etanol. El níquel removido del residuo electroless fue cuantificado por espectrometría de absorción atómica (EAA) logrando disminuir el metal desde 8360mg.L<sup>-1</sup> a 20mg.L<sup>-1</sup>. La composición química del precipitado, determinada por espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX), fue 99,42% Ni y 0,58% Fe, en concordancia con lo observado por difracción de rayos X (DRX), ensayo que permitió identificar como única especie presente al níquel metálico. Por medio de la observación del producto por microscopía de barrido electrónico (MEB) y ensayos magnetométricos, se pudo concluir que se obtuvieron Ni-Nps de morfología esférica con carácter altamente magnético, con potenciales aplicaciones.

Palabras Clave: Níquel, galvánico, precipitación, hidracina.

#### ABSTRACT

The surfaces finishing by electroless nickel plating produces liquid effluents with high nickel loads and in large volumes, environmentally toxic and harmful to health, which could be used for the synthesis of nickel nanoparticles (Ni-Nps) by chemically reducing the Ni<sup>2+</sup> ions into metallic nickel.

Considering the dangerousness of the waste, in order to solve the environmental problem and valorise the waste, the reduction of the  $Ni^{2+}$  cation out of a residual effluent is proposed through the reaction with  $N_2H_4$  to obtain Nps-Ni.

The electroless (R) effluent was characterized by inductively coupled plasma (ICP-MS) and conventional analytical methods, and thenfurther contacted with  $N_2H_4$  at 60 °C adjusting the pH at 12 with NaOH, under constant stirring, according to the reaction:

$$2Ni^{+2} + N_2H_4 + 40H^- \rightarrow 2Ni \downarrow + N_2 + 4H_20$$
(1)

The solid fraction of the supernatant solution was separated and washed repeatedly with distilled water and ethanol. The nickel removed from the electroless effluent was quantified by atomic absorption spectrometry (EAA), reducing the metal from 8360mg.L<sup>-1</sup> to 20mg.L<sup>-1</sup>. The chemical composition of the precipitate, determined by X-ray fluorescence spectrometry (FRX), was 99.42% Ni and 0.58% Fe, in accordance with what was observed by X-ray diffraction (XRD), an assay that allowed identifying the iron as only species present to metallic nickel. Through the observation of the product by scanning electron microscopy (SEM) and magnetometric tests, it was concluded that Ni-Nps, with highly magnetic spherical morphology, were obtained, with potential applications.

Keywords: Nickel, electroless, precipitation, hydrazine.

#### INTRODUCCIÓN

La industria del niquelado químico posee como mayor usuario en la región de la Patagonia norte a la industria del petróleo. A partir del tratamiento de herramientas de perforación en una solución de sulfato de níquel e hipofosfito de sodio, como precursores químicos, se obtiene un recubrimiento en forma de aleación Ni-P, que le otorgan a las piezas mayor resistencia a la corrosión, dureza, apariencia, conductividad eléctrica y rozamiento [1].

La actividad de tratamiento de superficies produce, fundamentalmente, efluentes líquidos de dos tipos: cargas contaminantes altas, en volúmenes relativamente pequeños, de los efluentes generados en los baños de proceso; y por otro lado, líquidos con cargas contaminantes diluidas, en grandes volúmenes de agua, de los efluentes procedentes de los enjuagues y lavados [2]. Estos desechos pueden producir un impacto negativo en el ambiente y los seres humanossi llegan al aire, suelo o aguas, desechos que son cada vez más abundantes por la utilización intensiva de productos obtenidos del proceso, da lugar a una gran contaminación [3]. La exposición a altas concentraciones produce una variedad de patologías como dermatitis, fibrosis pulmonar, enfermedades cardiovasculares o renales, e incluso cáncer [3,4]. Incluso la Agencia Internacional para la investigación del cáncer [2] ha determinado que algunos compuestos de níquel son carcinogénicos en seres humanos.

En la bibliografía científica se exponen los diferentes tratamientos de residuos de níquel; entre los que se encuentra la investigación publicada por Subahia y otros [5], quienes observaron la posibilidad de obtener Ni(OH)<sub>2</sub> por precipitación electroquímica, en presencia de iones nitrato, usando celdas electrolíticas; más tarde, Blais y otros [6] realizaron sus investigaciones en torno a la precipitación química en condición básica (pH 9-10) transformando el níquel en una especie altamente insoluble de Ni(OH)<sub>2</sub>. Si bien las especies que se obtuvieron en ambos tratamientos son insolubles, el hecho de ser "geles", complica la separación de fases y aumenta el volumen del residuo. Ensayos preliminares, replicando la precipitación de níquel en forma de gel, derivaron en el estudio de, no solo descontaminar los líquidos residuales sino además, dar un valor agregado a los productos de precipitación sobre desechos generados en la industria del niquelado químico, a escala laboratorio, por precipitación química, lo que a su vez permitirá obtener partículas de níquel, con potenciales aplicaciones en fluidos magnetorreológicos entre otras.

#### PARTE EXPERIMENTAL

Se caracterizó la cantidad de níquel presente en un efluente residual real (R), obtenido de una empresa de niquelado químico de la provincia de Neuquén, Argentina. Al tratarse una cantidad elevada del metal, se empleó la técnica analítica complejométrica de determinación de níquel con EDTA. A continuación se determinaron los restantes componentes del residuo por plasma acoplado inductivamente (ICP-MS).

Una vez conocida la composición del efluente residual se procedió con el ensayo de precipitación de níquel utilizando como reactivo precipitante hidracina N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>,a 60°C acondicionando el pH de la solución con NaOH, en una relación 1Ni:4N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>:4NaOH, con agitación constante, hasta la eliminación total de N<sub>2</sub> gaseoso, reacción que puede observarse en la Ecuación 1.

$$2Ni^{2+} + 8N_2H_4 + 40H^- \to 2Ni^o + N_2^{\uparrow} + 4H_2O \tag{1}$$

Las soluciones sobrenadantes fueron reservadas para su posterior cuantificación por espectrometría de absorción atómica (EAA), con la finalidad de reconocer el poder de eliminación del metal pesado en el medio acuoso. En tanto que, los sólidos precipitados fueron lavados repetidas veces con una solución alcohólica al 50% en volumen, y secados a temperatura ambiente durante 48 horas. Los precipitados, identificados como R-N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, fueron caracterizados por espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX), difracción de rayos X (DRX), microscopía de barrido electrónico (MEB) y magnetometría.

#### **RESULTADOS Y DISCUSION**

#### Caracterización del residuo

Los líquidos del desecho industrial (R) contienen una concentración inicial de níquel igual a 8360 mg.L<sup>-1</sup> mientras que, en la Tabla 1, se pueden apreciar los restantes componentes del residuo identificados por ICP-MS.Los elementos cuantificados provienen de los reactivos utilizados durante el lavado y acondicionamiento de piezas a niquelar y empleados durante el proceso del baño.

Na	K	Ca	Mg	Fe	Al	Li	As	Bi	Cd	Au	В	Со	Мо	Cr
(mg.L <sup>1</sup> )	(mg.L <sup>1</sup> )	(mg.L <sup>-1</sup> )	(mg.L <sup>-1</sup> )	(µg.L <sup>-1</sup> )										
5101	128	6.2	3	10776	3460	1668	<3000	<3000	<700	<500	<400	<300	<300	<300

Tabla 1. Análisis químico ICP-MS muestra R.

#### Caracterización de la solución sobrenadante

La concentración de níquel en la solución resultante de los ensayos de precipitación, cuantificado por EAA, varío de 8360mg.L<sup>-1</sup> inicial a 30mg.L<sup>-1</sup> de níquel, reduciendo el contenido del metal un 99,64%.

#### Caracterización de Ni-Nps

Las nanopartículas  $R-N_2H_4$ obtenidas de acuerdo con la Ecuación 1, poseen una composición elemental que se aprecia en la Tabla 2. El hierro cuantificado puede deberse a la presencia de éste en la solución primitiva, probablemente procedente de las piezas bañadas.

Tabla 2. Análisis por FRX Ni-Nps

$RN_2H_4$	(%)
Ni	99,364
Fe	0,636

La determinación de la fase cristalina, obtenida de los ensayos DRX, se observa en la Figura 1.





Las difracciones coinciden con el patrón Ni 00-004-085, presentando los planos cristalinos 111 (44,5°2 $\Theta$ ), 200 (51,8°2 $\Theta$ ) y 220 (76,3°2 $\Theta$ ).

Por medio de micrografías electrónicas, se observó que las Ni-Nps presentan una morfología esférica con tamaños diversos de orden menor a 1µm, Figura 2.



De acuerdo con lo observado en la Figura 3, la curva de magnetización resultante de aplicar un campo magnético externo, indica que posee un comportamiento ferromagnético, evidenciado por la tendencia lineal de la curva frente al campo magnético aplicado.



Figura 3. Curva magnetométricaR-N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

#### CONCLUSIONES

Se logró una recuperación del 99,64% de níquel, por medio de la precipitación por reducción química empleando hidracina ( $N_2H_4$ ) como agente reductor.

Se obtuvieron partículas de níquel de morfología esférica y tamaño variado. Inicialmente se planteó efectuar análisis de determinación y distribución de tamaño, por técnicas instrumentales tales como dispersión de luz dinámica (DLS) y microscopía de transmisión electrónica (TEM); sin embargo, la situación mundial actual de emergencia epidemiológica no permitió a nuestro grupo, continuar con las debidas caracterizaciones.

Las partículas poseen carácter ferromagnético, que junto a su reducido tamaño, podrían ser aprovechadas en el campo de los fluidos magnetorreológicos, sin embargo es necesario ampliar el estudio con técnicas reológicas, que permitan observar el comportamiento de las Ni-Nps frente diferentes variables.

#### REFERENCIAS

- 1. US Department of Health and Human Services. Toxicological profile for nickel. Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ASTDR), August 2005.
- 2. IARC. Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans.
- 3. E. Denkhauszous and K. Salnikow. "Nickel essentiality, toxicity and carcinogenicity". Critical Reviews and Oncology-Hematology, 42:35-56, 2002.
- 4. K. S. Kasprzak, Jr F.W Sunderman and K. Sainikow. "Nickel carcinogenesis. Mutation Research Fundamental and Molecular Mechanisms of mutagenesis". 2003:533;67-97.
- 5. T. Subbahia, S.C. Mallick, K.G. Mishra, K. Sanjay and R.P. Das. "Electrochemical precipitation of nickel hydroxide". Journal of Power Sources, 2002, 112:562-9.
- 6. J.F. Blais, Z. Djedidi, R.B. Cheikh, R.D. Tyagi and G. Mercier. "Metals precipitation from effluents: Review". Journals of Hazardous Toxic and Radioactive Waste, 12:135-49 (2008).

# PROCESAMIENTO ESTÉRIL DE MINA CON REUSO DE AGUA DE MAR Y AGUA CONTINENTAL SUBTERRÁNEA PROCESSING STERILE OF MINE WITH REUSE OF SEAWATER AND UNDERGROUND CONTINENTAL WATER

Olcay, R.H.<sup>1</sup>; Cárdenas, C.A.<sup>1</sup>; Tíjaro, R.<sup>1</sup>; Barraza, J.P.<sup>1</sup>; Briceño, M.A.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidad Arturo Prat, Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Av. Arturo Prat #2120, 110000, Iquique, Chile. <sup>2</sup>Universidad Arturo Prat, Facultad de Ciencias de la Salud, Av. Arturo Prat #2120, 110000, Iquique, Chile. rolcay@unap.cl; rolcay@gmail.com

#### RESUMEN

Frente a la reducción de leyes en vacimientos sulfurados de cobre junto a la escasez de agua continental en la minería de Chile, es de vital importancia el máximo reaprovechamiento de los recursos, el presente trabajo objetiva evaluar el reuso de aguas de mar y agua continental subterránea para el procesamiento de estéril de mina como también ver el efecto sobre el espesamiento de los relaves, con foco en la reutilización del agua al proceso mineral. La evaluación consistió en la caracterización físico-química de las aguas y estéril, selección de colector/floculante, etapas de chancado, molienda, flotación y espesamiento en escala de laboratorio. Los principales resultados obtenidos fueron, agua de mar: Ca: 607ppm, Mg: 1163ppm, conductividad eléctrica: 51(mS/cm) y agua continental: Ca: 148ppm, Mg: 31ppm, conductividad eléctrica: 1,6 (mS/cm), estéril: peso específico de 2,75g/cm<sup>3</sup> con granulometría media (d<sub>50</sub>): 45mm y ley Cu<sub>T</sub>: 0,4%, las pruebas de floculación indicaron una dosis optima de 80g/t en agua de mar y 40g/t en agua continental, porcentaje sólidos en masa máximo alcanzado en espesamiento de los relaves de flotación fueron alrededor del 63% para ambos tipos de aguas, el grado de liberación fue de  $60\% < 74\mu$ m, las recuperaciones metalúrgicas con uso de agua de mar fresca fueron de: 84,3% y agua continental fresca: 91,2%, con agua de mar tratada y recirculada fue de 92,0% y para agua continental 88,6%. Los resultados indicaron la viabilidad de procesamiento del estéril con la reutilización de agua de mar tratada en los procesos de flotación y espesamiento.

Palabras Clave: procesamiento de estéril, reuso de aguas, flotación, espesamiento.

#### ABSTRACT

Faced with the reduction of grade in copper sulphide deposits together with the scarcity of continental water in Chilean mining, the maximum reuse of the resources is of vital importance, the present work aims to evaluate the use of seawater and underground continental water in the processing of sterile as well as seeing the effect on the thickening of the tailings, with focus in the reuse of water in the mineral process. The evaluation consisted of the physical-chemical characterization of the waters and sterile, selection of the collector/flocculant, crushing stages, milling, flotation and thickening in laboratory scale. The main results obtained were: seawater: Ca: 607ppm, Mg: 1163ppm, electrical conductivity: 51 (mS/cm) and continental water: Ca: 148ppm, Mg: 31ppm, electrical conductivity: 1.6 (mS/cm), sterile: specific gravity of  $2.75g/cm^3$  with average granulometry size (d<sub>50</sub>): 45mm and Cu<sub>T</sub> grade: 0.4%, flocculation tests indicated an optimal dose of 80g/t in seawater and 40g/t in continental water, percentage

maximum solids in mass reached in thickening of flotation tailings were around 63% for both types of waters, the degree of liberation was  $60\% < 74\mu$ m, the metallurgical recovery with the use of fresh seawater was: 84.3% and fresh continental water: 91.2%, with treatment and recirculated seawater was 92.0% and continental water 88.6%. The results indicated the feasibility of processing sterile with the reuse of seawater treated in the flotation and thickening processes.

Keywords: processing sterile, reuse of water, flotation, thickener.

#### INTRODUCCIÓN

El gerenciamiento de residuos mineros como el estéril de mina y relaves producidos por las plantas concentradoras forman parte de los pasivos ambientales mineros (PAM) y vienen siendo un tema cada vez más importante debido al aumento en la producción de estos residuos a causa de la disminución en las leyes de cobre y a las diversas regulaciones ambientales, como por ejemplo, en los consumos de aguas continentales, áreas de disposición de estéril, sistemas de control en tranques de relaves, entre otros factores. La mayoría de las operaciones de cobre en el norte de Chile tienen características similares debido a que los depósitos de sulfuros son generalmente de tipo pórfido cuprífero. En los últimos años los yacimientos sulfurados de cobre en Chile vienen presentando una disminución en sus leyes y para poder mantener o aumentar las producciones de concentrado se ha generado la necesidad de aumentar las tasas de alimentación y con ello los consumos de agua en las plantas concentradoras, conforme se presenta en la Figura 1. Dentro de los nuevos desafíos en la minería uno de los principales es la aplicación de la economía circular, es decir, reingeniería en los procesos extractivos que basan su accionar en una economía lineal basada en el "explotar-producir-desechar" a un modelo circular que trata de alcanzar el aprovechamiento y uso eficiente de los recursos no renovables y que considera los desechos como un error de diseño [1].



Figura 1. (A) Ley promedio de mineral de cobre de las plantas concentradoras; (B) Consumos de agua continental subterránea y agua de mar desalada en la minería del cobre de Chile [2].

El presente trabajo tiene por objetivo evaluar el procesamiento del estéril de mina proveniente de sulfuros de cobre con reuso de agua de mar y agua continental.

#### PARTE EXPERIMENTAL

Las muestras de estudio consistieron de un material estéril de una compañía minera de cobre y las aguas fueron colectadas en la ciudad de Iquique (agua de mar) y en la comuna de Pica (agua continental subterránea) localizadas en la región de Tarapacá. El material estéril tal cual recibido fue reducido de tamaño en un chancador de mandíbula tipo "Blake", en donde, el producto fue utilizado para realizar pruebas de molienda en un molino de bolas a diferentes

tiempos operacionales con la finalidad de conocer la granulometría del estéril (Ro-Tap) con la mayor recuperación en las pruebas de flotación primaria (celda Denver) realizadas con uso de ambos tipos de aguas. Todos los relaves obtenidos en la flotación fueron homogenizados y realizadas pruebas de sedimentación para selección de floculante entre tipo catiónico y aniónico en probetas de 250mL con pulpas de 20% de sólidos en masa, una vez seleccionado el floculante fueron realizadas pruebas de sedimentación en probetas de 1000mL con dosis de hasta 100g/t con ambos tipos de agua, posteriormente se realizaron las pruebas de espesamiento con la dosis de mayor velocidad de sedimentación en un espesador columnar de 5000mL de capacidad para la obtención de las muestras de sedimento y de los rebalses de ambos tipos de agua para filtrarlos en una capa de sólidos compuesta por una sustancia de origen vegetal y otra inerte para posteriormente utilizarlos como recirculación al proceso de flotación. Las características físico-químicas del estéril fueron: el peso específico, granulometría y análisis químico. En el caso de las aguas fueron determinados: Ca, Mg, pH, turbidez y conductividad eléctrica (Ce).

**RESULTADOS Y DISCUSIÓN** 

El peso específico promedio en la muestra de estéril fue de 2,75g/cm<sup>3</sup>, obtenido a través de tres mediciones conforme se observa en la Tabla 1. El análisis químico de la muestra de estéril y de las aguas frescas colectadas se presenta en las Tabla 2 y 3 respectivamente.

	Tabla 1.	Peso	específico	del	estéril	mediante	picnometría.
--	----------	------	------------	-----	---------	----------	--------------

Estéril	Muestra I	Muestra II	Muestra III	Media
Peso específico (g/cm <sup>3</sup> )	2,77	2,73	2,76	2,75

Tabla 2. Análisis químico de la muestra de estéril por absorción atómica.

Elemento	Cu	Fe	Mo
Estéril	0,4%	3,7%	163ppm

Como puede ser observado en la Tabla 2 la ley de cobre total presente en el estéril es de 0,4% y posee un contenido considerable de hierro con 3,7%. También fue evidenciada la presencia de molibdeno en menores cantidades.

Tabla 3. Análisis c	químico de muestras	frescas de agua de	mar y agua continent	al colectadas.
	1	0	20	

Muestra	Ca (ppm)	Mg (ppm)	рН	Ce (mS/cm)	Turbidez (NTU)
Agua Mar Fresca	607	1163	8.0	51	<100
Agua Continental Fresca	148	31	8.3	1,6	<100

Los resultados de la Tabla 3 indican claramente una gran diferencia en contenido de calcio y magnesio entre ambas aguas, en donde el agua de mar presenta una concentración aproximada de 4 y 37 veces mayor en calcio y magnesio con respecto al agua continental, lo que junto a otros iones proporciona una mayor conductividad eléctrica de este tipo de agua. El tamaño medio ( $d_{50}$ ) de la muestra del estéril sometido a chancado fue de 45mm. La Figura 2 presenta la granulometría obtenida como producto del proceso de chancado primario. Se observa en la Figura 2 que la muestra obtenida posee un tamaño inferior a 2000µm con un 80% pasante en 1500µm y 20% en 74µm. Este material se sometió a molienda con diferentes tiempos operacionales para conocer el desempeño en la flotación con uso de colector convencional de cobre en función de diferentes porcentajes pasantes en 74µm, debido a que el tamaño de

partícula es una variable importante en el proceso de flotación [3,4,5] como también el tipo de agua utilizada [6,7,8].



Figura 2. Distribución granulométrica producto del chancado de la muestra de estéril.

La Figura 3 presenta los resultados obtenidos en las pruebas de flotación primaria con diferentes granulometrías del estéril.



Figura 3. Recuperación metalúrgica en función del porcentaje pasante 74µm.

La Figura 3 presenta que el mejor desempeño para el agua de mar y continental se obtiene para un 60% pasante en 74µm con recuperaciones metalúrgicas de 84,3% y 91,2% respectivamente. Con los relaves obtenidos en la flotación fueron realizadas las pruebas de selección del floculante que fue de tipo aniónico para ambos tipos de aguas. La Figura 4 presenta las velocidades de sedimentación del relave para las diferentes dosis del floculante aniónico seleccionado (A-120) con uso de agua de mar fresca y agua continental fresca.



Figura 4. Velocidad de sedimentación del relave en función de la dosis floculante aniónico.

La Figura 4 presenta que las dosis de floculante para alcanzar la máxima velocidad de sedimentación en el relave son de 80g/t y 40g/t con uso de agua de mar y agua continental respectivamente. Con uso de agua de mar para obtener una velocidad de sedimentación similar a la mejor condición con uso de agua continental se presentó un aumento en torno del 25% en el consumo de floculante, debido posiblemente a la mayor dureza presente en este tipo de agua.

Los resultados de las pruebas de espesamiento del relave realizadas en el espesador columnar con las dosis de floculantes mencionadas anteriormente referentes a la concentración de sólidos en masa y en la reducción de agua en la descarga del equipamiento ("underflow") para diferentes tiempos de espesamiento en ambos tipos de aguas se presenta en la Figura 5.



Figura 5. Concentración de sólidos en masa y reducción de agua en la descarga del equipamiento con uso de agua mar (A) y agua continental (B).

Conforme observado en la Figura 5 es posible obtener niveles de espesamiento en torno de 63% de sólidos en masa y junto a ello recuperaciones de agua muy similares para ambos tipos de aguas, cabe destacar que con uso de agua de mar se requirió el doble en consumo de floculante. Este factor es importante debido a que una mayor concentración de sólidos en masa de los relaves posibilita una mayor recuperación de agua para los procesos, aumenta la vida útil de los tranques, mejora la seguridad operacional en la disposición de relaves, entre otros factores. También cabe mencionar que elevadas dosis de floculantes y/o concentraciones de iones en suspensión pueden generar una mayor limitante en la reutilización de agua en procesos como la flotación, lo que hace recomendable un tratamiento antes de su reuso. La Tabla 4 presenta los análisis químicos de las aguas obtenidas del rebalse del espesador columnar (recirculadas) y filtradas.

Tipo de Muestra	Ca (ppm)	Mg (ppm)	рН	Ce (mS/cm)	Turbidez (NTU)
Agua de Mar Recirculada-Filtrada	805.8	331.5	8.1	19.9	<100
Agua Continental Recirculada-Filtrada	183.6	42.5	8.4	2.0	<100

Tabla 4. Análisis químico de las muestras de aguas recirculadas y filtradas.

En la Tabla 4 se puede observar en el agua de mar recirculada y filtrada una notable reducción de la conductividad eléctrica indicando una reducción en la concentración de iones como el magnesio. Para el caso de agua continental recirculada y filtrada fue evidenciado un aumento de la conductividad eléctrica, presentando mayores concentraciones en iones de calcio y magnesio que contiene el agua continental fresca. La Figura 6 presenta los resultados de la flotación primaria con uso de ambos tipos de aguas frescas y recirculadas con filtración. Conforme la Figura 6, en la flotación primaria para este tipo de estéril fue observado que con el uso de agua de mar recirculada y filtrada se obtienen mejores desempeños al uso de agua de mar fresca con aumentos en torno de 5% y 8% en la recuperación en masa y metalúrgica respectivamente, posiblemente debido a que la concentración de iones presentes en el agua de mar fue reducida y a la formación de hidróxidos de calcio que deprime los minerales de ganga como sulfuros de hierro y a que pH más elevados auxilia la formación de una espuma más estable para la recuperación de minerales pórfidos cupríferos.

El uso de agua continental recirculada y filtrada presentó una reducción en el desempeño de la flotación comparada al uso de agua continental fresca, en torno de 12% y 3% en recuperaciones

masa y metalúrgica respectivamente, probablemente a causa de la disolución de iones presentes en el relave y a las dosis de floculantes utilizadas en las pruebas de espesamiento, lo que generó una menor calidad del reuso del agua continental en el desempeño de la flotación primaria.



Figura 6. Recuperación en masa y metalúrgica con agua de mar (A) y agua continental (B).

#### CONCLUSIONES

El estéril de mina puede ser procesado mediante el tratamiento de sulfuros de cobre con el reuso de agua de mar y agua continental. En la etapa de espesamiento fueron posibles alcanzar niveles de concentración de sólidos en masa y recuperaciones de agua en el rebalse muy similares para ambos tipos de aguas. Para la reducción de los pasivos ambientales mineros y mejor aprovechamiento de los recursos minerales e hídricos, fue evidenciado que el agua de mar debe ser tratada para su reuso, considerando mejorar sus rendimientos metalúrgicos en la flotación de cobre. Inicialmente para reducir los actuales y futuros consumos de agua continental fresca en el procesamiento de minerales sulfurados, es posible utilizar el agua de mar tratada como parte de las aguas de reposición. Los resultados obtenidos indicaron la posibilidad del procesamiento del estéril de mina basado en el principio de la economía circular aplicada a la minería.

#### REFERENCIAS

- 1. G.E. Zamora y O.C. Hinojosa. "Economía circular en minería caso de estudio: producción minera de Concentrados de Pb-Ag-Zn en Bolivia". Revista de Medio Ambiente y Minería, Scielo, 2019.
- 2. Anuario de estadísticas del cobre y otros minerales: 1999-2018, Comisión Chilena del Cobre, Informe Cochilco, 2019.
- 3. S. M. Bulatovic. Handbook of flotation reagents: chemistry, theory and practice: volume n°1, flotation of sulfide ores. Elsevier, 2007.
- 4. H. E. Wyslouzil, J. Kohmeunch, L.Christodoulou and M. Fan. "Coarse and fine particle flotation". In Proceedings of the 48th Conference of Metallurgists, 2009.
- 5. G. Jameson. "Size matter Coarse and quick flotation can reduce costs". The AusIMM Guillaume Delprat Distinguished Lecture Series, 2013.
- 6. J. Barrera and M. Cerna. "Comparative analysis between desalinated and nondesalinated seawater for a concentrator". Proc. PROCEMIN 2009, Santiago-Chile, p. 267-276. 2009.
- S. Castro, O. Ramos, J.P. Cancino and J.S Laskowski. "Frothing in the flotation of copper sulfide ores in sea water". Water in Mineral Processing - Proceedings of the 1st International Symposium 2012, pp. 211-223. 2012.
- 8. S. Castro. Challenges in Flotation of Cu-Mo sulfide ores in Sea Water., Mineral Processing (J. Drelich, Ed), Proc. Of the First International Symposium, USA, 2012.

# BIOSORCIÓN Y ADSORCIÓN DE RESIDUOS ELECTROLESS CON NÍQUEL EMPLEANDO SACCHAROMYCES CEREVISIAE Y BENTONITA BIOSORTION AND ADSORTION OF ELECTROLESS WASTE WITH NICKEL USING SACCHAROMYCES CEREVISIAE AND BENTONITA

Vásquez, R.<sup>1</sup>; Martinez Stagnaro, S.<sup>1,2</sup>; Lavalle, L.<sup>1,2</sup>; Chiacchiarini, P.<sup>1,2</sup>; Giaveno, A.<sup>1,2</sup>

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

<sup>2</sup>Instituto de Investigación y Desarrollo en Ingeniería de Procesos, Biotecnología y Energías Alternativas (PROBIEN-CONICET-UNCo), Buenos Aires 1400 Neuquén, 8300, Argentina. susana.stagnaro@probien.gob.ar

#### RESUMEN

Debido a la creciente actividad industrial en la provincia de Neuquén, Argentina; relacionada principalmente a la extracción de gas y petróleo, se han establecido diferentes empresas que ofrecen servicios afines a éstas actividades. En éste caso, se ha trabajado con la industria del recubrimiento metálico, la que por medio del proceso de niquelado de piezas, también conocido como niquelado electroless, imparte a los materiales mayor resistencia a la corrosión y dureza, aumentando así la vida útil de herramientas y accesorios de perforación. Los residuos generados durante el proceso de recubrimiento de piezas, contienen grandes volúmenes de soluciones con elevados niveles de níquel, muy nocivo para la salud y el ambiente, con lo cual es primordial el desarrollo de técnicas de remoción del metal del medio acuoso para evitar que las soluciones de níquel, si fueran descartadas al ambiente, contaminen cursos fluviales.

La propuesta que se presenta a continuación abarca el empleo de técnicas de precipitación del metal y el posterior tratamiento de las soluciones residuales resultantes, por adsorción y biosorción. Para el tratamiento por precipitación química se utilizó como reactivo precipitante  $N_2H_4.H_2SO_4$  y, si bien el tratamiento propuesto remueve más del 99% de níquel en solución, las cantidades del metal continúan siendo superiores a lo establecido en la normativa provincial ambiental vigente, la que indica hasta 3 mg.L<sup>-1</sup> de níquel en aguas de descarga[1]. Por lo expuesto, es necesario un segundo tratamiento de la solución sobrenadante, proponiendo en éste caso la adsorción empleando como adsorbente un material arcilloso de descarte de la industria minera y, biosorción utilizando como biosorbente la biomasa descartada de la industria cervecera.

El residuo con un contenido inicial de 8360 mg.L<sup>-1</sup> de níquel fue reducido a 30 mg.L<sup>-1</sup> luego de la precipitación química. A partir de la solución resultante, se inició el segundo tratamiento, en el cual se emplearon diferentes relaciones arcilla/sobrenadante y biomasa/sobrenadante, disminuyendo el contenido de níquel en la solución a concentraciones en el equilibrio de 0,96 y 5,31 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente.

Finalmente, se ha logrado la remoción del metal contaminante proveniente de la industria de niquelado químico al nivel permitido por la norma ambiental vigente, utilizando un tratamiento que combina tanto, técnicas de precipitación química, como adsorción y biosorción. Además, la importancia del mismo, radica en el uso de materiales desechados de otras industrias, tales como la minera y cervecera.

Palabras Clave: Níquel, precipitación química, adsorción, biosorción.

#### ABSTRACT

Due to the increasing industrial activity in the province of Neuquén, Argentina; mainly related to the extraction of gas and oil, different companies have been established that offer services related to these activities. In this case, has been worked with the metallic coating industry, which through the pieces nickel plating process, also known as electroless nickel plated, imparts to materials greater resistance to corrosion and hardness, thus increasing the useful life of tools and drilling accessories. The waste generates during the pieces nickel plating process contains large volumes of solutions with high nickel levels, very harmful to health and environment, therefore, the development of techniques for removing metal from the aqueous medium is essential to prevent nickel solutions, if discarded into the environment, from contaminating river courses.

The proposal presented below covers the use of metal precipitation techniques and the subsequent treatment of the resulting residual solutions, by adsorption and biosorption. For the treatment by chemical precipitation,  $N_2H_4$ .H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> was used as a precipitating reagent and, although the proposed treatment removes more than 99% of nickel in solution, the amounts of the metal continue to be higher than that established in the current provincial environmental regulations, which indicates up to 3 mg.L<sup>-1</sup> of nickel in discharge waters [1]. For these reasons, a second treatment of the supernatant solution is necessary, proposing in this case adsorption using a discarded clay material from the mining industry as adsorbent and biosorption using discarded biomass from the brewing industry as biosorbent.

The residue with an initial content of 8360 mg.L<sup>-1</sup> of nickel was reduced to 30 mg.L<sup>-1</sup> after chemical precipitation. From the resulting solution, the second treatment was started, in which different clay/supernatant and biomass/supernatant ratios were used, decreasing the nickel content in the solution at equilibrium concentrations of 0.96 and 5.31 mg.L<sup>-1</sup>, respectively.

Finally, the removal of contaminating metal from the chemical nickel plating industry has been achieved to the level allowed by the current environmental standard, using a treatment that combines both chemical precipitation techniques, adsorption and biosorption. In addition, its importance lies in the use of discarded materials from other industries, such as mining and brewing.

Keywords: Nickel, chemical precipitation, adsorption, biosorption.

#### INTRODUCCIÓN

Todas las formas de vida en la tierra dependen del agua. Cada ser humano necesita consumir varios litros de agua fresca diariamente para vivir. Sin embargo, el agua dulce es muy preciada. Alrededor de un 95% del agua en el planeta es agua de mar y, por tanto, no es apta ni para el consumo humano ni para la mayoría de las prácticas agrícolas. La contaminación de las aguas naturales tanto por contaminantes químicos como biológicos, es un problema a nivel mundial; realmente, son pocas las áreas pobladas, tanto en países desarrollados como subdesarrollados que no sufren de una u otra forma esta contaminación [2].

Los metales pesados son componentes naturales de la corteza terrestre y pueden ingresar al suministro de agua por residuos industriales y de consumo, o incluso de la lluvia ácida, derribar suelos y liberar metales pesados en arroyos, lagos, ríos, y aguas subterráneas [3]. No pueden ser degradados o destruidos pero tienden a bioacumularse y causan un aumento en su concentración en un organismo biológico a lo largo del tiempo, en comparación con su cantidad en el medio ambiente [4]. Para el caso particular de exposición al níquel en seres humanos los efectos más graves a la salud son bronquitis crónica, disminución de la función pulmonar y cáncer de los pulmones y los senos nasales. La Agencia Internacional para la Investigación del

Cáncer (IARC) ha determinado que algunos compuestos de níquel son carcinogénicos en seres humanos mientras que el níquel metálico posiblemente es carcinogénico en seres humanos [5]. Se han desarrollado y utilizado varias tecnologías químicas y físicas para la eliminación de iones de níquel (Ni<sup>2+</sup>) del agua y las aguas residuales, que incluyen nanofiltración, ultrafiltración, complejación/filtración por membrana, ósmosis inversa, entre otras. Sin embargo, estas técnicas tienen sus propias limitaciones internas, tales como menor eficiencia de remoción, condiciones de operación sensibles, alto costo operativo y producción de lodo secundario que requiere un tratamiento adicional. Entre los diversos procesos fisicoquímicos, la adsorción tiene ventajas tales como flexibilidad en términos de operación, factibilidad en términos de producción de productos de alta calidad, viabilidad económica en el contexto del costo de capital inicial y requerimiento de químicos, así como efectividad en términos de tratamiento de contaminantes en bajas concentraciones4. Además dentro de este proceso se halla la biosorción, la cual es un proceso de adsorción que involucra el uso de biomasas como adsorbentes. Son llamados biosorbentes que tienen la ventaja de no generar residuos sólidos y no producir sustancias tóxicas durante el proceso [6].

El presente trabajo estudia la remoción de níquel luego del tratamiento por precipitación con  $N_2H_4$ , utilizando técnicas de adsorción y biosorción, empleando como adsorbentes residuos de la industria minera y cervecera respectivamente. Para el caso del residuo de la industria cervecera se utilizó levadura Saccharomyces cerevisiae como biosorbente, la cual es ampliamente usada en varias industrias, tales como cerveceras, bodegas y panaderas. Por lo tanto, la biomasa de esta levadura es un biosorbente de bajo costo y buena disponibilidad6. Para el caso del residuo de la industria minera se utilizó bentonita como adsorbente, roca conformada principalmente por esmectita como mineral arcilloso, procedente del material de descarte proveniente del destape del manto de bentonita de interés económico.

#### PARTE EXPERIMENTAL

Los ensayos de remoción del níquel en las soluciones residuales fueron efectuados a partir de los sobrenadantes del tratamiento primario desde donde se obtuvieron soluciones residuales con un contenido de 30 mg.L<sup>-1</sup> de níquel. Éste primer tratamiento consistió en reducir el Ni<sup>2+</sup> a Ni<sup>0</sup> utilizando N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> de acuerdo con la Ecuación 1.

$$2 \operatorname{Ni}^{2+} + 8 \operatorname{N}_2 \operatorname{H}_4 + 4 \operatorname{OH}^- \rightarrow 2 \operatorname{Ni} \downarrow + \operatorname{N}_2 + 4 \operatorname{H}_2 \operatorname{O}$$
(1)

Se utilizaron como adsorbentes una bentonita residual (A) proveniente del yacimiento 7 de mayo ubicado en la zona centro de la provincia de Neuquén, en tanto que, las experiencias de biosorción ser realizaron utilizando la biomasa residual de una industria cervecera (L) de la mencionada provincia. El adsorbente bentonítico fue caracterizado mineralógicamente por Difracción de Rayos X (DRX) y químicamente por Fluorescencia de Rayos X (FRX) y Espectrometría Infrarroja (FTIR). La adsorción de los sobrenadantes se efectuó en sistema batch, a temperatura ambiente durante 24 horas en constante agitación, contactando 10 mL del residuo tratado con cantidades variables de 10 a 500 mg de bentonita y biomasa. Cuantificando el metal a remover por medio de Espectrometría de Absorción Atómica (EAA), antes y después de las experiencias de adsorción.

#### **RESULTADOS Y DISCUSION**

La cantidad de níquel contenido en la solución residual R fue de 8360 mg.L<sup>-1</sup>, cuantificando por técnicas analíticas complejométricas convencionales.

Como se expuso con anterioridad, luego de los ensayos de precipitación por reducción química con  $N_2H_4$  disminuyó la concentración del metal a 30 mg.L<sup>-1</sup>. Es desde ésta solución que se parte

con los ensayos de adsorción y biosorción, utilizando bentonita (A) y levadura (L) respectivamente.

El sustrato A fue caracterizado mineralógicamente, resultados que se aprecian en la Figura 1. La muestra se encuentra constituida por esmectita (E) como mineral arcilloso mayoritario, cuarzo (Q), feldespato (F) y yeso (Y) como minerales accesorios; composición mineralógica característica de una roca bentonítica.



Figura 1. Difractograma adsorbente A.

El análisis químico de la bentonita A, Tabla 1, exhibe cantidades de SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> provenientes de los minerales arcilloso; como también se relaciona con éstos minerales el Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> y K<sup>+</sup>, presentes en el espaciado interlaminar como cationes de intercambio de la esmectita, siendo además constituyentes del feldespato identificado como mineral accesorio. Además, parte del contenido de SiO<sub>2</sub> proviene del cuarzo identificado como accesorio en la roca bentonítica por DRX.

Muestra	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO	PPC
A (%)	57,44	18,08	4,98	1,53	2,14	1,66	0,71	0,44	0,65	0,02	12,36

Tabla 1. Análisis químico por FRX muestra A.

El biosorbente L se caracterizó por medio de FTIR. Entre los grupos característicos de ésta especie son: metileno (924 cm<sup>-1</sup> de stretching simétrico), 1651 cm<sup>-1</sup> y 1037 cm<sup>-1</sup> (C-N) y 1535 cm<sup>-1</sup> (bending del grupo N-H) éste último por la presencia de grupos de aminoácidos. De acuerdo con los resultados FTIR y la bibliografía consultada [7] la levadura utilizada es del tipo *Saccharomyces cerevisiae*.

Posterior a las 24horas de contactado el residuo R con la bentonita (A) y la biomasa de levaduras (L), se cuantificó el níquel retenido, resultados que pueden observarse en la Figura 2. El mayor porcentaje de retención de níquel para A y L fue de 96,8% y 82,3%, respectivamente; valores obtenidos para una relación adsorbente/residuo de 50 mg.mL<sup>-1</sup>. Lo que representa una cantidad del metal remanente en solución de 0,96 mg.L<sup>-1</sup> y 5,31 mg.L<sup>-1</sup> para las experiencias RA y RL respectivamente.



Figura 2. Retención de níquel vs. Masa de adsorbente.

Las isotermas obtenidas fueron ajustadas al modelo matemático de Freundlich, cuyos parámetros se representan en la Tabla 2. Al comparar la máxima capacidad de adsorción (Kf) en ambos ensayos se aprecia que es mayor en RA (29,21) respecto a RL (21,67), corroborando la mayor afinidad del adsorbente proveniente de residuos de la industria minera, respecto a la biomasa residual de la industria cervecera.

Tabla 2. Parámetros de Freundlich, experiencias RL y RA.

Ensayo	Ecuación	$\mathbf{R}^2$	K <sub>f</sub>	n
RA	Qe=29,21.Ce <sup>(0,0483)</sup>	0,973	29,21	20,704
RL	$Qe=21,67.Ce^{(0,646)}$	0,955	21,67	15,479

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación adquirida a través del proyecto PUE 0067 PROBIEN-CONICET-UNCo.

#### CONCLUSIONES

Fue factible efectuar la remoción de níquel por técnicas de adsorción y biosorción, en las soluciones provenientes del primer tratamiento por precipitación química, al que se sometió el residuo de la industria de niquelado electroless.

Se demostró que los residuos de otras industrias, tales como la cervecera y minera, son factibles de emplear para la descontaminación de un efluente residual de niquelado electroless, lo que genera un valor agregado.

La técnica de adsorción, empleando como sustrato adsorbente una arcilla, retuvo en mayor medida el metal contaminante, removiendo un 96,8% de níquel, disminuyendo la cantidad de níquel a 0,96 mg.L<sup>-1</sup>, valor muy por debajo de la máxima permitida por la normativa ambiental (3 mg.L<sup>-1</sup>).

Las isotermas obtenidas para los ensayos RA y RL fueron ajustadas al modelo matemático de Freundlich. La relación entre los valores de máxima capacidad de adsorción (Kf) de los sustratos resultaron ser Kf (RA) > Kf (RL), demostrando que el adsorbente del residuo de la industria minera presenta mayor afinidad por el níquel del residuo originado en la industria del niquelado químico.

Es importante continuar en el estudio de adsorción y biosorción de soluciones residuales con carga potencialmente dañina de níquel, con la finalidad de optimizar las condiciones del proceso, para continuar con una etapa posterior a mayor escala.

#### REFERENCIAS

- 1. Código Provincial de Aguas. Ley N°899, Anexo II Decreto 790/99.
- 2. Colin Baird. Química Ambiental, 1º Edición, 2004.
- 3. E. Malkoc and Y. Nuhoglu. "Fixed Bed Studies for the Sorption of Chromium(VI) onto Tea Factory Waste". Chemical Engineering Science, 61, 4363-4372. 2006.
- 4. P. Nirav, Raval, U. Prapti Shah and K. Nisha Shah. "Adsorptive removal of nickel(II) ions from aqueous environment: A review". Journal of Environmental Management, 179, 1-20. 2016.
- 5. IARC. Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Geneva: World Health Organization, International Agency for Research on Cancer; 8; pp 182. 1972.
- J. M.do Nascimento, J. Dinizde Oliveira, A. C.L. Rizzo and S. G.F. Leite. "Biosorption Cu (II) by the yeast Saccharomyces cerevisiae". Biotechnology Reports, 21, e00315. 2019.
- K. Alseno Mosai, L. Chimuka, M. Ewa Cukrowska, Izak A. Kotzé and Hlanganani Tutu. "Removal of platinum (IV) from aqueous solutions with yeast-functionalised bentonite". Chemosphere, doi: <u>https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124768</u>. 2019.

# Biohidrometalurgia

# EXTRACCIÓN DE METALES POR ACCIÓN BIOLÓGICA DE RESIDUOS ELECTRÓNICOS - ESTUDIO PRELIMINAR EXTRACTION OF METALS BY BIOLOGICAL ACTION FROM ELECTRONIC WASTE - PRELIMINARY STUDY

Sandoval, A.<sup>1</sup>; Lavalle, L.<sup>1,2</sup>; Chiacchiarini, P.<sup>1,2</sup>; Giaveno, A.<sup>1,2</sup>

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

<sup>2</sup>Instituto de Investigación y Desarrollo en Ingeniería de Procesos, Biotecnología y Energías Alternativas (PROBIEN-CONICET-UNCo). Buenos Aires 1400 (8300), Neuquén, Argentina any.sandoval.ancanao@hotmail.com.

#### RESUMEN

Los residuos electrónicos tienen alto contenido de metales y pueden ser una fuente de extracción secundaria de esos elementos transformando un problema ambiental en un recurso económico. El objetivo del trabajo es evaluar un tratamiento biológico de bajo impacto ambiental para extraer los metales de residuos electrónicos. El tratamiento se realizó por medio de biolixiviación con microorganismos acidófilos hierro-azufre oxidantes, en particular la cepa de colección *Acidithiobacillus ferroxidans* (DSM 11477), otra aislada de un relave minero de Andacollo perteneciente al género *Acidithiobacillus* y una arquea aislada en la zona geotermal de Copahue *Acidianus Copahuensis* (DSMZ 29038). El ensayo con *Acidithiobacillus ferroxidans* logró extraer el 100,0% del Cu a los 8 días y un 39,1% de Ni a los 4 días mientras que la cepa *Acidithiobacillus* del relave minero a los 8 días extrajo 84,1% de Cu y 26,9% de Ni. Los sistemas abióticos en ningún caso superaron un 23,8% y 38,0% de extracción de Cu y Ni, respectivamente. El ensayo con *Acidianus Copahuensis* logró una mejor extracción de Cu del 88,0%, a los 5 días. Se pudo concluir que es efectivo realizar la extracción de metales por biolixiviación siendo este un método amigable con el medio ambiente.

Palabras Clave: Acidithiobacillus ferroxidans, Biolixiviación, Residuos electrónicos

#### ABSTRACT

Electronic wastes have a high metal content and could be considered as a secondary extraction source of these elements, transforming an environmental problem into an economic resource. The aim of this work is to evaluate a biological treatment, with low environmental impact, to extract metals from electronic wastes. The bioleaching treatment was carried out by acidophilic iron and sulfur oxidizer microorganisms, in particular an *Acidithiobacillus ferroxidans* collection strain (DSM 11477), another one isolated from Andacollo mining tailings belonging to *Acidithiobacillus* genus and the last one, an archea isolated from the geothermal area of Copahue, named *Acidianus Copahuensis* (DSMZ 29038). *Acidithiobacillus ferroxidans* extracted 100,0% of Cu and 39,1% of Ni after 8 and 4 days of experiment, respectively, while *Acidithiobacillus* strain extracted 84,1% of Cu and 26,9% Ni after 8 days. *Acidianus Copahuensis* showed a better Cu extraction, achieving 88,0% after 5 days. The abiotic systems never exceeded 23,8% and 38,0% of Cu and Ni extraction, respectively. The results indicate that bioleaching of electronic wastes with *Acidithiobacillus* and *Acidianus Copahuensis* strains is an effective technique for the extraction of metals and it is also an environmentally friendly method.
Keywords: Acidithiobacillus ferroxidans, bioleaching, E-waste.

### **INTRODUCCIÓN**

La generación de residuos electrónicos ha aumentado exponencialmente en los últimos años, a nivel global, en 2016 se generaron 93,5 millones de toneladas, esos mismos se encuentran compuestos por materiales orgánico, cerámicos y metales como Cu, Al, Ni, Zn, Au y Ag [1]. La recuperación de los metales provenientes de residuos electrónicos ayuda a preservar las fuentes primarias de extracción y previene la degradación ambiental mientras ayuda a contribuir a una economía circular.

La biolixiviación ofrece bajo consumo de energía, bajo costo, no produce compuestos tóxicos y resulta atractiva para extraer metales contenidos en residuos electrónicos [2]. Se conoce una gran variedad de microorganismos capaces de hacerlo, en particular las bacterias pertenecientes al género *Acidithiobacillus* son aeróbicas, autótrofas y oxidan el ion ferroso (Fe<sup>2+</sup>) como fuente de energía de crecimiento para generar el ion férrico (Fe<sup>3+</sup>) (ecuación 1), luego el ion férrico oxida a metales (M) como el cobre, transformándolos a su forma soluble, ecuación 2 [3].

$$2Fe^{2+} + \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ \xrightarrow{A.ferroxidans} 2Fe^{3+} + H_2O \tag{1}$$

$$M^0 + 2Fe^{3+}_{(aq)} \rightarrow 2Fe^{2+}_{(aq)} + M^{2+}_{(aq)}$$
 (2)

Los microorganismos termófilos tienen la capacidad de utilizar azufre o hierro como dador de electrones y al trabajar a mayor temperatura pueden solubilizar metales a mayor velocidad [4] En este trabajo se compara el porcentaje de extracción de Cu, ya que es uno de los metales que se encuentra en mayor proporción en los residuos electrónicos, con la cepa de colección *Acidithiobacillus ferroxidans* (DSM 11477), y dos microrganismos procariotas autóctonos, un cultivo bacteriano aislado en el norte de la provincia de Neuquén, de un Relave minero de la localidad Andacollo RV-02, perteneciente al género *Acidithiobacillus* y una arquea termófila aislada en la zona geotermal de Copahue al Noroeste de la provincia de Neuquén, denominada *Acidianus Copahuensis* (DSMZ 29038). [4].

$$S^{0} + \frac{3}{2}O_{2} + H_{2}O \to 2H^{+} + SO_{4}^{-2}$$
 (3)

#### PARTE EXPERIMENTAL

Para realizar el ensayo de biolixiviación se utilizaron placas de circuito impreso provenientes de una notebook, primero se le realizo una separación mecánica de los plásticos para recuperar la porción que contiene mayor concentración de metales y luego se realizó una molienda en un triturador perteneciente al Asentamiento Universitario de Zapala-FAIN-UNCo. Posteriormente se realizó una separación de los distintos tamaños de residuo y se trabajó con la fracción con tamaño de partícula más pequeña, menor que malla 7 (2,83mm). Para caracterizar el contenido metálico de la muestra se realizó un ataque ácido por duplicado, en cada una se pesaron 0,5 g de residuo, se colocaron en un vaso de teflón, se agregaron 5 mL de HNO<sub>3</sub> (1+1) y 10 mL de HF concentrado, posteriormente se colocaron sobre una plancha calefactora hasta evaporación total. Una vez frío se adicionó agua destilada y filtró con un papel de filtro Whatman GP91 de 11 cm de diámetro y se llevó a 100 mL, finalmente se determinó la concentración de metales por Espectrofotometría de Absorción Atómica y por Espectrometría de Masas con Plasma acoplado Inductivamente (ICP-MS). Por otro lado, en el Instituto de Investigaciones Mineras perteneciente a la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de San Juan se realizó una cianuración, para determinar el contenido de oro en una muestra inicial de residuo triturado.

Para los ensayos de biolixiviación, se obtuvieron microorganismos de la colección de Cultivos del Laboratorio de Bioprocesos, se cultivaron las cepas *Acidithiobacillus* AF-02 y RV-02 en el medio de cultivo 9K siguiendo la técnica de Silverman y Ludgren (1959) cuya composición se encuentra en la Tabla 1, inoculando al 10% v/v a 30°C 180 rpm, (luego de varios repiques sucesivos en fase exponencial de crecimiento), y se ajustó el pH inicial a 1,8. Se cultivó *Acidianus Copahuensis* en el medio de cultivo M88 cuya composición se encuentra en la Tabla 2 y se complementó con azufre 1 gL<sup>-1</sup>, se ajustó el pH inicial a 3.0, en un baño a 70°C a 80 rpm.

Compuesto	g.L <sup>-1</sup>	Elementos trazas	g.L <sup>-1</sup> (0,1ml)
(NH4)2SO4	0,132	MgCl <sub>2</sub> .4(H <sub>2</sub> O)	0,099
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	0,030	ZnCl <sub>2</sub>	0,068
CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,147	CoCl <sub>2</sub> .6(H <sub>2</sub> O)	0,10
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,022	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,031
Fe <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> 0	44,6	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4.</sub> 2H <sub>2</sub> O	0,012
Agua destilada	1000 ml	$CuCl_2.2(H_2O)$	0,085

Tabla 1. Composición de medio 9K

Compuesto	$10 \times (gL^{-1})$	Compuesto	$10 \times (mgL^{-1})$	Compuesto	$10\times (mgL^{-1})$
(NH4) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	13,00	FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,20	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,10
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	2,80	$MnSO_4 \cdot H_2O$	0,15	VOSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,10
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	2,50	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	2,20	CoSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	0,18
CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,70	$CuSO_4 \cdot 7H_2O$	0,84	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	45,00
Extracto de levadura (Difco)			1,00		

Tabla 2. Composición de medio de cultivo M-88

Todos los ensayos de biolixiviación se realizaron al 1% m/v de residuo electrónico. Para los ensayos con *Acidithiobacillus* AF-02 y RV-02 se utilizaron frascos de 1L conteniendo 150 mL de medio 4,5K (misma composición que 9K pero con 22,3 g.L<sup>-1</sup> de Fe<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O) junto con el residuo electrónico, se agitó y se ajustó el pH a 1,8 con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1:3. Se agregaron 50 ml del cultivo de crecimiento con bacterias de  $1 \times 10^9$ cel.mL<sup>-1</sup> se agitó y se tomó la muestra inicial T<sub>0</sub>, se colocó en el agitador a 180 rpm a 30°C luego se tomaron muestras los días 2,4 y 8. En cada muestra se analizó el porcentaje de extracción de Cu y Ni y Fe por absorción atómica, además se midió pH, y en caso de que fuera superior a 2,4 se ajustó a 1,8 con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Se realizó en las mismas condiciones los controles estériles con el medio de cultivo 4,5K y otro con agua destilada donde se fue ajustando el pH a 2.0.

Con el fin de comparar la extracción metálica con un microorganismo termófilo, se determinó el porcentaje de extracción de cobre con *Acidianus Copahuensis*. Se emplearon frascos de 500 mL conteniendo 100 mL de medio M-88 junto con el residuo y 0,1 g de azufre, se inoculó y se colocó en un agitador a 80 rpm a 70°C. Por otro lado, como este microrganismo es capaz de crecer en medio ferroso [5] se realizó un ensayo con las mismas condiciones suplementado con 2,05 g de Fe<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O (4,5g.L<sup>-1</sup> de Fe); se midió el pH y se tomaron muestras los días 2, 4 y 8 para medir la concentración de Cu y Ni por absorción atómica.

### **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

El contenido de metales mayoritarios presentes en una muestra representativa del residuo electrónico analizada por ICP-MS se presentan en la Tabla 3. Se puede ver que hay componentes mayoritarios como el Cu, acompañado de una variedad de metales, algunos de ellos con valor económico como el Ni, Fe entre otros.

Metal	Cu	Fe	Al	Ca	Sn	Sr	Ni	Ba	Zn
. 1 1	29,8	4,05	3,97	1,92	1,54	0,84	0,64	0,45	0,38
g metal cada	В	Ti	Cr	Pb	Mg	Na	Mn	K	Co
100 g residuo	0,17	0,16	0,13	0,09	0,08	0,08	0,06	0,04	0,01

Tabla 3. Contenido de metal del residuo por ICP-MS

Del ensayo de cianuración se obtuvo que el contenido de oro de la muestra es de 1,61 g/ton un contenido considerable teniendo en cuenta que es un metal precioso. Estos resultados son representativos de la muestra y nos permitió conocer la distribución de metales y saber cuáles eran los mayoritarios para realizar el seguimiento en los ensayos de biolixiviación.

Tabla 4. Contenido de metales de una muestra residuo analizado con Absorción Atómica.

Metal	Cu	Fe	Ni
g de metal cada 100 g de residuo	29,5	6,9	0,9

Estos resultados corresponden a una muestra similar a la ensayada por biolixiviación, dado que el residuo es heterogéneo se obtuvieron valores distintos a los analizados por ICP-MS. En el ensayo de biolixiviación se obtuvieron los siguientes resultados



Figura 1. Porcentaje de cobre extraído por las cepas AF-02, RV-02 y los controles estériles

Se puede observar que las cepas AF-02 y RV-02 han podido extraer el metal contenido en el residuo, para el cobre (Figura 1), se alcanzó el 100,0% y 84,1% de extracción respectivamente transcurridos 8 días de ensayo, además se tomó una muestra final a los 25 días y se observó que no varía la cantidad de cobre en solución. En la Figura 2 se observa que, para níquel la máxima extracción se da con AF-02 el cuarto día y luego disminuye, con RV-02 se logra una máxima extracción a los 8 días del 26,9%. Para el hierro se puede ver que se alcanza una mayor

extracción en el estéril suplementado con hierro del 75,8% el día 8, mientras que ambas cepas dan una mayor extracción el día 2 del 61,3%.



Figura 2. Porcentaje de níquel y hierro extraído por las cepas AF-02, RV-02 y controles estériles.

Con respecto al pH se observó que inicialmente aumentó y esto se debe a que el residuo ha sido reportado como alcalino[6] y fue necesario agregar  $H_2SO_4$  para disminuirlo y mantenerlo a un valor apto para los microorganismos, a su vez la variación del pH afecta el contenido de los metales en solución ya que puede causar la precipitación de hierro en forma de jarosita y arrastrar al níquel, además al disminuir el contenido de hierro se produce una menor extracción de los metales a solución según la ecuación 2.



Figura 3. Porcentaje de cobre extraído por *Acidianus Copahuensis* (DSMZ 29038) en un medio con azufre, y en medio con azufre y hierro.

En la Figura 3 se observa en el ensayo de biolixiviación con la arquea termófila *Acidianus Copahuensis*, este ensayo se llevó a cabo para saber si al utilizarla es posible lograr un mayor porcentaje de extracción que para las mesófilas es por eso que solo se evaluó la extracción de cobre que se encuentra en mayor proporción. En el ensayo con medio de cultivo suplementado solo con azufre, el porcentaje de extracción va aumentando lentamente y se observa en el día 8 una extracción del 31,0% mucho menor a la que se lograba con los microrganismos mesófilos. Para el ensayo con *Acidianus Copahuensis* en medio suplementado con azufre y hierro se logra una mayor extracción de cobre al cuarto día de 87,9%. En ambos ensayos se controló el pH y fue disminuyendo gracias a la interacción de las bacterias con azufre que genera formación de

ácido (ecuación 3), además, en el ensayo enriquecido con hierro se observó que precipita gran cantidad de jarosita que puede ser la causa de la disminución de extracción de cobre en los últimos días ya que al disminuir la cantidad de  $Fe^{3+}$  en solución disminuye la capacidad de llevar a solución al cobre según la ecuación (2).

Si se piensa en un proceso de extracción a gran escala hay que tener en cuenta que se puede lograr una extracción más rápida en estas condiciones, pero es mayor el consumo de energía y es necesario realizar la separación del cobre rápidamente ya que luego se ve afectado por la formación de jarosita.

### CONCLUSIONES

A partir de este trabajo se observó que los tres microorganismos tienen capacidad de extraer los metales que contienen los residuos electrónicos y comparando se observó que el ensayo con *Acidithiobacillus ferroxidans* logró extraer el 100,0% del Cu a los 8 días y RV-02 extrajo un 84,1 % en ese mismo tiempo. En el ensayo con *Acidianus Copahuensis* se logró una mejor extracción de Cu a los 4 días del 87,9%. Con los resultados se puede concluir que fue efectivo realizar la extracción de metales por biolixiviación y este es un método amigable con el medio ambiente.

### AGRADECIMIENTOS

Se agradece a: Asentamiento Universitario de Zapala FAIN-UNCo por la asistencia en la molienda de los residuos electrónicos. Instituto de Investigaciones Mineras FAIN-UNSJ por realizar cianuración a la muestra y las mediciones del contenido de oro y metales por ICP-MS.

### REFERENCIAS

- 1. G. Chauhan, P. Jadhao, K. Pant, et al. "Novel technologies and conventional processes for recovery of metals from waste electrical and electronic equipment: Challenges & opportunities- A review" J. Environ Chem. Eng, 6, 1288-1302, 2018.
- 2. H. Srichandan, R. K. Mohapatra, P. KParhi and S. Mishra "Bioleaching approach for extraction of metal values from secondary solid wastes: a critical review" Hydrometallurgy, 189, 105-122, 2019.
- 3. T. Yang, Z. Xu, et al. "Factors influencing bioleaching copper from waste printed circuit boards by *Acidithiobacillus ferroxidans*". Hydrometallurgy, 97, 29-32, 2009.
- 4. https://www.ncbi.nlm.nih.gov/Taxonomy/Browser/wwwtax.cgiid=1160895
- 5. M.A Giaveno, M.S. Urbieta, J.R Ulloa, E.G. Toril, and E.R. Donati. "Physiologic versatility and growth flexibility as the main characteristics of a novel thermoacidophilic Acidianus strain isolated from Copahue geothermal area in Argentina." Microb. Ecol. 65:336-346, 2013.
- 6. H. Brandl, R. Bosshard and M. Wegmann, "Computer-munching microbes: metal leaching from electronic scrap by bacteria and fungi". Hydrometallurgy 59, 319–326, 2001.

# OPTIMIZACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE UN CONSORCIO MICROBIANO APLICADO A LA BIOMINERÍA OPTIMIZATION AND CHARACTERIZATION OF A MICROBIAL CONSORTIUM APPLIED TO BIOMINING

Ulloa, J.R.<sup>1,2</sup>; Martinez Stagnaro, S.<sup>1,2</sup>; Chiacchiarini, P.<sup>1,2</sup>; Quatrini, R.<sup>3</sup>; Giaveno, A.<sup>1,2</sup>

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

<sup>2</sup>PROBIEN (CONICET-UNCo), Fac. de Ingeniería, Buenos Aires 1400, (8300) Neuquén, Argentina.

<sup>3</sup>Microbial Ecophysiology Laboratory, Fundación Ciencia y Vida, Santiago, Chile. jose.ulloa@fain.uncoma.edu.ar

### RESUMEN

La biominería es un desarrollo biotecnológico que utiliza microorganismos para optimizar los procesos de extracción de metales. Lamentablemente, la biominería mantiene una relativa baja eficiencia en los procesos de extracción y motiva su optimización para hacerla más atractiva y expandir su utilización. El objetivo de este trabajo es contribuir al conocimiento, mejora y optimización de consorcios microbianos utilizando comunidades microbianas nativas. Se seleccionó un consorcio nativo con capacidades metabólicas para oxidar hierro(II) y azufre proveniente del distrito minero Andacollo (Neuquén, Argentina). A este consorcio se lo adaptó y domesticó para biooxidar el concentrado refractario de oro que se produce en la planta de proceso de domesticación fueron analizados mediante estudios de metagenómica dirigida del gen ARNr 16S. Se observó una mejora en la capacidad del consorcio para oxidar hierro y azufre, lo que se tradujo en un aumento en la cantidad del oro y plata recuperada a partir del mineral durante la biooxidación de un concentrado de oro en un reactor *airlift*. Adicionalmente, se observaron fuertes cambios en la estructura poblacional del consorcio domesticado destacándose la dominancia de una cepa de *Acidithiobacillus ferrooxidans*.

Palabras Clave: biominería, optimización, consorcio microbiano, metagenómica.

## ABSTRACT

Biomining is a biotechnological development that uses microorganisms to optimize metal extraction processes. Unfortunately, biomining maintains a relatively low efficiency in the extraction processes and motivates its optimization to make it more attractive and expand its use. This work aims at contributing to the knowledge, improvement and optimization of microbial consortia using native microbial communities. A native consortium with metabolic capacities to oxidize iron (II) and sulfur from the Andacollo mining district (Neuquén, Argentina) was selected. This consortium was adapted and domesticated to bio-oxidize the refractory gold concentrate produced in the processing plant at the aforementioned site. Changes in the structure of the consortium during the domestication process were analyzed by means of directed metagenomics studies of the 16S rRNA gene. An improvement in the consortium's ability to oxidize iron and sulfur was observed, which resulted in an increase in the amount of gold and silver recovered from the mineral during biooxidation of a gold concentrate in an airlift reactor. Additionally, strong changes were observed in the population

structure of the domesticated consortium, highlighting the dominance of *Acidithiobacillus ferrooxidans* strain.

Keywords: biomining, optimization, microbial consortium, metagenomics.

### INTRODUCCIÓN

Los microorganismos aplicados a las operaciones biomineras deben presentar una serie de características que les permitan crecer y desarrollarse en las condiciones fisicoquímicas impuestas por el bioproceso. Un desafío clave para el crecimiento microbiano es la composición química del medio lixiviante donde se desarrollan, el cual presenta altas concentraciones de cationes y aniones. Estas condiciones van a depender principalmente del método seleccionado para dicho bioproceso y de las características del mineral a tratar. Sumado a esto, los microorganismos de la biominería deben soportar las fluctuaciones operativas (por ejemplo, reactivos de flotación) y la competencia directa con los microorganismos nativos presentes en el mineral o en el concentrado minero.

Otro aspecto a tener en cuenta al momento de optimizar un consorcio es el proceso de adaptación. Este es un proceso que ocurre naturalmente y genera cambios tanto a nivel de comunidades como a nivel de cepa microbiana. En la industria biominera, como en otras, los microorganismos adaptados a ambientes específicos por largos períodos de tiempo presentan mejores resultados y eficiencia [1]. Si bien en biominería no hay un protocolo establecido de cómo se debe realizar el proceso de adaptación, usualmente consiste en subcultivos seriados en presencia del mineral o del concentrado a tratar, en concentración ascendente o constante [2, 3, 4]. Profundizando en este aspecto, se suele emplear el término "domesticación" que hace referencia a la selección artificial de especies nativas para obtener variantes cultivadas con características deseables y capacidades mejoradas para prosperar en entornos creados por el hombre [5]. Este tipo de proceso usualmente requiere largos periodos de tiempo. A pesar del hecho, de que la disolución de minerales mediada por microorganismos constituye una práctica empírica-biotecnológica milenaria, poco se sabe sobre la domesticación de las comunidades y cepas microbianas acidófilas. Se han observado patrones complejos de domesticación en varias especies microbianas relacionadas con la producción de alimentos [5, 6], incluidas la ganancia de genes, la pérdida de genes y los altos niveles de transferencia horizontal de genes específicos para rasgos de supervivencia. Todos estos eventos han sido reportados también para especies acidófilas [7].

Por todo lo aquí expuesto, el proceso de domesticación podría ser una estrategia muy beneficiosa para obtener consorcios microbianos optimizados para biooxidar el concentrado minero de Andacollo.

### PARTE EXPERIMENTAL

### Toma y selección de muestras con microorganismos hierro y azufre oxidantes

Para realizar este trabajo se tomaron 9 muestras directamente relacionadas a la actividad extractiva en el emplazamiento minero Andacollo ubicada en el noroeste de la provincia de Neuquén. Estas muestras fueron utilizadas como fuente de microorganismos para la obtención y selección de consorcios microbianos con aptitudes para biooxidar el concentrado de oro y plata de naturaleza rafractaria que se produce en emplazamiento Andacollo. Se utilizaron diferentes medios de cultivos y condiciones orientadas a la selección y enriquecimiento de microorganismos acidófilos mesófilos oxidantes de hierro y azufre (medio DSMZ 882 a 30 y 45 °C; medio 9K a 30 °C, ambos a pH 1,8; medio 0K-S° a pH 3).

Esta etapa se realizó en frascos de 125 mL conteniendo 30 mL del respectivo medio de cultivo. Cada frasco fue inoculado con 3 g o 3 mL según la naturaleza de la muestra e incubados en agitación (120 rpm) a 30°C o 45°C según corresponda. En todas las variantes ensayadas se realizó un control negativo en los cuales el inóculo fue reemplazado por igual volumen de solución de timol en metanol al 2 % p/v.

En esta etapa se seleccionó al consorcio microbiano cuyas velocidades de oxidación de Fe y S la hicieron promisorias para evaluar en una segunda etapa su capacidad oxidativa en presencia del concentrado minero. El consorcio con mejores aptitudes fue aclimatado a la presencia del concentrado y posteriormente realizar los ensayos de domesticación a largo plazo.

### Ensayo de domesticación a largo plazo

El proceso de domesticación consistió en cultivos seriados en un reactor *airlift* con agitación neumática, con recirculación de flujo inverso y un caudal volumétrico de gas de  $5 \times 10^{-5}$  m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>. El mismo fue operado en modo discontinuo y una densidad de pulpa del 3 % p/v.

El reactor fue inoculado (10 % p/v) con el consorcio aclimatado al bajo pH y adaptado al concentrado refractario de oro, en ausencia de fuentes de energía adicionales. Las variaciones en el pH, la concentración total de hierro y zinc fueron determinadas periódicamente. El estado de la flora microbiana fue monitoreado mediante observaciones al microscopio. Cada 70 días (1 ciclo), una muestra del consorcio en evolución se retiró del reactor y se usó como inoculante para el siguiente ciclo. Entre los ciclos, tanto el medio salino como el CR se reemplazaron y el reactor se volvió a inocular con los consorcios en evolución (a 10 % v/v). El pH se mantuvo a 1,8 durante toda la duración del experimento y la temperatura se fijó a 30 °C. Las muestras para el análisis molecular (10 mL) también se recogieron en estos puntos y los sedimentos celulares se almacenaron a -80 °C. Se seleccionaron tres muestras correspondientes a la finalización de los ciclos 0, 5 y 10 para el análisis metagenómico como se describe en [8]. Estas mismas muestras fueron utilizadas para realizar un proceso de cianuración el cual fue realizado por gentileza del laboratorio a cargo del Dr. Quinzano (Instituto de Investigaciones Mineras. Universidad Nacional de San Juan).

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### Domesticación del consorcio en un proceso de biooxidación a largo plazo

De las 9 muestras tomadas en el distrito minero de Andacollo se seleccionó la muestra proveniente de un pasivo minero llamado "Relave Viejo" debido a que el consorcio que se obtuvo de esta muestra presentaba alta tasa de oxidación de Fe y S (datos no mostrados). Los resultados obtenidos durante el proceso de domesticación se muestran en la Figura 1, en la cual se ven claras diferencias en el perfil de biooxidación (liberación de hierro pasó de una tasa de 0,02 días<sup>-1</sup> a 0.05 días<sup>-1</sup> y liberación de zinc de 0.01 días<sup>-1</sup> a 0.03 días<sup>-1</sup>), con un efecto positivo evidente en el tratamiento del concentrado refractario de oro. Antes de los 30 días, en la medición de ambos elementos se observa que el consorcio no domesticado pareciera tener mejor desempeño que el domesticado. Sin embargo, después de los 30 días el consorcio domesticado presentó un mejor desempeño, solubilizando un 5,7 % y un 25,1 % más de hierro y zinc respectivamente. En el control negativo la liberación de hierro y zinc fue casi nula observándose el efecto de los microorganismos sobre el concentrado minero.



Figura 1. Cinéticas de oxidación del concentrado minero seguido por la liberación de hierro y zinc en el consorcio domesticado (Ciclo 10) y no domesticado (Ciclo 0).

El proceso de cianuración realizado al final del de cada ciclo refleja también el beneficio de tratar un concentrado refractario mediante métodos de biooxidación. Como se puede observar en la Tabla 1, del concentrado no tratado solo se obtuvo un 37,1 % de oro y 59,68 % de plata por cianuración. Estos valores indican que el concentrado es altamente refractario dado que se obtiene menos del 50 % mediante el proceso de cianuración [9]. Después del pretratamiento en el Ciclo 0 y Ciclo 10 el rendimiento de la extracción mejora notablemente. Estos resultados están en concordancia con lo presentado en la Figura 1. Por otra parte, el consumo de cianuro también se redujo, generando así, una reducción en el impacto negativo.

	Au <sup>a</sup>	Ag <sup>a</sup>	NaCN <sup>b</sup>	Ca(OH)2 <sup>b</sup>
Concentrado no tratado	37,1	59,68	5,42	16,6
Concentrado biooxidado Ciclo 0	56,36	75,17	5,01	21,33
Concentrado biooxidado Ciclo 10	90,32	94,2	4,63	21,33

 Tabla 1. Cianuración del concentrado refractario de Andacollo por consorcios microbiano adaptado y no adaptado.

Referencia: <sup>a</sup> expresado en porcentaje, <sup>b</sup> expresado en kg/t

El mejor desempeño logrado por el consorcio del Ciclo 10, es indicativo de un proceso de adaptación subyacente a largo plazo, como se observa también para consorcios diseñados que enfrentan exposición al oro [3], cobre [10], o concentrados de calcopirita [11]. Sin embargo, el efecto de la domesticación a largo plazo rara vez se ha estudiado, por ejemplo, 40 semanas [12] o 60 semanas [13], independientemente del tipo de consorcio considerado (diseñado o nativo). La mayoría de los reportes indican que los microorganismos autóctonos casi invariablemente se eliminan al inicio del experimento [13], o bien su desarrollo no se ha seguido en el tiempo [14], por lo tanto, los cambios en la estructura de la comunidad indígena y / o los cambios genéticos en los miembros de la comunidad son poco conocidos.

La abundancia relativa de los diferentes taxones se muestra en la Figura 2 y evidencia la existencia de cambios muy grandes en la estructura de los consorcios durante el proceso de domesticación. A nivel de filo (Figura 2A), la comunidad microbiana inicial estaba compuesta principalmente por Proteobacterias y Actinobacterias del grupo Terrabacteria, comúnmente encontrada en suelos. A partir del Ciclo 1 en adelante, los últimos taxones fueron superados gradualmente por las Proteobacterias, que alcanzaron una abundancia final > 90 % en los consorcios domesticados. Una comparación de la abundancia de las 20 ASV's (*Amplicon Sequence Variant*) principales en los niveles taxonómicos más altos (clase / orden) muestra una estructura comunitaria altamente desigual a lo largo de los ciclos de adaptación (Figura 2B). Durante el Ciclo 1, los *acidithiobacilli* comenzaron a superar en número a los otros órdenes taxonómicos (p. Ej., *Pseudomonadales*), con un claro dominio sobre los otros microorganismos presentes al final del proceso de domesticación. Las especies del género *Acidithiobacillus* pasaron del 15 % en RVSc (muestra original a partir de la cual se obtuvo el consorcio) al 90 % en el Ciclo 10. (Figura 2C).



Figura 2. Abundancia relativa de los Principales 100 ASV's (Top 100), los números están puesto sólo en los taxones más abundantes. ASV (*Amplicon Sequence Variant*).

### REFERENCIAS

- 1. M. Elzeky, Y.A. Attia. "Effect of bacterial adaptation on kinetics and mechanisms of bioleaching ferrous sulfides". Chem. Eng. J. Biochem. Eng. J. 56, 115–124, 1995.
- 2. D.F. Haghshenas, E.K. Alamdari, M.A. Torkmahalleh, B. Bonakdarpour, B. Nasernejad. "Adaptation of *Acidithiobacillus ferrooxidans* to high grade sphalerite concentrate. Miner". Eng. 22, 1299–1306, 2009.
- 3. J. Hong, R.A. Silva, J. Park, E. Lee, J. Park, H. Kim. "Adaptation of a mixed culture of acidophiles for a tank biooxidation of refractory gold concentrates containing a high concentration of arsenic". J. Biosci. Bioeng. 121, 536–542, 2015.
- 4. I.S. Kim, J.U. Lee, A. Jang. "Bioleaching of heavy metals from dewatered sludge by *Acidithiobacillus ferrooxidans*". J. Chem. Technol. Biotechnol. 80, 1339–1348, 2005.
- B. Gallone, S. Mertens, J.L. Gordon, S. Maere, K.J. Verstrepen, J. Steensels. "Origins, evolution, domestication and diversity of Saccharomyces beer yeasts". Curr. Opin. Biotechnol. 49, 148–155, 2017.
- 6. G.L. Douglas, T.R. Klaenhammer. "Genomic evolution of domesticated microorganisms". Annu. Rev. Food Sci. Technol, 1, 397–414, 2010.
- R. Quatrini. "The flexible genome of acidophilic prokaryotes", in: Quatrini, R., Johnson, D.B. (Eds.), Acidophiles: Life in extremely acidic environments, Poole: Caister Academic Press, Norfolk, pp.199–220, 2016.
- 8. A. Nuzzo, A. Satpute, U. Albrecht, S.L Strauss. "Impact of Soil Microbial Amendments on Tomato Rhizosphere Microbiome and Plant Growth in Field Soil". Microb Ecol, 2020.
- 9. J.P. Vaughan. "The process mineralogy of gold: The classification of ore types". JOM. 56, 46–48, 2004.
- A.G Hedrich, M Guézennec, M. Charron, A. Schippers, C. Joulian. "Quantitative monitoring of microbial species during bioleaching of a copper concentrate". Front. Microbiol. 7, 1–11, 2016.
- Z. Wang, W. Zeng, G. Qiu, Chen, X. "A moderately thermophilic mixed microbial culture for bioleaching of chalcopyrite concentrate at high pulp density". Appl. Environ. Microbiol, 80, 741–750, 2014.
- K. Wakeman, H. Auvinen, D.B. Johnson. "Microbiological and geochemical dynamics in simulated-heap leaching of a polymetallic sulfide ore". Biotechnol. Bioeng. 101, 739–750, 2008.
- 13. L.A. Mutch, H.R. Watling, E. Watkin. "Microbial population dynamics of inoculated low-grade chalcopyrite bioleaching columns". Hydrometallurgy 104, 391–398, 2010.
- P. Spolaore, C. Joulian, J. Gouin, D. Morin, P. D'Hugues. "Relationship between bioleaching performance, bacterial community structure and mineralogy in the bioleaching of a copper concentrate in stirred-tank reactors". Appl. Microbiol. Biotechnol, 89, 441–448, 2011.

# BIORREACTORES EN ESCALA PARA ESTUDIOS DE BIOLIXIVIACIÓN DE URANIO BIOREACTORS IN SCALE-UP APPLIED TO URANIUM BIOLEACHING

Venturini, M.<sup>1</sup>; Espantoso, M.<sup>1</sup>; Silva Paulo, P.<sup>1</sup>; Sobral, L.<sup>2</sup>; Karkanis, C.<sup>1</sup>; Ceballos, E.<sup>3</sup>; López, L.<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup> Centro de Tecnología Mineral. Av. Pres. Kennedy, 1243 - SL 304/305 - Centro, Duque de Caxias RJ. Brasil

<sup>3</sup> Comisión Nacional de Energía Atómica – Reg. Noroeste, Av. República de Bolivia 4750, A4400, Argentina.

venturini@cnea.gov.ar

### RESUMEN

El objetivo del siguiente trabajo fue diseñar biorreactores y evaluar el comportamiento de la biolixiviación en columna de manera de simular una biopila. En una primera etapa, se estudió la presencia de bacterias autóctonas en 3 minerales argentinos. Los resultados obtenidos en el biorreactor a escala mostraron la formación de yeso pero que esto puede evitarse si se realiza un lavado previo con ácido clorhídrico HCl (0.1M). El estudio en escala permitió establecer variables de transferencia de masas y de dinámica de biolixiviación es escala.

Palabras clave: uranio, biolixiviación, bioreactor.

### ABSTRACT

The objective of this work was design bioreactors and evaluate the behavior in a column of bio leaching to establish a simulation in a bioheap. In a first stage, the presence of native bacteria from 3 Argentine minerals was studied. The results obtain at bioreactor at scale showed formation of gypsum which can be avoided with a washing with hydrochloric acid HCl (0.1M) The scale study establishes mass transfer variables and bioaching dynamics is scale.

Keywords: uranium, bioleaching, bioreactor.

### INTRODUCCIÓN

En el marco de la introducción de biotecnología aplicada a la industria nuclear, se decidió estudiar la viabilidad del proceso de biolixiviación en biorreactores de escala con el fin de obtener parámetros de operación y estudios de bioprocesos.

En una primera etapa, se realizaron distintos aislamientos no selectivos de los tres (3) sitios (D. Otto, S. Pintada y C. Solo), con medios de cultivo para acidófilos y neutrófilos autotróficos y cultivos con *AcidiThiobacillus (At y Af)*.

Posteriormente, se estudió el comportamiento en una escala mayor con el mineral de S. Pintada a modo de estudios de modelado, se diseñó un reactor del tipo Airlift de flujo interno para la bioaumentación de biomasa, el cual se conectó a una columna de lecho empaquetado, de esta manera, se simularon las condiciones de operación de una biopila.

En la operación se observó un taponamiento por lo que se debió realizar un lavado ácido con HCl evitando la formación de yeso (CaSO<sub>4</sub>). En términos de bioprocesos se obtuvieron parámetros del tipo Monod ( $V_{max}$  y el K<sub>s</sub>) preliminares para obtener variables de inhibición.

### **MATERIALES Y MÉTODOS**

### Minerales

Composición y procedencia de los materiales han sido los siguientes:

*Sierra Pintada*, ubicada en la zona central de la provincia de Mendoza, su composición elemental es: U (ppm) 1254, P=189 con un contenido de 40% de  $CO_3^{-2}$ . *Cerro Solo*, ubicado en la meseta de Chubut en el departamento de Sarmiento. Su composición es U (ppm) 4480, P=2930, y Ca, S y Fe 2,73; 3.49; 1,95 respectivamente. El contenido de C fue 2930. *Cerro Don Otto*, ubicado en la provincia de Salta. Su composición elemental fue de U (ppm) 704, P=0,29 y K, Ca, S, Fe con 4,64; 2,56; 4,04 respectivamente. El  $CO_3^{-2}$  (por descarte) obtenido fue de entre 20-25%.

### Aislamientos

Los muestreos se realizaron tomando dos (2) gramos de mineral, se cultivaron en Erlenmeyer de 500ml con 200ml de volumen útil a 25 °C por 60 días en agitación a 120rpm. Luego, las muestras fueron centrifugadas a 5000rpm por 20 min., se tomaron 1g peso húmedo y se cultivó en diferentes medios para obtener aislamientos en medios selectivos [1] X:

Aeróbicas Neutrofilias con materia org.	Rittenberg + 1g de sacarosa pH=7			
Aeróbicas Acidófilas con materia Orgánica	Mackintosk + 1g citrato de sodio pH=2.2			
Leptotrix y Gallionella	DSMZ 803 y 141			
Aeróbicos sulfuros oxidantes moderados	Rittenberg + 1g NaS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> pH= $6.5$			
Aeróbicos Sulfuros oxidantes	Mackintosh+1g NaS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> pH=2.2			
Sulfato reductoras	Postgate B. pH=7.02			
Hierro reductoras	9K pH=2.2			
Nitrato oxidantes	Desnitriticantes			

Tabla 1. Aislamientos y medios utilizados

### Parámetros de crecimiento de cultivos

Se decidió estudiar la velocidad máxima de crecimiento por el método de velocidades iniciales (Monod), en concentraciones crecientes de azufre hidratado de 0; 0,3; 3,4; 34 y 320 mg/l, al cabo de 5 días, se realizaron los recuentos en cámara de recuento. La linealización y determinaron las  $V_{max}$  y le K<sub>af</sub>. Se realizo por el método de Eddie Hostee [2, 3]. Las determinaciones de pH y ORP fue obtenido por el sensor especifico semanalmente.

### Bioreactores

AirLift según parámetros de diseños de Merchuk [4].

Tabla 2. Bioreactores diseñados	para la bioaumentación	AirLift y biolixiviación	Biopila.
---------------------------------	------------------------	--------------------------	----------

Volumen 51	М	A	and the
А	0.102		
В	0.0620	Č	
С	0.0248		
D	0.0061	B	1. 高速度用
Ε	0.0377	AL 05/10	

Volumen 15l.	Metros	3-1-8-7	
А	1,7		
B (diámetro)	0,2		HE TRUE
С	1,1		
D altura	0,2		
aireador			
Е	0,1		
diámetros		56I 12	J.
centrales			
		7	

El flujo de aire, el cual fue contralado por un caudalímetro 0-14ml/min. a contracorriente fue de 48 ml/ml por bombeo peristáltico.

### Caracterización elemental de los minerales

El análisis cualicuantitativo se realizó con 10  $\mu$ l de muestra en un espectrómetro de S2 PICOFOX (Bruker AXS Microanálisis GmbH, Berlín, Alemania).

### RESULTADOS

## Aislamientos

### **Cerro Don Otto**

En las Figura 1 A) se observa la evolución de los cultivos neutrófilos en medio Rittenberg. El pH descendió de pH=7 a 4,5-5, acompañado por el ORP. Probablemente, sea por la oxidación del reducido material pirítico y, la producción de  $H_2SO_4$ . En tanto, los cambio en el ORP podría deberse al aumento de especies reductoras o el consumo de especies oxidantes. Los cultivos con medios acidófilos 1b no mostraron cambios significativos. Los aislamientos se muestran en a Tabla 3.



Figura 1. Perfil de ORP y pH de medios neutrófilos A) acidófilos B).

Aeróbicas Neutrofilias con materia org.	$6.1 \times 10^3$ bact/ml		
Aeróbicas Acidófilas con materia Orgánica	Sin Numero Detectable		
Leptotrix y Gallionella	Sin Numero Detectable		
Aeróbicos sulfuros oxidantes moderados	5x10 <sup>4</sup> Bact/ml		
Aeróbicos Sulfuros oxidantes	Sin Numero Detectable		
Sulfato reductoras	Sin número detectable		
Hierro reductoras	Sin Número detectable		
Nitrato oxidantes	2.2x10 <sup>2</sup> Bact. /ml		

Tabla 3. Aislamientos en medios selectivos del Cerro Solo.

#### Sierra Pintada

Los resultados de los aislamientos provenientes del mineral de Sierra en medio neutrófilos sulfuro oxidantes mostraron un número apreciable y un marcado descenso de pH, sin cambios en el ORP. En el medio de cultivo acido se observó una escasa producción de biomasa (al cabo de 60 días), coincidentes con las determinaciones de pH y ORP (Figura 2 B).



Figura 2. Aislamientos en el mineral de Sierra Pintada. A) Acidófilos y B) Neutrófilos.

Los resultados de los aislamientos se muestran en la Tabla 4.

rubiu in rubiumentos en medios serecurios pulu los cultivos en ecito polo.		
Aeróbicas Neutrófilas con materia org.	$6.1 \times 10^3$ bact/ml	
Aeróbicas Acidófilas con materia Orgánica	4.5x10 <sup>2</sup> Bact/ml	
Leptotrix y Gallionella	Sin número detectable	
Aeróbicos sulfuros oxidantes moderados	7.5x10 <sup>4</sup> Bact/ml	
Aeróbicos Sulfuros oxidantes	Sin Numero Detectable	
Sulfato reductoras	Sin número detectable	
Hierro reductoras	Sin Número detectable	
Nitrato oxidantes	$2.2 \times 10^2$ Bact. /ml	

Tabla 4. Aislamientos en medios selectivos para los cultivos en Cerro Solo.

### **Cerro Solo**

El cultivo realizado en medio acido no tuvieron resultados apreciables. Sin embargo, se destaca que un reducido número de microorganismos han sido observados en una etapa inicial, que al cabo de 20 días perdieron su viabilidad, hecho que también fue acompañado por no observarse cambios en el pH y ORP.



Figura 3. Aislamientos de Cerro Solo.

Los aislamientos no han tenido resultados positivos en cuanto al crecimiento de bacterias. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

Bacterias Aeróbicas Neutrófilas con materia org.	Sin número detectable				
Bacterias Aeróbicas Acidófilas con materia Orgánica	Escaso número de bact.				
Leptotrix y Gallionella	Sin número detectable				
Aeróbicos Sulfuros oxidantes	Sin Numero Detectable				
Sulfato reductoras	Sin número detectable				
Hierro reductoras	Sin Número detectable				

Tabla 5. Aislamientos selectivos del cultivo del Cerro Solo.

### Modelado con cepas de colección.

Los resultados de las linealizaciones y la curva de crecimiento se muestran en las siguientes Figura 4 A) y B). En este sentido, siguiendo con los ajustes de Hanes – Wollf, la ecuación de Monod sería:



Figura 4. Linealización de Hanes – Wolf para At. Con sulfuro como sustratos.

Posteriormente se adicionaron estos cultivos a los minerales de Sierra Pintada y Cerro Solo mostrando la siguiente evolución:



Figura 5. Linealización de Hanes – Wolf para At. Con sulfuro como sustratos.

En un principio, la determinación de uranio mostraba que el cultivo inoculado tenía una evolución significativa mayor con respecto al no inoculado. Sin embargo, al cabo de los 30 días, la liberación de uranio del no inoculado alcanzo al control negativo (sin inocular).

### Prototipo de reactores

El Bioreactor aeróbico de bioamentación se estudió en función del caudal de aire y el flujo, (Hold Up). En la imagen se destacan 4 flujos de aire 0.1, 0.2, 0.4 1 mm/min la fotografía 1 (Figura 6), corresponde al flujo de 0.1mm/min con forma redonda, mientras que en el resto se destacan las formas ovaladas, en las se producen por la fuerza de ascenso y la presión del líquido. Este tipo de flujo es indeseable ya que, desordena el flujo pistón ascendente, mostrando un aceptable desarrollo de biomasa.



Figura 6. Fotografía 1-Relacion de flujo de aire y Hold Up en Bioreactor AirLift.

El comportamiento de la biolixiviación en columna produjo el taponamiento por la formación de  $CaSO_4$  (yeso) en el caso del mineral de Sierra Pintada. Esto fue comprobado cuando se realizó un lavado acido con HCl 1M de manera de eliminar el  $CaCO_3$ , y luego se centrifugo y llevo el sobrenadante para la precipitación del  $Ca^{2+}$ .

### CONCLUSIONES

No se lograron aislamientos de los minerales probablemente, por los efectos inhibitorios de los minerales. En biorreactores, si se evita la formación de yeso y, por ende, el taponamiento, el flujo y performance son aceptable, aunque se requieren más estudios. Sin embargo, a modo de escalad los biorreactores de producción de biomasa (Air Lift) y los de biopila, han sido una herramienta satisfactoria y económicas para el desarrollo de la Biominería.

## BIBLIOGRAFÍA

- 1. P.N. Kassem Alef. Methods in Applied Soil Microbiology and Biochemistry 1st Edition; Academic Press, 2002; ISBN 978-0-08-052748-2.
- J. Monod, J. Wyman and J.P. Changeux. "On the Nature of Allosteric Transitions: A Plausible Model". J. Mol. Biol., 12, 88–118, doi:10.1016/S0022-2836(65)80285-6. 1965.
- 3. M. Muloiwa, S. Nyende-Byakika and M. Dinka. "Comparison of Unstructured Kinetic Bacterial Growth Models". South Afr. J. Chem. Eng., 33, 141–150, doi:10.1016/j.sajce.2020.07.006. 2020.
- J.C. Merchuk, J.C. and M. Gluz. "Bioreactors, Air-lift Reactors". In Encyclopedia of Bioprocess Technology; American Cancer Society, 2002 ISBN 978-0-471-25058-6. 2002.

# Procesamiento de Arenas

# para Fracturación (fracking)

# CÁLCULO DE LA REDONDEZ DE ARENAS PARA FRACTURACIÓN HIDRÁULICA POR MEDIO DE VISIÓN ARTIFICIAL Y TRANSFORMADA DE FOURIER ROUNDNESS CALCULUS OF FRACKING SANDS USING ARTIFICIAL VISION AND FOURIER TRANSFORM

Chuk, O.D.<sup>1</sup>; Rodriguez Medina, C.G.<sup>1</sup>; Luna, A.L.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones Mineras, Facultad de Ingeniería, USNJ. dchuk@unsj.edu.ar

### RESUMEN

La distribución granulométrica, la esfericidad y la redondez son tres medidas geométricas claves para establecer la calidad de arenas para apuntalamiento en fracturación hidráulica (fracking).

Las técnicas de evaluación de las dos últimas, fijadas por la norma API RP 19 B y C, dependen de la experiencia de un operador para comparar cualitativamente la forma de 20 granos elegidos al azar con figuras de referencia preestablecidas en una tabla (Krumbein y Sloss, 1963). Esto carga a la evaluación de subjetividad y potenciales errores.

Una forma de no depender del entrenamiento de un operador es el uso de técnicas de cálculo de propiedades geométricas de partículas a partir de visión artificial. Uno de los problemas que debe enfrentarse en su desarrollo es la gran dispersión que existe en cuanto a los criterios de cálculo. Entre las medidas ya citadas, la bibliografía reporta por lo menos veinte maneras distintas de calcular la redondez. En particular, el análisis frecuencial por medio de la transformada de Fourier se presenta como una alternativa sumamente eficiente, ya que es lógico deducir que las componentes a distintas frecuencias del desarrollo polar del contorno de la partícula en 2D crecerán con la rugosidad de la misma.

En el presente trabajo se muestra el desarrollo de un algoritmo de medición de redondez a partir las potencias espectrales medidas por la transformada de Fourier, su ajuste y la validación del procedimiento.

Palabras Clave: arenas de fracturación, redondez, visión artificial, transformada de Fourier.

### ABSTRACT

The particle size distribution, sphericity and roundness are three key geometric measures to establish the quality of fracking sands.

The evaluation techniques of the last two, established by the API RP 19 B and C norms, depend on the experience of an operator to qualitatively compare the shape of 20 grains chosen at random with preset reference figures in a table (Krumbein and Sloss, 1963). This loads the evaluation of subjectivity and potential errors.

One way of not depending on the training of an operator is the use of techniques for calculating the geometric properties of particles from artificial vision. One of the problems that must be faced in its development is the great dispersion that exists regarding the calculation criteria. Among the measures already cited, the bibliography reports at least twenty different ways of calculating roundness. In particular, the frequency analysis by means of the Fourier transform is presented as a highly efficient alternative, since it is logical to infer that the components at different frequencies of the polar development of the 2D particle contour will grow with its roughness.

The present work shows the development of a roundness measurement algorithm based on the spectral powers measured by the Fourier transform, its adjustment and the validation of the procedure.

Keywords: fracking sands, roundness, artificial vision, Fourier transform.

## INTRODUCCIÓN

Para lograr la liberación del hidrocarburo en yacimientos que contienen petróleo o gas de esquisto (Shale-Oil y Shale-Gas) se recurre al fracturamiento hidráulico (fracking), que es el proceso de aplicar presión hidráulica a la roca reservorio hasta que se produce una falla o fractura de la misma mediante la inyección a alta presión de un fluido viscoso. Pero precisamente cuando la fractura ha sido lograda, debe ser apuntalada para que no colapse, lo cual se logra por la inyección de arena. La misma cumple una segunda función: permitir la conductividad del hidrocarburo entre los espacios que quedan entre grano y grano de arena.

Para que la arena actúe apropiadamente como apuntalante o "propante", debe resistir las altas presiones usadas en el proceso, del orden de los 10000 psi. Esta capacidad es clave para el éxito del proceso. Para determinar la resistencia de la arena, se reconocen como base las normas del American Petroleum Institute API RP 19 B, la cual define un ensayo a la compresión para determinar el porcentaje de fractura. Pero también son de rigor, según la norma API 19C [1] el análisis de distribución granulométrica y, fundamentalmente, las medidas geométricas de redondez y esfericidad. Éstas últimas son definitorias pues si no superan un valor de 0.6 (ambas medidas oscilan entre 0 y 1), la arena es descartada.

Según las normas citadas, la determinación de la redondez y esfericidad recae en la observación de 20 granos tomados al azar por parte de un operador, por asimilación a las imágenes de una cartilla de referencia propuesta por Krumbein y Sloss [2]. Estos autores desarrollaron sus medidas en base a las expresiones de Wadell [3, 4, 5], pero la aplicación de sus fórmulas es muy complicada en la práctica; de allí la generación de la cartilla y la intervención de un observador humano. Esta metodología padece de una fuerte dependencia del criterio de dicho observador, lo cual deriva en resultados sustancialmente disímiles que invalidan el procedimiento, aunque es el que se sigue por norma. Asimismo, es cuestionable la validez estadística de la observación, con tan solo 20 granos. El carácter "azaroso" de la selección de los mismos también recae en el operador.

El uso de la visión artificial es una alternativa poderosa para lograr una medida objetiva de las propiedades geométricas de partículas, de lo cual Rodriguez [6] presenta una detallada revisión del estado del arte.

La bibliografía existente cubre la determinación de la distribución granulométrica [7], como así también esfericidad [8] y la redondez [9,10], sin dejar de lado otros indicadores como el factor de forma, la concavidad y la convexidad [11]. Las aplicaciones van desde la evaluación de yacimientos hasta el estudio de características de las superficies de otros planetas [12].

Aunque la mayoría de las determinaciones se realizan en el plano, se están desarrollando también las extensiones de estas medidas en tres dimensiones [13,14].

Entre todas las medidas detalladas, la redondez es la que es más susceptible de error por la apreciación humana. Esto ha llevado por un lado a intentar medir esta propiedad por técnicas estrictamente geométricas. Rodriguez et al. [15] registran 19 formas distintas de medir la redondez con esta perspectiva. En este estudio se usará como medida de referencia de la redondez la establecida por Wadell [3]:

$$R = \frac{\frac{\sum_{i=1}^{N} r_i}{N}}{r_{max-in}}$$
(1)

Donde  $r_i$  es el radio de curvatura de las esquinas, donde se definen estas esquinas como "aquellas partes del contorno de un área que tiene un radio de curvatura menor o igual que el radio de curvatura del máximo círculo inscripto  $r_{max-in}$  en la misma área". Véase la Figura 1.



Figura 1: Definición de radios de curvaturas de esquinas y máximo círculo inscripto.

Por otro lado, se han aplicado técnicas indirectas para determinar la redondez usando como datos de entrenamiento de un algoritmo estimador una serie de mediciones previamente hechas con algún criterio de los citados en el párrafo anterior. Sun [16], por ejemplo, utiliza un algoritmo de optimización de enjambre de partículas para calcular la redondez.

### La transformada de fourier del desarrollo polar de una partícula

Otra forma indirecta de medición de la redondez es a partir del análisis de la transformada de Fourier la descripción polar  $\rho(\phi)$  de la partícula que se aprecia en la Figura 2, donde  $\rho$  es el radio polar variable y  $\phi$  el ángulo respectivo.



Figura 2. Descripción polar del contorno de la partícula.

La transformada de Fourier es una transformación matemática que a partir de una función en el tiempo (o espacial, como en el presente caso) describe el comportamiento en el dominio de la frecuencia. Está definida como

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\varphi) e^{-i\omega\varphi} d\varphi$$
<sup>(2)</sup>

En el caso de una función periódica la transformada de Fourier se puede simplificar para el cálculo de un conjunto discreto de amplitudes complejas, llamado coeficientes de las series de Fourier. Ellos representan el espectro de frecuencia de la señal en el dominio original. Una función puede de esta manera ser aproximada por

$$f(\varphi) \cong A_o + \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cos(\omega_n \varphi - \theta_n)$$
(3)

Donde 
$$A_o = \frac{a_o}{2}$$
,  $A_n = \sqrt{a_n^2 + b_n^2}$  y  $\theta_n = tg^{-1} {b_n/a_n}$ , siendo a su vez  $a_o = \frac{2}{T} \int_{-\frac{T}{2}}^{+\frac{T}{2}} f(\varphi) d\varphi$ ,  $a_n = \frac{2}{T} \int_{-\frac{T}{2}}^{+\frac{T}{2}} f(\varphi) \cos\left(\frac{2n\pi}{T}\varphi\right) d\varphi$ ,  $b_n = \frac{2}{T} \int_{-\frac{T}{2}}^{+\frac{T}{2}} f(\varphi) \sin\left(\frac{2n\pi}{T}\varphi\right) d\varphi$  y T es el período de la señal.

Los coeficientes  $A_n$  son a su vez las amplitudes de los picos que se observan en las distintas frecuencias de una función transformada de Fourier y están relacionados directamente con la angularidad (concepto opuesto al de redondez) de la partícula. Véase la Fig. 3.



Figura 3: Transformada de Fourier de una descripción polar de una partícula típica.

#### Análisis de redondez a partir de la transformada de Fourier

Varios autores han reparado en que los picos de la transformada de Fourier crecen en cuanto lo hacen las irregularidades del contorno de la partícula y han diseñado distintas soluciones para relacionar una y otra medida. Bowman et al. [17] notaron por ejemplo una relación directa entre la gráfica logarítmica de las potencias espectrales de las frecuencias altas de la Transformada de Fourier y la rugosidad de la partícula. Mazzullo & Haines [18] han usado la armónica 19 como medida de la redondez, y notaron una relación lineal con las medidas de redondez de la carta de Krumbein (1941), aunque con una desviación estándar demasiado elevada.

En este trabajo se propone como medida de la redondez a partir de la transformada de Fourier:

$$Rc = 1 - \sum_{n=n_{1}}^{n_{2}} Ke_{n} \left( n, \frac{dm}{DM} \right) P_{fn}(n)$$
(4)

Donde  $P_{fn}(n) = A_n^2$  es la potencia espectral de la frecuencial *n* (numeral),  $n_1$  y  $n_2$  son las frecuencia de inicio y fin que se toman para el cálculo, y  $Ke_n$  son coeficientes que dependen de la frecuencia *n* y de la relación entre el diámetro menor *dm* y el mayor *DM* de la partícula, ya que dicha relación afecta fuertemente a la medición de la redondez. La lógica de esta expresión es que en la medida que crezca la potencia espectral, aumentará el segundo término de (4), y disminuirá el valor calculado de *Rc*.

Para ajustar los valores de los coeficientes  $Ke_n$  se toman como referencia las formas de la Tabla de Krumbein y Sloss [19], la cual usa (1) como cálculo de redondez, y se define el cálculo de dichos coeficientes como:

$$Ke_{n} = a_{n} + b_{n} \frac{dm}{DM} + c_{n} \left(\frac{dm}{DM}\right)^{2} + d_{n} \left(\frac{dm}{DM}\right)^{3}$$
(5)

Un algoritmo de optimización no lineal adicional calcula los valores de  $a_n$ ,  $b_n$ ,  $c_n$  y  $d_n$  para cada frecuencia n entre  $n_1$  y  $n_2$  de tal forma que los valores de Rc se ajusten a los establecidos en la tabla.

### RESULTADOS

La Figura 4 muestra la relación entre los valores nominales de Redondez establecidos por la tabla (cuadrados azules) y los calculados a partir de (4). Se puede observar que hay una alta correlación entre ambos. Para validar el método se tomaron distintas partículas cualquiera fuera de la Tabla, se calculó su redondez por la fórmula original de Wadell (1), y luego por el procedimiento descripto en este artículo, dando resultados semejantes a los del ajuste de la tabla. Para no complejizar la figura, se muestra en la Figura 4 el resultado de una sola partícula cuya redondez teórica según Wadell es 0.57 y calculada por (4) arrojó un valor muy próximo de 0.58.



Figura 4. Correlación entre valores de Redondez establecidos por la Tabla de Krumbein y Sloss (cálculo de Wadell) y los calculados a partir del espectro de Fourier.

### CONCLUSIONES

Se ha diseñado un procedimiento novedoso de cálculo de la Redondez a partir de la Transformada de Fourier del radio polar. Los resultados son mejorables, ya que la cantidad de puntos brindados por la Tabla (20 en total) son pocos para el ajuste de la expresión (5) para todos los valores de frecuencia considerados. Además, la Tabla presenta valores para muy pocos valores discretos de redondez [0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9], y es mucho más seguro un ajuste que cubra también las redondeces intermedias. A lo expresado se suma un elemento más, y es que la medición por Wadell de la redondez (1) de las figuras de la Tabla no se corresponde estrictamente con el valor que se le asigna en la misma. Todo esto sugiere la necesidad de contar con una cantidad importante de partículas de referencia cuya redondez por Wadell sea conocida a fin de lograr un mejor ajuste de (4) y (5). Esto podría ser realizado manualmente, pero lo engorroso del mecanismo ha motivado a generar otros procedimientos alternativos de medición de la redondez a partir de visión artificial, los cuales se están desarrollando en el Proyecto de Desarrollo Tecnológico y Social "Desarrollo de un algoritmo de análisis de calidad de arenas de fracturación basado en visión artificial", como asimismo en el Proyecto de Investigación "Desarrollo de un algoritmo de análisis de calidad de arenas de fracturación basado en visión artificial", ambos de la Convocatoria 2019 de la Universidad Nacional de San Juan UNSJ.

### REFERENCIAS

- 1. ANSI/API. "Recommended practice 19C -First Edition, Part 2: Measurement of properties of proppants used in hydraulic fracturing and gravel-packing operations", 2008.
- 2. W.C. Krumbein and L.L. Sloss. "Stratigraphy and Sedimentation", 2nd ed., W.H. Freeman, San Francisco, 1963.
- 3. H. Wadell. "Volume, shape, and roundness of rock particles". Jour. Geol., vol. XL, N° 5, 443-451, 1932.
- 4. H. Wadell. "Sphericity and roundness of rock particles". Jour. Geol., vol. XLI, N° 3, 310-331, 1933.
- 5. H. Wadell. "Volume, shape and roundness of quartz particles". Jour. Geol., vol. XLIII, N° 3, 258-280, 1935.
- 6. J.M. Rodriguez. "Importance of the Particle Shape on Mechanical Properties of Soil Materials". Licenciate Thesis, Luleå University of Technology. Universitetstryckeriet, Luleå, ISBN 978-91-7439-744-4, 2013.
- T. Andersson. "Estimating particle size distributions based on machine vision". Doctoral Thesis. Luleå University of Technology. ISSN: 1402-1544. ISBN 978-91-7439-186-2, 2010.
- 8. C.K. Mora. "Sphericity, shape factor, and convexity measurement of coarse aggregate for concrete using digital image processing". Cement and Concrete Research. 30 (3), 351-358, 2000.
- 9. T.P. Roussillon, H. Piégay, I. Sivignon, L. Tougne ang F. Lavigne. "Automatic computation of pebble roundness using digital imagery and discrete geometry". Computers & Geosciences 35, 1992–2000, 2009.
- 10. G. Drevin. "Computational Methods for the Determination of Roundness of Sedimentary Particles". Mathematical Geology, 38 (7), 871-890, 2007.
- 11. F.O. Altuhafi. "Analysis of an Image-Based Method to Quantify". American Society of Civil Engineers, 1290-1307, 2013.
- 12. C. Charalambous. "On the Evolution of Particle Fragmentation With Applications to Planetary Surfaces". Doctorate Thesis, Imperial College London, 2015.
- 13. E. Garboczi. "Three-dimensional mathematical analysis of particle shape using X-ray tomography and spherical harmonics: Application to aggregates used in concrete". Cement and Concrete Research, 32 (10), 1621-1638, 2002.
- 14. J.G. Bullard. "Defining shape measures for 3D star-shaped particles: Sphericity, roundness, and dimensions". Powder Technology 249, 241-252, 2013.
- J. Rodriguez, T. Edeskär and S. Knutsson. "Particle Shape Quantities and Measurement Tecniques - A review". The Electronic journal of geotechnical engineering, ISSN 1089-3032, E-ISSN 1089-3032, Vol. 18/A, p. 169-198, 2013.
- 16. T.H. Sun. "Applying particle swarm optimization algorithm to roundness measurement". Expert Systems with Applications 36, pp. 3428–3438, 2009.
- 17. E.T. Bowman, K. Saga and T.W. Drummond. "Particle Shape Characterisation using Fourier Analysis". CUED/D-Soils/TR315, 2000.
- 18. J.M. Mazzullo and J. Haines. "The original shapes of quartz silt grains: a test of the validity of the use of quartz grain shape analysis to determine the sources of terrigenous silt in marine sedimentary deposits". Mar. Geol., 78, 227-240, 1988.
- 19. W.C. Krumbein. "Measurement and geological significance of shape and roundness of sedimentary particles". J. Sedim. Petrol., 11,61-72, 1941.

# **Otras Técnicas Aplicadas**

al Procesamiento

de Minerales

## SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UNA ARCILLA BENTONITA PILAREADA CON Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PARA SU APLICACIÓN EN CATÁLISIS SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A BENTONITE CLAY PILLARED WITH Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> FOR APPLICATION IN CATALYSIS

Alvarez, P.<sup>2</sup>; Castrillo, N.<sup>1/2</sup>; Davies, L.<sup>1</sup>; Mercado, A.<sup>2/3</sup>; Sapag, K.<sup>4/5</sup>

<sup>1</sup> INIQUI-Conicet, Universidad Nacional de Salta. Av. Bolivia 5150, 4400, Argentina

<sup>2</sup> CIUNSa, Universidad Nacional de Salta. Av. Bolivia 5150, 4400, Argentina.

<sup>3</sup>Fac. de Cs Exactas, Universidad Nacional de Salta. Av. Bolivia 5150, Argentina.

<sup>4</sup>CONICET, Universidad Nacional de San Luis. Av. Ejército de los Andes 950, 5700, Argentina.

<sup>5</sup>Instituto de Física Aplicada "Dr. Jorge Andres Zgrablich". Av. Ejército de los Andes 950, 5700, Argentina.

aalvarezpao@gmail.com

## RESUMEN

Las características estructurales y propiedades de textura (superficie y porosidad) de las arcillas pilareadas permiten que estos materiales puedan ser usados como soportes de catalizadores activos para la Síntesis de Fischer Tropsch (producción de hidrocarburos y olefinas a partir de la hidrogenación del CO).

El mecanismo de reacción se describe de manera similar a una reacción en cadena de un polímero. Este proceso da como resultado una amplia distribución en las longitudes de cadenas de hidrocarburos, independientemente del metal catalítico activo. No obstante, el tamaño de poro del soporte del catalizador puede influir en la selectividad ya que permitiría establecer un límite en el crecimiento de las cadenas carbonadas. La adecuación de arcillas pilareadas como soportes de porosidad apropiada requiere una distribución regular de los pilares y de los poros en la región interlaminar. Ello se logra utilizando como agente pilareante hidroxicationes estables.

En el trabajo se expone la preparación de arcillas pilareadas con óxido de aluminio en distintas relaciones con el fin de encontrar un material soporte de porosidad adecuada para preparar posteriormente catalizadores de Fe activos para la Síntesis de Fischer Tropsch.

Palabras Clave: arcillas pilareadas, interlaminar, hidroxicationes. caracterización, bentonita.

## ABSTRACT

The structural characteristics and texture properties (surface and porosity) of the piled clays enable these materials to be used as active catalyst supports for Fischer Tropsch Synthesis (production of hydrocarbons and olefins from CO hydrogenation).

The reaction process is described in a similar way to a polymer chain reaction. This process results in a wide distribution in the lengths of hydrocarbon chains, independent of the active catalytic metal. The size of the pore of the catalyst support, however, can influence the selectivity as it would allow a limit to be set on the growth of the carbon chains. The adaptation of piled clays as supports of appropriate porosity requires a regular distribution of the pillars and the pores in the interlaminar region. This is gotten using as pilareante agent stable hydroxicationes.

In the paper presents the preparation of piled clays with aluminum oxide in different relations in order to find a support material of adequate porosity to prepare later active Fe catalysts for the Synthesis of Fischer Tropsch.

Keywords: Pillared clays, interlaminar, hydroxicationes, characterization. bentonite

## **INTRODUCCIÓN**

La Síntesis de Fischer Tropsch (SFT) ofrece un método para sintetizar hidrocarburos para su uso como combustible utilizando carbón como materia prima. Con el alto precio del petróleo y la dependencia de fuentes extranjeras, resulta muy codiciada una fuente interna de combustibles líquidos. El mecanismo de la SFT se describe similar a una reacción en cadena de un polímero. Las moléculas de CO y H<sub>2</sub> se adsorben en la superficie del catalizador y reaccionan para formar una especie C=C adsorbida. Luego se agregan unidades adicionales de CO en el sitio C=C y posteriormente se hidrogenan para formar -CH<sub>2</sub>-C=C adsorbido. El proceso de construcción de cadenas continúa hasta que la molécula en crecimiento se desorbe de la superficie [1]. Este proceso da como resultado una amplia distribución en las longitudes de las cadenas de hidrocarburos.

Los catalizadores de Fe tienen un gran potencial ya que son los únicos capaces de trabajar con relaciones H<sub>2</sub>/CO menores a la estequiométrica y son los más adecuados para hidrogenar CO<sub>2</sub>. Asimismo, son capaces de inducir una alta selectividad a olefinas. Este es un punto esencial ya que aumenta el rendimiento del proceso y evita costosas operaciones de separación luego de la síntesis. Así, si el soporte sintetizado posee la peculiaridad de presentar una distribución estrecha de tamaños de poros se logra una distribución estrecha de tamaños de cristal del metal catalítico activo (como por ejemplo Fe). Una clase de dichos materiales porosos que pueden actuar como soportes incluye a los materiales laminares pilareados que consisten en arcillas, capaces de intercambiar sus cationes interlaminares por cationes polihidroxilados oligoméricos en medio acuoso. Después de un tratamiento térmico adecuado estos materiales, denominados PILCs por sus siglas en inglés (Pillared Interlayer Clays), se convierten en buenos soportes ya que contienen poros de tamaño molecular.

El presente trabajo expone la síntesis y caracterización de materiales pilareados con Al, preparados a partir de una arcilla laminar de procedencia nacional, para ser utilizados como materiales soportes de catalizadores de Fe para la SFT. Se pretende optimizar las condiciones de síntesis de modo de obtener materiales soportes con una estrecha distribución de tamaño de poro (del orden de 10 nm).

## PARTE EXPERIMENTAL

### Materiales

La arcilla estudiada corresponde a una muestra de bentonita natural, denominada BG. La misma, de color blanca, fue caracterizada en trabajos previos usando técnicas convencionales [2]. Los valores de superficie y capacidad de intercambio catiónico fueron: 77 m<sup>2</sup>/g y 98 meq/100 g.

### Síntesis de arcillas pilareadas

BG Al-PILC: la bentonita pilareada se preparó siguiendo el método de intercalación directa con posterior calcinación [3]. En primer lugar se realizó la síntesis del agente pilareante (ión Keggin Al\_13) mediante hidrólisis de una solución 0,2 M de AlCl<sub>3</sub> 6H<sub>2</sub>O con solución de Na(OH) 0,5 M manteniendo una relación  $[OH^-]/[Al^{3+}]= 2$ . La base fue agregada lentamente a la solución de aluminio, a 60 °C y en agitación constante. Posteriormente se dejó envejecer bajo agitación

durante 12 h. La incorporación de la solución pilareante obtenida, se realizó gota a gota sobre la suspensión de arcilla (3% p/v) con relación meq Al/g arcilla= 5,10,15 y 20. A continuación, se mantuvo en agitación 1 h y la solución se dejó reposar durante 12 h para su floculación. Se separó el sobrenadante y se realizó el lavado del sólido. Posteriormente se secó en estufa a 60 °C y se calcinó. Las suspensiones de arcilla fueron preparadas 1 h previa a la incorporación del agente pilareante, para lograr una buena dispersión del mineral. La calcinación se realizó durante 1 h a 500 °C con rampa de calentamiento de 10 °C/min. Dicha temperatura cedió estabilidad a la arcilla pilareada, permitiendo el anclaje de los cationes que harían de "pilares", sin llegar a perderlos por posterior deshidroxilación.

### RESULTADOS

### Caracterización de los Materiales

**DRX:** La Figura 1 muestra los difractogramas obtenidos para las Al-PILC 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 oligocatión en la interlámina.



Tabla 1. Va	lores de	d001	$y\Delta d$
obtenidos	para las	Al-PI	LC.

	d 001 (Å)	$\Delta d$ (Å)
BG-Al PILC 5	18,3	8,9
BG-Al PILC 10	18,4	9,0
BG-Al PILC 15	18,8	9,4
BG-Al PILC 20	18,6	9,2

Figura 1. DRX de BG y las Al-PILC sintetizadas.

La forma de los picos en los difractogramas evidencia, según lo reportado por Arrellano [4] que en las Al-PILC 5 y 20 las interacciones favorecidas fueron cara-cara obteniéndose un material más ordenado que en el caso de la Al-PILC 10 y 15.

La diferencia del d001 entre la arcilla pilareada y la natural calcinada se representa como  $\Delta d$ , en el caso de las Al-PILC, valores de  $\Delta d$  menores a 9 Å indicarían que el proceso de pilarización no fue efectivo [5]. En la Tabla 1 se muestran los valores calculados correspondientes al  $\Delta d$  de cada material, utilizando el valor determinado para BG calcinada (9,4 Å).

Los resultados se corresponden con los esperados y no se diferencian considerablemente entre sí, esto indicaría que existe una población de pilares en la interlámina de un tamaño determinado y similar para los materiales.

**FTIR:** En la Figura 2 se presentan los espectros FTIR de las muestras en estudio. La bentonita natural BG exhibe el perfil característico de las esmectitas-Montmorillonita [6]. Se observa un pico intenso a 3630 cm<sup>-1</sup>, asociado a la vibración de estiramiento de grupos <sup>-</sup>OH individuales. En tanto que las vibraciones de estiramiento de los grupos <sup>-</sup>OH hidratados corresponden a los picos situados a 3438 cm<sup>-1</sup>. La banda a 1100 cm<sup>-1</sup>, correspondiente a los modos de estiramiento del enlace Si-O de los tetraedros de cuarzo presente como impureza, se superpone con la banda de vibración de estiramiento del enlace Si-O de la capa tetraédrica de la arcilla, centrada en

1035 cm<sup>-1</sup>. Las bandas de flexión del -OH en 920 cm<sup>-1</sup> y 850 cm<sup>-1</sup> son atribuidas a deformaciones de grupos Al-OH y Mg-Al-OH respectivamente. La señal en 790 cm<sup>-1</sup> se asigna a la vibración Si-O característica de cuarzo. Las bandas posteriores a 522 cm<sup>-1</sup> y 467 cm<sup>-1</sup> son atribuidas a las deformaciones de los enlaces Al-O-Si y Si-O-Si respectivamente. Al analizar comparativamente las bandas de BG y las Al-PILC, se observa un comportamiento similar en los materiales.



Figura 2. Espectros FTIR de muestras en estudio entre 400-1400 cm<sup>-1</sup> (a) y en la región de estiramiento del OH (b).

No obstante, en el espectro de las Al-PILC, la banda a 3438 cm-1 también se asocia al estiramiento -OH de los hidroxilos pertenecientes al Al13 (catión tipo Keggin) por lo que es más ancha e intensa, ya que hay un mayor número de enlaces aportando a la misma. Determinando la razón entre absorbancias relativas a 3630 cm-1 y 3438 cm-1 (A3630/A3438), se observa que dicha relación disminuye con el contenido creciente de Al intercambiado en la muestra pilareada.

**Composición elemental:** En la Tabla 2 se resume la composición elemental de muestras en estudio, representada como porcentaje en masa de óxidos. La relación  $SiO_2/Al_2O_3$  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 (Castrillo, 2018). Según se observa en la tabla, los cationes de capa intermedia de la Montmorillonita de partida (Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> y K<sup>+</sup>) se habrían intercambian con los oligocationes en los materiales sintetizados. Así, el contenido de  $Al_2O_3$  aumentó paulatinamente desde BG-Al PILC 5 hasta BG-Al PILC 20, mientras que la relación  $SiO_2/Al_2O_3$  disminuyo.

Tabla 2. Composición química de BG y sus muestras pilareadas, representadas como porcentaie en masa de óxidos

porcentaje en masa de oxídos.									
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
BG	59,64	17,06	1,75	0,02	3,38	1,50	2,64	0,58	3,50
BG-Al-PILC 5	56,70	22,29	1,66	0,01	3,78	0,66	0,63	0,58	2,54
BG-Al-PILC 10	56,15	24,83	1,65	0,02	3,81	0,63	0,62	0,53	2,36
BG-Al-PILC 15	56,75	25,70	1,49	0,02	3,90	0,68	0,67	0,54	2,21
BG-Al-PILC 20	55,21	26,82	1,42	0,02	3,99	0,60	0,67	0,55	2,06

**Caracterización textural:** La caracterización textural de las Al-PILC sintetizadas fue realizada a partir de las isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K mostradas en la Figura 3. En la misma se puede observar que las arcillas pilareadas presentan isotermas que pueden

considerarse como una combinación entre isotermas tipo I y IIb (Rouquerol et al., 2014<sup>7</sup>). El <u>tipo I</u> se relaciona con el abrupto incremento de volumen adsorbido que se observa a bajas presiones relativas lo que evidencia la presencia de microporos en su estructura. El <u>tipo IIb</u> se relaciona con el comportamiento de la adsorción en la región de multicapas que es similar al observado para el material natural lo que sugiere la presencia de poros interpartícula en las PILC e indica que la estructura externa del material natural no fue afectada considerablemente durante el proceso de pilarización. De la misma manera que en el material natural, las Al-PILC presentan ciclos de histéresis generados por la presencia de mesoporos en la estructura, estos son básicamente espacios interpartícula que pueden dar algún indicio de cuán ordenada quedó la estructura más externa de la PILC respecto al material natural [8].



Figura 3. Isotermas de adsorción-desorción de N2 a 77K.

Se calcularon las propiedades texturales de los materiales en estudio, las cuales se presentan en la Tabla 3 en la que se incluyeron, a fines comparativos, los obtenidos para BG.

	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>T</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>μp</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>mp</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	µporosidad (%)
BG	77	0,09	0,02	0,07	22
BG-Al-PILC 5	176	0,18	0,05	0,13	28
BG-Al-PILC 10	185	0,14	0,06	0,08	43
BG-Al-PILC 15	200	0,16	0,07	0,09	44
BG-Al-PILC 20	206	0,16	0,07	0,09	44

Tabla 3. Propiedades texturales de las Al-PILC sintetizadas.

La Tabla 3 muestra que las Al-PILC poseen mayores valores de SBET respecto a la arcilla natural y este aumento se encuentra directamente relacionado con la presencia de los microporos en la estructura del material sintetizado. Se puede observar una relación directa entre la cantidad de aluminio incorporado y el volumen de microporos, dado que el incremento de la cantidad de aluminio genera una mayor densidad de pilares en la interlámina y por tanto pilares más cercanos entre sí lo que genera una microporosidad mayor.

Dado que el desarrollo de microporosidad en las PILC es un indicativo de un proceso de pilarización exitoso. Es de destacar que, en relación al material de partida, BG Al-PILC 20 incremento cerca de cuatro veces el volumen de microporos (Vµp). Así, el porcentaje de microporosidad aumentó desde un 22 % (BG) hasta un 44 % en BG Al-PILC 20.

Las distribuciones de tamaño de poros (PSD) para los materiales en estudio se obtuvieron mediante aplicación del método de Horvath-Kawazoe (HK) y los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4. En la misma puede observarse que los resultados son concordantes con las propiedades texturales estudiadas anteriormente dado que se evidencia la presencia

considerable de poros de tamaños alrededor de 12 Å (microporos) para las Al-PILC. Se observa también una mayor pendiente en las curvas de las Al-PILC lo cual sugiere que los microporos son de tamaño más definido y que hay mayor densidad de pilares.



Figura 4. Distribuciones de tamaño de poros (PSD) para BG y las Al-PILC.

### CONCLUSIONES

Los materiales sintetizados mostraron mantener, como se esperaba, parte de las propiedades de la arcilla natural de partida con aumentos en su espaciado basal, evidenciando la presencia de los pilares en la interlámina del material. Este aumento fue más evidente para la PILC con mayor contenido de Al. Los resultados obtenidos por FTIR evidenciaron que los materiales obtenidos presentan buena resistencia térmica. El análisis de las propiedades texturales permitió evidenciar que todos los materiales poseen estructuras micro-mesoporosas con aumentos en las Superficies BET (SBET) hasta 3 veces la correspondiente al material natural. De la misma manera todos los materiales mostraron aumentos en el porcentaje de micro porosidad comparados con el 22 % del material natural. De forma general BG Al-PILC 20 presentó un porcentaje de 44 % mientras que para BG Al-PILC 5 fue del 28 %.

Todos estos resultados son interesantes para evaluar a futuro, su comportamiento como soporte de catalizadores de Fe activos para la Síntesis de Fischer Tropsch.

### REFERENCIAS

- 1. A. P. Steynberg. "Introduction to fischer-tropsch technology". Studies in surface science and catalysis, 152, 1-63 (2004).
- 2. N. Castrillo, A. Mercado and C. Volzone. "Solid desiccants from natural and modified bentonites". Cerâmica, article in press. (2018)1.
- 3. K. Sapag and S. Mendioroz. "Synthesis and characterization of micro-mesoporous solids: pillared clays". Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp. 187, 141-149 (2001)
- 4. 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, Vol. 44, Núm. 3 (2000) 204-208
- 5. M. Vicente, A. Gil and F. Bergaya. In Developments in Clay Science, 2013, 5, 523-557.
- 6. J. Madejová: FTIR techniques in clay mineral studies. Vib. Spectrosc. 31(1), 1-10. (2003)
- 7. J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin and K. S. Sing. "Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications#. Academic press, San Diego (2014)
- 8. A.V. Neimark, KSW. Sing y M. Thommes. Superficie y porosidad. Manual de catálisis heterogénea. (2008).

# EFICIENCIA DE ADSORCIÓN DE AZUL DE METILENO SOBRE UNA ARCILLA NATURAL METHYLENE BLUE ADSORPTION EFFICIENCY ON A NATURAL CLAY

Della Bruna, T.<sup>1</sup>; Salazar, K.<sup>1</sup>; Ruiz, M.L.<sup>2</sup>; Avila, M.C.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>UNSL. Facultad de Ingeniería y Ciencias Agropecuarias. Campus Universitario. Ruta Prov. Nº 55 (Ex. 148) Extremo Norte. Villa Mercedes (San Luis) Argentina.

<sup>2</sup>INTEQUI-CONICET-UNSL. Facultad de Ingeniería y Ciencias Agropecuarias. Campus Universitario. Ruta Prov. Nº 55 (Ex. 148) Extremo Norte. Villa Mercedes (San Luis) Argentina mcavila@unsl.edu.ar

### RESUMEN

La contaminación ambiental es un problema mundial que se genera tanto por los desechos domésticos como industriales. Los colorantes son moléculas orgánicas muy usadas en la industria de los plásticos, fibras, cueros y alimentos. Estos compuestos que brindan color a los objetos de la vida de todos los que habitamos este planeta son difíciles de degradar. La adsorción se usa actualmente para remover los colorantes usando un sólido económico y fácil de manipular como las arcillas. La caolinita es uno de los minerales de arcilla filosilicada más común con la composición química  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ . Es un mineral de silicato en capas, con una lámina tetrahédrica enlazada con átomos de oxígeno a otras láminas de alúmina octaédricas. Las capas sucesivas 1:1 se mantienen unidas mediante el enlace por hidrógeno de las capas adyacentes de sílice y alúmina. Las láminas tetraédricas llevan carga negativa debido a la sustitución isomorfica de Si<sup>+4</sup> por Al<sup>+3</sup>, dejando una sola carga por cada sustitución. Los colorantes se pueden clasificar en ácidos, básicos, reactivos y a la tina. El azul de metileno (AM) es un colorante básico muy soluble en agua. En este trabajo se evaluará la eficiencia de la adsorción de azul de metileno sobre una caolinita natural. Se analizarán las propiedades físico-químicas de la caolinita natural para comprender el comportamiento de remoción mediante difracción de rayos X, espectroscopia IR con transformada de Fourier y BET. Se medirá la capacidad de adsorción variando la concentración de azul de metileno, la masa de adsorbente y la cinética del proceso.

Palabras Clave: azul de metileno, caolinita natural, adsorción

### ABSTRACT

Environmental pollution is a global problem generated by both domestic and industrial waste. Dyes are organic molecules widely used in the plastics, fibre, leather and food industries. These compounds that provide colour to the objects of life of all of us who inhabit this planet are difficult to degrade. Adsorption is currently used to remove the dyes using an inexpensive and easy-to-handle solid such as clay. Kaolinite is one of the most common phyllosilicate clay minerals with the chemical composition  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ . It is a layered silicate mineral, with a tetrahedric sheet bonded with oxygen atoms to other octahedral alumina sheets. The successive 1:1 layers are held together by hydrogen bonding of the adjacent silica and alumina layers. The tetrahedral sheets are negatively charged due to the isomorphic substitution of Si<sup>+4</sup> by Al<sup>+3</sup>, leaving only one charge for each substitution. Dyes can be classified into acid, basic, reactive and vat dyes. Methylene blue (AM) is a basic dye that is very soluble in water. In this work the

efficiency of methylene blue adsorption on a natural kaolinite will be evaluated. The physicalchemical properties of natural kaolinite will be analysed to understand the removal behaviour by means of X-ray diffraction, Fourier-transform IR spectroscopy and BET. Adsorption capacity will be measured by varying the concentration of methylene blue, the mass of the adsorbent and the kinetics of the process.

Keywords: methylene blue, raw kaolinite, adsorption.

### INTRODUCCIÓN

La contaminación de los recursos naturales, es una problemática que crece a nivel mundial. Uno de los contaminantes más frecuentes de la industria son los colorantes. La industria textil es la que desecha grandes cantidades de agua contaminada a los recursos hídricos naturales sin previo tratamiento de las mismas. Estos efluentes traen grandes complicaciones tanto para la biota de la zona como así también para la salud de las personas que puedan llegar a consumir o utilizar estas aguas contaminadas.

A partir de esta problemática medioambiental, se fueron desarrollando múltiples métodos para la remoción de estos compuestos orgánicos, como son: métodos químicos, procesos físicos y procesos biológicos. Entre los cuales se puede distinguir degradación química, oxidación, adsorción, precipitación, biodegradación y coagulación química.

La adsorción es uno de los métodos más utilizados en la descontaminación de los efluentes, ya que es una técnica no contaminante y sustentablemente económica. Uno de los minerales más utilizados en este proceso son las arcillas, debido a sus grandes ventajas; son económicas, se encuentran en gran abundancia en el planeta tierra, son de fácil manipulación, no son tóxicas, y principalmente por sus propiedades adsorbentes [1-2].

La mayoría de las arcillas son materiales negativamente cargadas cuya capacidad de remoción depende de su capacidad de intercambio catiónico (CIC), ya que el proceso ocurre por adsorción o por intercambio iónico.

Los colorantes son compuestos orgánicos que imparten color a diferentes sustancias como, cosméticos, papel, etc. Los colorantes se pueden clasificar de acuerdo de su procedencia las cuales pueden ser de recursos naturales o sintéticos. Se clasifican según sea su estructura, grupos funcionales o color, como también por su carga en solución acuosa. Muchos de estos colorantes son carcinogénicos, por lo cual se necesita un tratamiento efectivo del agua residual de las industrias textiles [3].

### PARTE EXPERIMENTAL

El sólido seleccionado como adsorbente es una caolinita natural proveniente del Sur Argentino. El colorante azul de metileno (2B Anhedra) es un colorante básico de fórmula molecular  $C_{16}H_{18}ClN_3S$ , de peso molecular 319,85 g/mol perteneciente al grupo de los colorantes catiónicos. Químicamente se trata de una molécula heterocíclica con dos grupos dimetilaminas, que se presenta como cristales o polvo cristalino de color verde; mientras que su solución acuosa es de color azul oscuro. Su fórmula estructural se muestra en la figura 1.



Figura 1. Estructura del azul de metileno

Para calcular las áreas superficiales y el tamaño de poros se utilizó el método BET, realizando isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a -196°C con un equipo Gemini V2.00 (Micromeritics Inst. Corp.).

La difracción de rayos X (DRX), proporciona las características de los materiales cristalinos y su estructura. Se utilizó un equipo marca Rigaku D-Max III equipado con radiación Cu Ka (λ=1.5378 Å, 40 KV, 30 mA).

Los grupos funcionales de las arcillas pueden ser determinadas por el método FTIR, mediante un equipo Perkin-Elmer Spectrum RX1.

Las experiencias de adsorción se realizaron a temperatura ambiente (25 °C), usando un reactor batch agitado magnéticamente a 350 rpm, con 50 mL de solución coloreada y una masa del sólido adsorbente. Una vez finalizado el tiempo de agitación, las muestras se llevaron a una centrífuga, por 20 minutos a 2000 rpm para separar la solución coloreada del sólido. La concentración final del colorante se midió ópticamente en un espectrofotómetro UV-188 Shimadzu, a la máxima longitud de onda,  $\lambda$ =664nm correspondiente al azul de metileno, usando la curva de calibración construida en el software UV Probe.

Para evaluar el efecto de la concentración de AM se usaron diferentes concentraciones iniciales (10 a 300mg/L) con 60 mg de la caolinita natural agitadas por 24 horas a 25°C. Usando 40mg/L de solución de AM con 40, 60 y 100 mg de caolinita variando el tiempo de contacto se estudió la influencia de la masa del adsorbente. Los parámetros cinéticos se obtuvieron agitando 40 y 60mg/L de AM con una dosis de 40 mg de caolinita natural.

### **RESULTADOS Y DISCUSION**

Debido a que las arcillas tienen gran área superficial y volumen de poro es que pueden adsorber sustancias orgánicas en cantidades significativas. Las propiedades texturales correspondientes a la caolinita se resumen en la tabla 1.

Parámetros de la estructura porosa de la Caolinita						
Área BET [m²/g]	30					
Volumen poro [cm <sup>3</sup> /g]	0,09248					
Diámetro de poro [nm]	9,73045					

TT 1 1 D /

Al observar las difracciones correspondientes a la caolinita, figura 2, se hacen presente las señales típicas de este tipo de arcilla en  $2\theta = 12.5$ ; 20; 20,5 y 25 (pdf 96-900-9231). Estas señales se ven acompañadas por reflexiones que muestran la presencia de cuarzo a  $2\theta = 21$  y 27 (pdf 01-089-8935), es lo esperado para esta clase de arcillas naturales.

En el espectro FTIR (figura 3), se observan las señales de vibraciones características de la caolinita. Las bandas que se hacen presentes en 3700 y 3620 cm<sup>-1</sup> son atribuidas a la vibración del estiramiento de los grupos OH<sup>-</sup> coordinados con los iones Al<sup>3+</sup> [4]. El agua fisisorbida en la superficie de la caolinita se manifiesta a 3460 cm<sup>-1</sup>, es una señal débil comparada con las otras. En 1000 y 1100 cm<sup>-1</sup> las señales son atribuibles a las vibraciones del enlace Si-O [5] y a 920 cm<sup>-1</sup> corresponde a los enlaces Al-OH [6]. Entre aproximadamente 700 y 550 cm<sup>-1</sup> aparecen los estiramientos relacionados con Si-O-Al [7]. Por último, una señal que aparece en 476 cm<sup>-1</sup> es asignada a la vibración de los enlaces de Si-O-Si.

La eficiencia de la remoción depende de la relación entre la concentración del colorante y los sitios disponibles sobre la superficie de adsorción. La capacidad de adsorción de un colorante sobre un sólido adsorbente se mide según la ecuación (1).

$$Q_e = (C_i - C_e) \frac{V}{M} \tag{1}$$



Donde  $Q_e$  es la capacidad de adsorción en el equilibrio en mg/g,  $C_i$  y  $C_e$  es la concentración inicial y en el equilibrio en mg/L, V es el volumen expresado en litros y M es la masa del adsorbente usado en g.

Se puede observar en la figura 4 que a medida que aumenta la concentración inicial aumenta la capacidad de remoción hasta una concentración inicial de 70 mg/L y a mayores concentraciones disminuye notablemente la capacidad de adsorción con una misma masa (60mg) de caolinita natural. Esto nos indica que, si los sitios de adsorción sobre la superficie del adsorbente están saturados, el porcentaje de remoción disminuye con un aumento de la concentración inicial del colorante [8].

El efecto de la concentración de la caolinita que se muestra la Figura 5 se observa que la remoción del colorante aumenta con el aumento del contenido de caolinita. Una masa de 40 mg de caolinita remueve el 54% del colorante de la solución y con 100mg extrajo el 98 % del AM de la solución. La eficiencia de la remoción aumenta con el aumento de la cantidad de adsorbente porque la cantidad de sitios activos aumentan y por la gran área superficial de la caolinita.

Los modelos cinéticos pueden dar una valoración significativa en la velocidad y mecanismo de adsorción. El modelo de Pseudo Primer Orden de Lagergren [9] asume que la velocidad del consumo de soluto con el tiempo es directamente proporcional a la diferencia entre la concentración de saturación y la cantidad adsorbida. En la ecuación 2,  $Q_e$  y  $Q_t$  son la cantidad de colorante adsorbido (mg/g) en el equilibrio y a tiempo de contacto t (min), k<sub>1</sub> es la constante de velocidad de pseudo primer orden (min<sup>-1</sup>).



Figura 4. La capacidad de adsorción de la colinita con respecto a la concentración de AM en el equilibrio.



Figura 5. Influencia de la masa de adsorbente en la capacidad de adsorción

Cuando se lineariza la ecuación, la pendiente es  $k_1$  y la ordenada al origen es la capacidad de adsorción en el equilibrio  $Q_e$ . Esta ecuación se resolvió por medio de una regresión No Lineal usando el software MATLAB.

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \tag{2}$$

El modelo de Pseudo segundo orden de Ho [10] representa un proceso de adsorción donde la quimisorción es el paso controlante de la velocidad sobre la superficie del solido adsorbente. Como se muestra en la ecuación 3,  $Q_e y Q_t$  son las cantidades adsorbidas por unidad de masa en el equilibrio y a tiempo t en mg/g, y k<sub>2</sub>, el coeficiente de velocidad de pseudo segundo orden (g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>).

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t$$
(3)

En la tabla 2 se listan los resultados de los parámetros cinéticos calculados usando los modelos de pseudo primer y segundo orden con 40 mg de caolinita natural. Si bien ambos modelos ajustaron bien el proceso de adsorción, el modelo de Pseudo Segundo orden se ajusta a los datos experimentales, y el coeficiente de correlación que refleja la bondad del ajuste resulta favorable el Modelo de Pseudo Segundo Orden.

La velocidad de la reacción de pseudo segundo orden depende de la cantidad del soluto adsorbido sobre la superficie del adsorbente y la cantidad adsorbida en el equilibrio.

$\mathbf{C}_{\mathbf{r}}(\mathbf{m}\mathbf{q}/\mathbf{I})$	Pseud	do Primer C	rden	Pseudo Segundo Orden			
$C_1(IIIg/L)$	Qe	$\mathbf{k}_1$	$\mathbb{R}^2$	Qe	k <sub>2</sub>	$\mathbb{R}^2$	
40	23,8908	0,2503	0,9442	28,2326	0,00507	0,99216	
60	34,2159	0,1035	0,9650	29,6033	0,01164	0,94767	

Tabla 2. Modelos cinéticos

### CONCLUSIONES

La caolinita es una adsorbente muy efectivo a la hora de remover un colorante catiónico como lo es el azul de metileno. La adsorción depende de varios parámetros de operación como dosis de adsorbente y concentración inicial de colorante.

Para una  $C_i$  de 70 mg/L la capacidad de adsorción de la caolinita natural alcanza un máximo, a mayores cantidades de AM disminuye la decoloración de la solución.
El 98 % del AM fue removido con 100 mg de caolinita, indicando que cuando aumenta la cantidad de arcilla también aumenta la cantidad de colorante adsorbido. El sistema caolinita natural/AM se ajusta al modelo cinético de pseudo segundo orden de Ho.

### AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a la Facultad de Ingeniería y Ciencias Agropecuarias-UNSL y al INTEQUI-CONICET. A la Dra. Sandra M. Mosconi por los FTIR. A la Dra. María M. Barroso Quiroga por los DRX. Y a la Lic. Esther M. Fixman por los BET.

### REFERENCIAS

- 1. N. Tholiso, R.G. Jabulani, M. Vhahangwele, M. Arjun, 2016. An update on synthetic dyes adsorption onto clay based minerals: A state- of art review.
- 2. V. Gupta, K Suhas. 2008. Aplication of low-cost adsorbent for dye removal- A review.
- 3. K. Bing Tan, V. Mohammadtaghi, B. Amini Horri, Phaik Eong Poh, Ahmad Zuhairi Abdullah, Babak Salamatinia. Adsorption of dyes nanomaterials: Recent developtments and adsorption mechanism. Separation and Purification Technology 150 (2015)229-242.
- 4. H. Koyuncu, A. Kul, N. Yidiz, A. Çalimini, H. Ceylan. Equilibrium and kinetic studies for the sorption of 3-methoxybenzaldehyde on activated kaolinites. Journal of Hazardous Materials 141 (2007) 128-130.
- 5. A. K. Panda, B.G. Mishra, D.K. Mishra, R.K. Singh, "Effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay". Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 363, 98-104, 2010.
- 6. W. Gao, S. Zhao, H. Wu, W. Deligeer, S. Asuha. "Direct acid activation of kaolinite and its effects on the adsorption of methylene blue". Applied Clay Science, 126, 98–106, 2016.
- Q. Zhang, Z. Yan, J. Ouyang, Y. Zhang, H. Yang, D. Chen. Chemically modified kaolinite nanolayers for the removal of organic pollutans. Applied Clay Science 157 (2018) 283-290.
- 8. Z. Yanbo, L. Jian, Y. Zhou, L. Yongdi. Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review. Environmental Pollution 252 (2019)352-365.
- 9. S. Lagergren, 1898. Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe. K. Sven. Vetenskapsakad. Handl. 24, 1–39.
- 10. Y.S. Ho, G McKay, Water Res. 34 (2000) 735.

# MINERALOGÍA APLICADA EN EL BENEFICIO DE UN MINERAL DE Pb-Ag-Zn APPLIED MINERALOGY TO Pb-Ag-Zn MINERAL PROCESSING

Espín, E.<sup>1,2</sup>; Negrelli, M. M.<sup>1,2</sup>; Castro, G.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Ingeniería de Minas, Av. Libertador San Martin 1109 (o), San Juan-Argentina.

<sup>2</sup>Instituto de Investigaciones Mineras, Av. Libertador San Martin 1109 (o), San Juan-Argentina.

eleonoraespin@gmail.com

# RESUMEN

El análisis mineralógico en los procesos metalúrgicos constituye una herramienta fundamental ya que proporciona la información necesaria como el reconocimiento de especies minerales de interés económico, asociaciones de las mismas, grado de liberación, tipo de ganga etc., para que el circuito de concentración de mineral pueda responder de manera rápida y eficaz.

En este trabajo se presenta una síntesis de las técnicas analíticas más utilizadas en la caracterización mineral y su aplicación en la explotación y beneficio mineral.

Los objetivos del trabajo fueron los de identificar y cuantificar los minerales presentes de Pb, Ag y Zn, el tipo de asociación y el grado de liberación en la muestra cabeza, perteneciente a un proyecto minero.

El análisis mineralógico se realizó mediante la aplicación de diversas técnicas de estudio; entre ellas se utilizó Microscopia óptica con luz polarizada (luz reflejada y transmitida), Difracción de rayos X (DRX) y Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) con detector de Espectroscopia de energía dispersiva (EDS). Para la cuantificación mineralógica se utilizó el analizador de imágenes, con los resultados obtenidos de las técnicas mencionadas anteriormente.

Por microscopia óptica se identificó principalmente mineralización de sulfuros (galena, esfalerita, covelina, pirita), calcopirita como exsoluciones en galena, y probables sulfosales de plata. Como minerales de la ganga, se reconocieron silicatos (cuarzo, feldespatos) y carbonatos (siderita) los que a su vez fueron confirmados por DRX.

Las observaciones realizadas en microscopio electrónico (SEM/EDS), corroboró los análisis anteriores, y determinó que la Ag se incluía en la galena como sulfosal y como desmezcla.

Palabras clave: técnicas mineralógicas, sulfuros, procesamiento

### ABSTRACT

Mineralogical analysis in metallurgical processes is a useful tool that provides necessary information such as, recognition of economic interest's mineral species, degree of liberation and their associations, gangue type's, etc., so that the mineral concentration circuit can respondent quickly and effectively.

This work presents a synthesis of the most used analytical techniques in mineral characterization and their application at mineral benefit and exploitation.

The objectives of the work were to identify and quantify the minerals present in Pb, Ag and Zn, the type of association and the degree of liberation in the head sample, belonging to mining project.

The analysis was performed by applying various techniques to confirm the results obtained. The methods used were Optical Microscopy with polarized light (reflected and transmitted light), X ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM) with an energy dispersive spectroscopy (EDS) detector.

By optical microscopy, mainly sulfide mineralization (galena-PbS, sphalerite –ZnS, covelina-CuS, pyrite -FeS<sub>2</sub>), chalcopyrite as ex-solutions in galena, and probable silver sulfosalts were identified. As minerals of the gangue, silicates (quartz, feldspars) and carbonates (siderite-FeCO<sub>3</sub>) were recognized, confirmed by XRD.

The observations made by an Electron Microscope (SEM / EDS), corroborated the previous analyzes, and determined that Ag was included in galena as sulfosalt and as a mixture.

Keywords: mineralogical techniques, sulfides, processing

# **INTRODUCCION**

El estudio mineralógico en los procesos metalúrgicos se ha convertido en los últimos años, en una pieza indispensable, ya que la misma proporciona la información necesaria para que el circuito de concentración de mineral pueda responder de manera rápida y eficaz [1].

El uso de la microscopia óptica, apoyada con la microscopia electrónica y el análisis por difracción de rayos x, son herramientas que aportan un valor agregado durante la etapa del diseño del circuito de concentración de mineral, además de extenderse al control de calidad de los concentrados.

A partir del desarrollo de la concentración de flotación la identificación de las especies minerales que entran en dicho proceso, como así también la relación textural, grado de liberación, entre otros, son parámetros a tener en cuenta en el control de molienda como en la selección de los reactivos de flotación [2].

Además, el análisis cualitativo también debe alertar sobre la presencia de minerales perjudiciales para tales procesos. Por tal motivo, un conocimiento de la mineralogía y su respuesta durante el proceso productivo es clave para prevenir y remediar estos problemas de manera efectiva.

El caso de estudio, está orientado al análisis mineralógico aportando datos cualitativos y cuantitativos tales como: especies de minerales, asociaciones (relación textural) y grado de liberación, con el propósito de optimizar el circuito de concentración de una planta mineroindustrial. En dicho caso, el proceso productivo de la minera está diseñado para que las menas de Zn y Pb se concentren no llegando a las recuperaciones esperadas, por la presencia de minerales que interfieren en la flotación como es el caso de las arcillas y además presencia de Pb en el concentrado de Zn, con la consiguiente disminución en la calidad del mismo, lo que conlleva al estudio de una muestra ya que afecta directamente la producción de la compañía.

Para ello, en una primera fase de estudio, se identificaron las especies minerales en la muestra cabeza, sus asociaciones y relaciones texturales, para entender y ajustar las distintas variables en el proceso de tratamiento del mineral.

### **MATERIALES Y MÉTODOS**

La muestra cabeza fue clasificada en las siguientes clases cerradas: [-30 + 70#], [-70 + 100#], [-100 + 140#], [-140 + 200#], [-200 + 325#] y -325#. Se confeccionaron briquetas en las clases cerradas que tienen alcance para su observación por microscopia óptica por reflexión [3] y microscopia electrónica (SEM-EDS). Para el análisis de los minerales transparentes, en las mismas clases cerradas se aplicó microscopia óptica por refracción, con la técnica de grano suelto con líquido de inmersión ( $\eta$ =1,54).

Para la cuantificación mineralógica se utilizó el software de análisis de imágenes. La fracción -325# se destinó para ser analizada por DRX.

El Instrumental empleado corresponde a un Microscopio Óptico de Polarización *marca Leica modelo DM 2700 P*. El mismo cuenta con una cámara de video y un monitor de alta resolución, con su correspondiente programa computarizado para tratamiento de imágenes. El Microscopio Electrónico de Barrido (SEM-EDS), corresponde al modelo EVO MA10W, original Carl Zeiss, con sistema de micro análisis por dispersión de energía de rayos X (EDS) marca Bruker, modelo Quantax 200 con detector analítico tipo SDD XFlash 6|30.

El equipo de Difracción de Rayos X, es un modelo Shimadzu 6100, con radiación de Cu K $\alpha$  ( $\lambda$ =1,540600 Å), monocromador de gafito modelo CM-3121. Las condiciones de medida fueron las de 30 mA y 20 kV en la fuente de alta tensión y con un ángulo de barrido (2 $\Theta$ ) comprendido entre 5° y 70°. Para la interpretación de los minerales, se empleó el software Match3, comparando el difractograma experimental con las distintas especies encontradas en la base de datos COD (Cristalography Open Database).

# **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Las observaciones realizadas al microscopio óptico con luz reflejada en las clases cerradas, identificaron en orden creciente: galena, esfalerita, óxidos de hierro, exsoluciones de calcopirita, muy escasa pirita y minerales de la ganga.

La galena se la encontró en estado libre; asociada a la pirita e incluidas en la ganga, también en contacto con la esfalerita y como inclusión en esfalerita, en tamaños de 5 a 10 µm (Fotografía 1). Además, se la observó en contacto con minerales grisáceos de comportamiento isótropo (probablemente sulfosales) (Fotografía 2).

La esfalerita se presenta de forma intercrecimiento simple y en otros casos con inclusiones de galena; en algunos casos libres y rodeada con óxidos de hierro y con exsoluciones de calcopirita.



Fotografía 1. Galena (Gn) (40-20µm) en contacto con la esfalerita (Sf) y a manera de inclusiones en ella. Galena libre y en contacto con ganga.



Fotografía 2. Galena (Gn) en contacto con probable sulfosal (Sulf). Tamaño de partícula de Gn ≈42µm - Sulf 28µm.

Con el apoyo de la microscopia electrónica, se corroboró los minerales identificados por microscopia óptica con luz polarizada por reflexión y, además se detectaron sulfosales de plata preferentemente dentro de la galena y en contacto con ella (Microimagen/Micrografía 1).



Microimagen/Micrografia 1. Observaciones de SEM - EDS - Sulfosales de Ag (spectrum 671)

Las observaciones, con microscopio óptico con luz refractada, de las muestras en grano suelto, mostraron los siguientes resultados: los principales minerales identificados corresponden mayoritariamente a minerales arcillosos; se observó la presencia de cuarzo, muy escasos feldespatos alterados y opacos. Se identificaron individuos de tonalidades pardas rojizas, de comportamiento anisótropo con reflejos internos rojos, pudiendo corresponder a óxidos de Fe, Zn y Mn.

Los minerales arcillosos fueron identificados por DRX, los cuales corresponden a filosilicatos del grupo de las Micas (Moscovita e Illita) y de las arcillas (Montmorillonita y Caolinita).

Del análisis por DRX se concluye que el 82% corresponden a silicatos del grupo de los tectosilicatos: Cuarzo (SiO<sub>2</sub>) y Ortoclasa K(AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>), filosilicatos (Muscovita KAl<sub>2</sub>(AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>) (OH)<sub>2</sub> e Illita- K 0.65 Al 2.0 [Al 0.65 Si 3.35 O 10](OH)<sub>2</sub> y de las arcillas (Montmorillonita- (Na, Ca)  $_{0.33}$ (Al, Mg)<sub>2</sub> (Si<sub>4</sub> O<sub>10</sub>) (OH)<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O, Nacrita- Al <sub>2</sub> (Si <sub>2</sub> O<sub>5</sub>) (OH)<sub>4</sub> y Caolinita-Al <sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>(OH)<sub>2</sub> El restante 18% se reparte en carbonatos como la Siderita (FeCO<sub>3</sub>), sulfuros como Galena (PbS), y sulfosales como Pirargirita (Ag<sub>3</sub>S<sub>3</sub>Sb) y Polibasita [(Ag, Cu)<sub>6</sub>(Sb, As)<sub>2</sub>S<sub>7</sub>][Ag<sub>9</sub>CuS<sub>4</sub>]. Se analizó las fracciones [-70+100#], [-100+140#] y [-140+200#] en cada una de estas clases se determinó la composición mineralógica de los minerales. Tabla 1 y 2.

Tamaño	Porcentaje en Peso (%)					
(μ)	(%) Peso	Gn	Sph	Ox	Сру	
210-149	43,3	2,91	1,03	3,49	0	
149-105	30,31	7,6	0,93	0,32	0,19	
105-74	26,39	5,55	0,98	0,26	0,18	

Tabla 1. Composición porcentual de la Cabeza: Opacos.

Tabla 2. Composición porcentual de la Cabeza: Transparentes.

Tamaño	Porcentaje en Peso (%)					
(μ)	(%) Peso	Cuarzo	Arcilla	Ox	Resto	
210-149	43,3	12,19	64,54	0,33	22,94	
149-105	30,31	18,88	64,03	0,42	16,18	
105-74	26,39	19,56	65,64	0,41	14,39	

En las clases cerradas [-100 +140#], [-140 +200#] se determinó el grado de liberación de los minerales valiosos. A continuación, en la Tabla 3 se exponen el porcentaje de liberación de los minerales valiosos libres en las fracciones estudiadas.

	(-100 + 140 #)	(-140 + 200 #)
Galena	9,5	18,5
Esfalerita	10,5	14,3
Óxidos	0,0	0,0
Sulfosales	0,0	0,0
Calcopirita	33,3	50,0
Ganga	0,0	0,0

Tabla 3. Porcentaje de liberación de los minerales valiosos.

La galena por lo general se encuentra libre aproximadamente en un 10 %. Además, está asociada en contacto a sulfosales en un tamaño aproximado a 30 micrones. Con la ganga en un 80 % y en algunos casos con esfalerita.

Las sulfosales en tamaños menores a 10 micrones se encuentran incluidas en la galena.

La esfalerita se presenta de forma libre y asociada a óxidos de Zn, Fe y Mn, estos generalmente se encuentran rodeando la misma como alteración. En algunos casos la galena se encuentra incluida en la esfalerita.

La calcopirita un 33 % está en estado libre en tamaños de 2 a 13 micrones. La calcopirita en tamaños mayores a 10 micrones está libre. En tamaños menores a está como ex solución en la esfalerita e incluida en la ganga.

Como el tamaño de liberación de las sulfosales es de 30  $\mu$ m en contacto y menores a 10  $\mu$ m incluidas en la galena, no se pudieron diferenciar ópticamente para efectuar el grado de liberación.

### CONCLUSIONES

Los estudios de caracterización mineralógica constituyen una herramienta imprescindible en la industria minero-metalurgia, ya que nos reporta datos muy importantes en cuanto a las propiedades del concentrado, tipos de asociaciones encontradas y grado de liberación de la mena.

En la muestra Cabeza, mediante el estudio por microscopia óptica por reflexión, se identificó galena, esfalerita, óxidos, covelina, probables sulfosales, exsoluciones de calcopirita en esfalerita, escasa pirita y minerales de la ganga.

Por microscopia óptica por refracción se determinó que la mayor parte de los minerales transparentes corresponden a materiales arcillosos, seguido por cuarzo, escasos feldespatos alterados y óxidos de hierro como pátinas de los minerales mencionados anteriormente.

Los materiales arcillosos fueron identificados por DRX, los que pertenecen al grupo de las micas (Muscovita e Illita) y de las arcillas (Montmorillonita y Caolinita).

Las observaciones realizadas en microscopio electrónico de barrido (SEM/EDS), corroboró la mineralización identificada por microscopia óptica.

Para el caso del mineral de galena, el análisis por SEM/EDS evidenció la presencia del elemento plata como sulfosal y como desmezcla. En el caso de la esfalerita, se confirmó la presencia de galena incluida (tamaño menor a 10µm) y asociada principalmente de forma de contacto y corona.

En la muestra cabeza y con la aplicación de diferentes técnicas de estudio, permitió mostrar el grado de liberación de los minerales valiosos. De esta manera, dicho estudió de caracterización

mineral logró predecir la recuperación entre un 90 y 95%, con ensayos de pruebas de flotación con moliendas a diferentes tiempos, hasta la obtención de una molienda eficiente.

Particularmente los minerales de plata (sulfosales de plata) se separaron en el concentrado de plomo.

# REFERENCIAS

- R. L. Amelunxen. "Estudios de Microscopia para menas Metalúrgicas"; Amelunxen Mineral Processing Ltd. P.O. Box 296 - Garibaldi Highlands, BC - Canadá, V0N 1T0, (2006).
- 2. M. C. Escamilla Ojeda y J. L. Reyes, "Caracterización Mineralógica en la Industria Minera". Instituto de Metalurgia, Universidad Autónoma de San Luis Potosí. México (2010).
- 3. W. Uytenbogaardt. "Tables for Microscopic Identification of ore Minerals"; Elsever Scientific Publishing Company. London, New York, (1971).

# MICROSCOPÍAS ELECTRÓNICAS Y TÉCNICAS ASOCIADAS APLICADAS AL CONTROL Y PROCESAMIENTO DE MINERALES ELECTRON MICROSCOPIES AND ASSOCIATED TECHNIQUES APPLIED TO THE CONTROL AND PROCESSING OF MINERALS

Esquivel, M.R.<sup>1/2</sup>; Zelaya, E.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> CNEA-CONICET, Centro Atómico Bariloche, Avenida Bustillo km 9,5 8400, Bariloche, Río Negro, Argentina.
<sup>2</sup> UNCo-Bariloche, Quintral 1250, 8400, Bariloche, Rio Negro, Argentina.

esquivel@cab.cnea.gov.ar

### RESUMEN

En este trabajo, se aplican las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM) en sus distintos modos, a la caracterización de mezclas de minerales sintéticos similares a la Cerianita (La<sub>0,25</sub>Ce<sub>0,52</sub>Nd<sub>0,17</sub>Pr<sub>0,06</sub>O<sub>2</sub>) y a la Bunsenita (NiO). Se determinó por SEM en modo emisivo, que ambos minerales tienen un desarrollo morfológico externo compatible con el del sistema cristalino cúbico. Se determinó por SEM en modo reflectivo, cómo es la forma y grado de mezclado de ambos óxidos. Estos resultados fueron complementados con la identificación elemental en la mezcla por Espectroscopía Dispersiva en Energía (EDS). Se analizó y se determinó por TEM, empleando las técnicas de campo claro y de campo oscuro, que los desarrollos cristalinos son relevantes y que se corresponden con los hallados en la morfología exterior identificada por SEM. Estos resultados, muestran indicios de avances cualitativos y cuantitativos que se han logrado en las distintas técnicas de microscopía electrónica que han hecho que las mismas y sus microscopios se hayan popularizado como indispensables en la caracterización de las muestras que se obtienen en las distintas etapas de control y procesamiento de minerales.

Palabras Clave: SEM, TEM, EDS, control y procesamiento de minerales

### ABSTRACT

In this work, the scanning electron microscopy (SEM) and the transmission electron microscopy (TEM) in different operation modes are applied to the characterization of synthetic minerals similar to Cerianite (La<sub>0,25</sub>Ce<sub>0,52</sub>Nd<sub>0,17</sub>Pr<sub>0,06</sub>O<sub>2</sub>) and Bunsenite (NiO). It is determined by SEM in emissive mode that the morphological external development of both oxides is compatible with that of the cubic crystalline system. It is determined by SEM in reflective mode both the characteristics and degree of mixing of the oxides mixture. These results are confirmed by identifying the elemental composition by using Energy Dispersive Spectroscopy (EDS). By TEM, it is determined by bright and dark field image that the crystalline development is relevant and correlated to the exterior morphology found by SEM. These results show the qualitative and quantitative advances on both type of electronic microscopies techniques and the corresponding microscopes. These advances have popularized the techniques and made them invaluable on the characterization of samples obtained in the different stages of the control and processing of minerals.

Keywords: SEM, TEM, EDS, control and processing of minerals

# **INTRODUCCIÓN**

El control y procesamiento de minerales requiere de nuevas formas de estudio de las características morfológicas, cristalinas y elementales en las distintas etapas de tratamiento. Eso es más sencillo si se cuenta con equipos que pueden hacer análisis en multi-escala y que combinen varios de éstos en uno sólo. Las técnicas de microscopía electrónica han evolucionado en la simplificación de carga de muestras y mejoras en el software de análisis y también han simplificado el mantenimiento de los equipos.

Estos avances, sumado a mejoras en términos de resolución han implicado que se incremente el rango de análisis y que se provean resultados más confiables que puedan ser utilizados en para obtener conclusiones apropiadas de la calidad de los minerales durante el procesamiento y que el control se pueda hacer más efectivo.

Las técnicas de microscopía electrónica utilizadas en este trabajo proveen un rango interesante de trabajo, desde 1,3 Å de resolución puntual a 200 keV (TEM, FEI Tecnai F2 G20) y desde 1,6 nm a 15 kV (lente TLD) (SEM, FEI Nova NanoSEM 230).

En este trabajo, se caracteriza por SEM el resultado de la formación de la mezcla de los óxidos sintéticos  $La_{0,25}Ce_{0,52}Nd_{0,17}Pr_{0,06}O_2$  y NiO obtenidos a partir de una mezcla de aleaciones y metales  $La_{0,25}Ce_{0,52}Nd_{0,17}Pr_{0,06}-3Ni$ .

Se estudia la morfología presente y se correlaciona con las fases en equilibrio, se caracteriza la distribución de los óxidos en la mezcla en función del análisis por contraste elemental y se correlaciona dicho estudio con análisis elemental de los óxidos presentes por EDS. Los parámetros estructurales y micro-estructurales de ambos óxidos se obtienen por TEM y se analiza la morfología de la nano-estructura. Los resultados hallados sirven para popularizar el uso de estas técnicas en temáticas ligadas al control y procesamiento de minerales.

### EXPERIMENTAL

Como punto de partida, se utilizó una aleación comercial denominada  $La_{0,25}Ce_{0,52}Nd_{0,17}Pr_{0,06}$  o "mischmetal" (Reacton, 98,9%) y Ni (99,99% Alfa Aesar). Las mediciones de TEM fueron realizadas en un Microscopio FEI TECNAI F2 G20 operado a 200 keV. Las mediciones de SEM fueron realizadas en un Microscopio de Emisión de Campo Nova NanoSEM 230 operado entre 0,1 y 30 keV y en un Microscopio Termoiónico FEI Inspect S50 operado entre 0,5 y 30 keV. En ambos microscopios se utilizaron los modos emisivo y reflectivo. Las mediciones de Espectroscopía Dispersiva en Energía fueron realizadas con un detector EDAX, Octane PRO. Las muestras, en una relación  $La_{0,25}Ce_{0,52}Nd_{0,17}Pr_{0,06}$  -3Ni fueron molidas durante 15 y 300 min en un molino RETSCH 100 en una mezcla  $O_2/Ar$  y luego tratadas a 1400 °C en aire durante 12 h para asegurar una completa oxidación de sus componentes obteniéndose como resultado una mezcla de óxidos  $La_{0,25}Ce_{0,52}Nd_{0,17}Pr_{0,06}Q_2$  -3NiO.

Las muestras para microscopía SEM fueron preparadas por depósito directo en el porta-muestra de Al con cinta adhesiva de C y metalizadas durante 30 s. Las muestras para Microscopía TEM fueron preparadas por disolución del polvo en etanol y removidas por contacto directo de la solución con la grilla de Cu.

### **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

En la Figura 1, se muestra una colección de imágenes obtenidas por SEM en modo emisivo y mapeos elementales obtenidos por EDS.

La micro-imagen 1.a muestra la mezcla de La $_{0,25}$ Ce $_{0,52}$ Nd $_{0,17}$ Pr $_{0,06}$ O $_2$  -3Ni luego de 15 min de molienda. La Figura 1.b muestra el mapeo elemental correspondiente. Nótese la no-homogeneidad de la muestra indicada, por ejemplo,



🔾 Ni 🔍 O 🔍 La, Ce, Nd, Pr

por la partícula lisa y de mayor tamaño de Ni. Como la zona mapeada es la misma de la imagen 1a, puede observarse que la distribución de tamaños del óxido de lantánidos es muy diferente a la de Ni. Nótese asimismo, el menor poder de resolución de la técnica de EDS con respecto a la imagen SEM en modo emisivo [1]. La Figura 1.c muestra la evolución de la mezcla luego de 300 min. de molienda. En este caso, la mezcla presenta efectos marcados de fractura y soldadura en frío [1]. El mapeo correspondiente se muestra en la figura 1.d. Hay un marcado cambio morfológico y un grado mayor de homogeneidad como se observa en el mapeo de 1.d. En este caso, es más difícil distinguir el óxido del metal a partir de la imagen SEM en modo emisivo, lo que habla de la complementariedad de ambas técnicas.

En la figura 2, se observan patrones de difracción de área selecta con anillos correspondientes



Figura 2. Patrón de difracción (SAD) obtenidos por TEM a) La<sub>0,25</sub>Ce<sub>0,52</sub>Nd<sub>0,17</sub>Pr<sub>0,06</sub>O<sub>2</sub>. b) Ni.

Figura 1. Microimágenes SEM a) La<sub>0,25</sub>Ce<sub>0,52</sub>Nd<sub>0,17</sub>Pr<sub>0,06</sub> -3Ni. molido 15 min. b) Mapeo elemental. c) La<sub>0,25</sub>Ce<sub>0,52</sub>Nd<sub>0,17</sub>Pr<sub>0,06</sub>O<sub>2</sub> -3N molido 300 min. d) Mapeo elemental.

### Esquivel, Zelaya

a La<sub>0,25</sub>Ce<sub>0,52</sub>Nd<sub>0,17</sub>Pr<sub>0,06</sub>O<sub>2</sub> (a) y Ni (b) obtenidos luego de 300 min de molienda. Las estructuras asignadas a cada uno se corresponden con el grupo espacial *Fm3m*. El parámetro de red hallado para La<sub>0,25</sub>Ce<sub>0,52</sub>Nd<sub>0,17</sub>Pr<sub>0,06</sub>O<sub>2</sub> es  $a = 5,4 \pm 0,5$  Å. Este valor fue comparado con mediciones de difracción de rayos X ajustadas por el método Rietveld cuyo resultado fue 5,479(5) Å. En la imagen, se destaca que, por la forma de los spots de difracción la estructura se encuentra fuertemente distorsionada. En la figura 2 b, se observa un patrón de difracción de área selecta de Ni perteneciente a la mezcla La<sub>0,25</sub>Ce<sub>0,52</sub>Nd<sub>0,17</sub>Pr<sub>0,06</sub>O<sub>2</sub> -3Ni molido 300 min. El parámetro de red hallado fue  $a = 3,5 \pm 0,5$  Å. Este valor fue comparado con mediciones de difracción de irayos X que resultaron en un valor de a = 3,522(1) Å. Nótese en este caso, por la forma de los spots, que la estructura de Ni también presenta cierto grado de deformación inducida por molienda [1]. Es destacable en ambos casos, que no se observan estructuras de composición intermedia en la mezcla La<sub>0,25</sub>Ce<sub>0,52</sub>Nd<sub>0,17</sub>Pr<sub>0,06</sub>O<sub>2</sub> -3Ni.

En la Figura 3. Se ve un mosaico de imágenes SEM de  $La_{0,25}Ce_{0,52}Nd_{0,17}Pr_{0,06}O_2$  -3NiO tratados térmicamente en aire a 1400 °C durante 12 h utilizando dos tipos de detectores de electrones, de electrones secundarios (2a) y retrodispersados (2b).



Figura 3.  $La_{0,25}Ce_{0,52}Nd_{0,17}Pr_{0,06}O_2$  -3NiO. a) Microimagen obtenida con detector de electrones secundarios. b) Microimagen obtenida con detector de electrones retrodispersados.

Ambos óxidos tienen el mismo tipo de morfología cristalográfica externa, que se corresponde con el grupo espacial Fm3m y no se aprecian diferencias morfológicas evidentes como se observa en la Figura 3.a. Sin embargo, el cambio de modo de operación permite obtener una imagen de la misma zona que muestra un contraste elemental. En la Figura 3.b, en blanco brillante se puede detectar a los lantánidos que conforman el La<sub>0,25</sub>Ce<sub>0,52</sub>Nd<sub>0,17</sub>Pr<sub>0,06</sub>O<sub>2</sub>, en gris se puede detectar al Ni presente en NiO y el negro corresponde a los poros presentes en la muestra. Nótese la menor resolución del modo de uso con electrones retrodispersados con respecto al modo emisivo. Sin embargo, este segundo modo permite identificar claramente cada óxido componente.

Asimismo, nótese las diferencias entre las microestructuras de las imágenes 1a y 1c con respecto a las de 3a y 3b. El tratamiento térmico en aire a temperaturas de 1400 °C, favorece la difusión de cristalitas de cada óxido, lo cual eventualmente conduce a un desarrollo de formas y hábitos que evidencian la morfología externa que se corresponde con el grupo espacial al que pertenecen ambas estructuras (Fm3m).

Nótese que las diferencias entre ambos tipos de mezclas ( $La_{0,25}Ce_{0,52}Nd_{0,17}Pr_{0,06}O_2$  -3NiO de la figura 3 y  $La_{0,25}Ce_{0,52}Nd_{0,17}Pr_{0,06}O_2$  -3Ni de la Figura 1, puede observarse sencillamente a partir de la comparación directa de las micrografías.

En la Figura 4, se observa una imagen de campo claro de una partícula de La<sub>0,25</sub>Ce<sub>0,52</sub>Nd<sub>0,17</sub>Pr<sub>0,06</sub>O<sub>2</sub> presente en la mezcla La<sub>0,25</sub>Ce<sub>0,52</sub>Nd<sub>0,17</sub>Pr<sub>0,06</sub>O<sub>2</sub> -3NiO. Las líneas de espesor indican que la partícula es relativamente gruesa (~300 nm). En la imagen hay un recuadro en líneas de segmentos cuya imagen se muestra aumentada en el ángulo superior derecho. En la misma se pueden ver las franjas de Moiré que presenta la estructura.



Figura 4. Partícula de La<sub>0,25</sub>Ce<sub>0,52</sub>Nd<sub>0,17</sub>Pr<sub>0,06</sub>O<sub>2</sub>. Imagen de campo claro (BF). El inserto muestra un sector de la partícula donde se observan las franjas de Moiré.

En la Figura 5, se presentan patrones de difracción de área selecta obtenidos por TEM en una partícula de  $La_{0,25}Ce_{0,52}Nd_{0,17}Pr_{0,06}O_2$  presente en la muestra  $La_{0,25}Ce_{0,52}Nd_{0,17}Pr_{0,06}O_2$ -NiO.



Figura 5. Partícula de  $La_{0,.52}Nd_{0,17}Pr_{0,06}O_{2.}$  a) Patrón de área selecta (SAD) con eje de zona es [1 1 0]. Patrón de microdifracción (SAD) con eje de zona [110].

La Figura 5.a muestra un patrón de difracción de área selecta (SAD) con eje de zona  $\begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \end{bmatrix}$ . Las flechas blancas indican dominios cristalinos con orientaciones diferentes. La Figura 5.b muestra un patrón de micro-difracción de un cristal único de La<sub>0,25</sub>Ce<sub>0,52</sub>Nd<sub>0,17</sub>Pr<sub>0,06</sub>O<sub>2</sub>.

### CONCLUSIONES

En este trabajo, se estudia el uso de las técnicas de SEM y TEM y técnicas asociadas para caracterización de una mezcla sintética de un óxido similar a la Cerianita (La<sub>0,52</sub>Nd<sub>0,17</sub>Pr<sub>0,06</sub>O<sub>2</sub>) y un óxido sintético de bunsenita (NiO). Es posible caracterizar el efecto de la temperatura sobre la muestra sintética a partir de la observación de sus micrografías. También es posible deducir la distribución de cada óxido en la mezcla a partir del análisis de la misma zona utilizando distintos modos de operación. Esta distribución, en caso de ser necesario, puede ser verificada por mapeos elementales por EDS. La técnica de TEM permite identificar y caracterizar los componentes de las mezclas. A partir de los análisis de los patrones de difracción de área selecta, es posible determinar la identidad de la estructura involucrada en la mezcla y en el caso analizado aquí, el parámetro de celda, un parámetro de la estructura. Por otro lado, otorga un resultado sobre la distorsión de la estructura a través del estudio de los patrones de difracción. Este conjunto de resultados, son relevantes para caracterizar apropiadamente los productos que resultan del control y procesamiento de minerales.

# AGRADECIMIENTOS

Se agradece al Servicio de Microscopía Electrónica de Barrido y Difracción de Rayos X (CNEA) y al Servicio de Microscopía Electrónica de Transmisión (Grupo Física de Metales, Gerencia de Física, CNEA). Se agradece a E. Barragán, A. Geraci, M. Corte y P. Troyón por asistencia técnica. Se agradece a Universidad Nacional del Comahue por financiamiento parcial (PI-B202-2017-2021).

### REFERENCIAS

1. A. Avalos, E. Zelaya and M.R. Esquivel. "A facile platform for the synthesis of metaloxide composites". Ceramics International, 47, 5, (2021), 6972-6981.

# DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE ALTA TEMPERATURA Y SUS APLICACIONES AL CONTROL Y PROCESAMIENTO DE MINERALES HIGHT TEMPERATURE X-RAY DIFFRACTION AND THEIR APPLICATIONS TO THE CONTROL AND THE PROCESSING OF MINERALS

Esquivel, M.R.<sup>1,2</sup>

 <sup>1</sup> CNEA-CONICET, Centro Atómico Bariloche, Avenida Bustillo km 9,5 8400, Bariloche, Río Negro, Argentina.
<sup>2</sup> UNCo-Bariloche, Quintral 1250, 8400, Bariloche, Rio Negro, Argentina. esquivel@cab.cnea.gov.ar

### RESUMEN

En este trabajo, se estudia por difracción de rayos X de alta temperatura (HT-XRD) la reacción de formación de La<sub>0.25</sub>Ce<sub>0.52</sub>Nd<sub>0.17</sub>Pr<sub>0.06</sub>O<sub>2</sub> a partir de su aleación metálica. Se caracterizan la evolución térmica y las transformaciones de fase que ocurren en este sistema a medida que progresa la reacción por mediciones in-situ de rayos X en el rango de 25 a 600 °C. El estudio se realiza utilizando un difractómetro PAN'alytical Empyrean con tubo de emisión de Cu<sub>Kα</sub> operado a 40 kV y 30 mA asociado a una cámara de alta temperatura Anton Paar HT 1200 K con atmósfera controlada. Se estudian los parámetros estructurales y microestructurales de las fases presentes mientras simultáneamente se analiza la composición de la muestra utilizando el método Rietveld. Los resultados obtenidos son relevantes para el estudio de fases sólidas de muestras destinadas al control de parámetros de procesamiento de minerales.

Palabras Clave: RXAT, Difracción, control y procesamiento de minerales

### ABSTRACT

In this work, it is studied the formation reaction of La<sub>0.25</sub>Ce<sub>0.52</sub>Nd<sub>0.17</sub>Pr<sub>0.06</sub>O<sub>2</sub> from the corresponding metal alloy by high temperature X-ray diffraction (HT-XRD). Both the thermal evolution and the phase transformation are characterized as the reaction progresses by in-situ X-ray measurements in the 25 to 600 °C temperature range. An Empyrean PAN'alytical diffractometer is used. The device has a  $Cu_{K\alpha}$  tube and it is operated at 40 kV and 30 mA. It is connected to an Anton Paar HT 1200 K high temperature chamber with atmosphere control. The structural and microstructural parameters are studied while the sample composition is simultaneously analyzed by the Rietveld method. The obtained results are relevant for the study of solid phases of samples used in the control and processing of minerals.

Key Words: HTXRD, Diffraction, control and processing of minerals

### **INTRODUCCIÓN**

El control y procesamiento de minerales incluye como área de operación el estudio de fases sólidas. Este análisis es mayormente realizado con técnicas elementales y aplicadas a estudios estructurales. Entre éstas últimas, podemos mencionar la difracción por rayos X de polvos (PXRD). Esta técnica es mayormente apropiada para fases sólidas con desarrollos cristalinos mayores a 10 nm. La técnica presenta, dentro de las muchas opciones factibles, la posibilidad

de realizar mediciones con variación de temperatura. Esta técnica se denomina Difracción de rayos X a temperatura de operación o "in situ". Si la medición es desarrollada a temperaturas superiores a ambiente, se denomina de alta temperatura ó HT-RXD por sus siglas en inglés.

El equipamiento para la misma consiste en un difractómetro asociado a una cámara que contiene un horno para realizar el calentamiento de la muestra a la temperatura deseada y controladores de flujo para controlar la atmósfera de la cámara de manera de poder elegir las condiciones de trabajo. Éstas incluyen gas estanco o en flujo, reactivo o inerte y la presión de operación requerida. La técnica es especialmente apropiada para conocer los productos de reacción que se pueden obtener a través del beneficio de minerales ya que dependiendo del tipo de medición, se pueden obtener difractogramas equivalentes a distintas temperaturas.

En este trabajo, se analiza la formación de La<sub>0.25</sub>Ce<sub>0.52</sub>Nd<sub>0.17</sub>Pr<sub>0.06</sub>O<sub>2</sub> que se obtiene a partir de la oxidación de su aleación madre, La<sub>0.25</sub>Ce<sub>0.52</sub>Nd<sub>0.17</sub>Pr<sub>0.06</sub>, la cual es un producto de la electroreducción de minerales derivados de la Batnaesita [1]. Se estudian las estructuras presentes en condiciones termodinámicas de equilibrio y la relación con el proceso de formación del óxido. Se analizan los parámetros estructurales y microestructurales de la aleación madre y del óxido formado utilizando la técnica de difracción de rayos X a alta temperatura y el análisis de los datos por refinamiento por el método Rietveld [2-3]. Los resultados hallados sirven para popularizar el uso de esta técnica en temáticas ligadas al control y procesamiento de minerales.

### EXPERIMENTAL

Se utilizó una aleación comercial denominada La<sub>0.25</sub>Ce<sub>0.52</sub>Nd<sub>0.17</sub>Pr<sub>0.06</sub> o "mischmetal" (Reacton, 98,9%). Para las mediciones de difracción de rayos X de alta temperatura se utilizó un difractómetro PAN ´alytical Empyrean con emisión de radiación Cu K<sub> $\alpha$ </sub>. Las mediciones de alta temperatura fueron realizadas en una cámara Anton Paar HT 1200 N asociada al difractómetro. La cámara tiene un sistema de control de altura automático para compensar el desplazamiento por temperatura. Las mediciones fueron realizadas entre 25 y 600 °C utilizando un flujo de aire sintético/He (Linde Gas,99,999%) de 100 ml/min. Los difractogramas obtenidos fueron refinados a través del método Rietveld utilizando el programa asociado al difractómetro a través del paquete Rietveld del software X´Pert [2-3].

Un esquema general del formato de medición se presenta en la Figura 1. En el mismo, se puede ver que el tubo de emisión y el detector operan en el modo  $\theta$ -2 $\theta$  y el mismo recorre la superficie de la cámara recubierta de un polímero/metal.

La muestra está localizada en un portamuestras ubicado dentro de un horno con control atmosférico y de temperatura. La operación del equipo es programada previamente y su funcionamiento es completamente automático. Los errores experimentales en el cálculo de tamaño de cristalita y deformación del parámetro de celda son entre 2% y 5%. El error en el cálculo del porcentaje en masa es entre 2 y 3%.



Figura 1. Esquema general del equipamiento utilizado.

### **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

En las Figuras 2 y 3 se presentan los difractogramas obtenidos a distintas temperaturas utilizando la disposición experimental presentada en la Figura 1. La muestra de la aleación comercial La<sub>0.25</sub>Ce<sub>0.52</sub>Nd<sub>0.17</sub>Pr<sub>0.06</sub> fue mantenida en aceite y enjuagada con alcohol isopropílico de calidad analítica en el momento de ser introducida en la cámara para evitar la oxidación superficial [4]. A 25 °C, se observan, al nivel de detección de la técnica, sólo los picos de dos fases pertenecientes a los sistemas cristalinos cúbico y hexagonal de esta aleación. Las fases fueron refinadas utilizando el método Rietveld ya que las estructuras cristalinas de esta composición, no han sido reportadas. Se utilizó como modelo las estructuras de composición pura de La, Ce, Nd y Pr. [5]. La simbología para la identificación de las estructuras se indica en la leyenda de la Figura. Los índices fueron asignados a través del refinamiento estructural por el método Rietveld [2-3].



Figura 2. Difractogramas obtenidos en el rango de 25 a 280 °C. Simbología:  $\bigcirc$  se corresponde con La<sub>0.25</sub>Ce<sub>0.52</sub>Nd<sub>0.17</sub>Pr<sub>0.06</sub>O<sub>2</sub>. El  $\blacksquare$  y el  $\Box$ con las fases cúbica y hexagonal de la aleación.

Las figuras 4 y 5 muestran la evolución del porcentaje en masa, de los parámetros microestructurales **D** (tamaño de cristalita) y *s* (deformación del parámetro de celda) y de los parámetros estructurales de tamaño de celda, *a* y *c*, para cada estructura en función de la temperatura. Puede verse que a 100°C se produce la reacción de oxidación de la aleación de acuerdo a:

$$La_{0.25}Ce_{0.52}Nd_{0.17}Pr_{0.06}(s) + O_2(g) = La_{0.25}Ce_{0.52}Nd_{0.17}Pr_{0.06}O_2(s)$$
(1)

Ya que los picos 111 de La<sub>0.25</sub>Ce<sub>0.52</sub>Nd<sub>0.17</sub>Pr<sub>0.06</sub>O<sub>2</sub> se observan en la Figura 2 b. El % de masa a esa temperatura alcanza el 20% como se observa en la Figura 4a. Simultáneamente con esta reacción, se produce la transformación de la fase hexagonal a la fase cúbica, que es más estable a mayor temperatura, de acuerdo a la reacción 2 [5]:

$$La_{0.25}Ce_{0.52}Nd_{0.17}Pr_{0.06}(s) \text{ (Hexagonal)} = La_{0.25}Ce_{0.52}Nd_{0.17}Pr_{0.06}(s) \text{ (Cúbica)}$$
(2)

Esa evolución en función de la temperatura se puede observar en las Figuras 2 b-f y 4 a donde se observa una tendencia sostenida en la formación de  $La_{0.25}Ce_{0.52}Nd_{0.17}Pr_{0.06}O_2$ 

#### Esquivel

incrementándose su masa hasta cerca de un 80% a 280 °C. Para la elaboración de las Figuras 4 y 5, los picos considerados fueron los 111 para La<sub>0.25</sub>Ce<sub>0.52</sub>Nd<sub>0.17</sub>Pr<sub>0.06</sub>O<sub>2</sub> y la fase cúbica de La<sub>0.25</sub>Ce<sub>0.52</sub>Nd<sub>0.17</sub>Pr<sub>0.06</sub> y el pico 101 para la fase hexagonal de La<sub>0.25</sub>Ce<sub>0.52</sub>Nd<sub>0.17</sub>Pr<sub>0.06</sub>. Simultáneamente, se puede ver que la fase cúbica de la aleación va aumentando de tamaño de cristalita (*D*) y disminuyendo la tensión superficial (*s*) favorecidas por la difusión y la relajación de tensiones inducidas por el aumento de temperatura como se observa en los difractogramas b a f de la figura 2 y los gráficos de las figuras 4 b y 4c. En la Figura 3, se muestran los difractogramas obtenidos a temperaturas entre 300°C y 600°C.



El cálculo de % masa, D y s se muestra en la Figura 4 a,b y c.



Figura 4. Porcentaje de masa, *D* y *s* en función de la temperatura. SimboDgía: se corresponde con La<sub>0.25</sub>Ce<sub>0.52</sub>Nd<sub>0.17</sub>Pr<sub>0.06</sub>O<sub>2</sub>. El  $\blacksquare$  y el  $\Box$  con las fases cúbica y hexagonal de la aleación.



Figura 5. Variación de los parámetros estructurales *a* y *c* en función de la temperatura. Simbología:  $\bigcirc$  se corresponde con La<sub>0.25</sub>Ce<sub>0.52</sub>Nd<sub>0.17</sub>Pr<sub>0.06</sub>O<sub>2</sub>. El  $\blacksquare$  y el  $\square$  con las fases cúbica y hexagonal de la aleación, respectivamente.

Los dos últimos gráficos son hechos para los picos 111 del óxido y de la fase cúbica de la aleación y el 101 de la fase hexagonal. Conforme la temperatura aumenta, el porcentaje de La<sub>0.25</sub>Ce<sub>0.52</sub>Nd<sub>0.17</sub>Pr<sub>0.06</sub>O<sub>2</sub> aumenta, lo cual se observa en el tamaño relativo de los picos 111, 200 y 220 de las figuras 3 a-f y en la Figura 4 a donde la curva de % masa del óxido se incrementa hasta alcanzar su máximo de 97% a 600 °C. La transformación de fase hexagonal a cúbica progresa en ese rango, influida por la transformación de la fase cúbica a óxido la cual se ve en la Figura 4. a donde la fase cúbica disminuye progresivamente su masa relativa en el rango de 300 a 600 °C. A temperaturas superiores a 400 °C, donde los procesos de difusión se aceleran, se nota un incremento en el tamaño de cristalita de la fase cúbica de la aleación como se indica en la Figura 4.b. Eso no se transfiere al tamaño de cristalita del óxido, lo que indica que la formación de éste está dominada por la nucleación del mismo. Las dos estructuras de la aleación se presentan distorsionadas en este rango de temperatura como se observa en la Figura 4.c. En la Figura 5 a, b y c, se observan los parámetros estructurales de las tres fases. El cambio, disminución en este caso, del parámetro estructural de La<sub>0.25</sub>Ce<sub>0.52</sub>Nd<sub>0.17</sub>Pr<sub>0.06</sub>O<sub>2</sub> conforme la temperatura aumenta sugiere que hay un cambio estructural o composicional. Un cambio estructural acorde con lo observado podría sugerir que, por ejemplo el Ce<sup>+3</sup> pasara a Ce<sup>+4</sup> disminuyendo su radio atómico. El tema todavía está en estudio. En los casos de las dos aleaciones, no se observan cambios significativos en sus parámetros de celda lo cual indica que no hay dilataciones marcadas en la estructura ni que tampoco se extiende la solubilidad de oxígeno en ninguna de ellas, esto sugiere que la formación del óxido se produce directamente por la reacción (1).

#### CONCLUSIONES

En este trabajo, se estudia la reacción de formación de La<sub>0.25</sub>Ce<sub>0.52</sub>Nd<sub>0.17</sub>Pr<sub>0.06</sub>O<sub>2</sub> a partir de su aleación metálica por medio de difracción de rayos X de alta temperatura. Gracias a las características de la técnica, se determinó que la reacción se inicia a 100 °C y alcanza su mayor grado de reacción a 600 °C llegando a un 97%. La formación del óxido transcurre en simultáneo con la trasformación de hexagonal a cúbica de la aleación y la conversión de ambas a

 $La_{0.25}Ce_{0.52}Nd_{0.17}Pr_{0.06}O_2$ . El óxido obtenido tiene un tamaño de cristalita cercano a 150 Å y muy distorsionado con valores de s cercanos al 1%. Esto implica que el proceso de formación está dominado por la nucleación de la fase  $La_{0.25}Ce_{0.52}Nd_{0.17}Pr_{0.06}O_2$  sobre la fase metálica, que aunque pertenece al mismo grupo cristalino tiene un parámetro de celda mucho menor, obteniéndose como resultado un producto estadísticamente homogéneo.

### AGRADECIMIENTOS

Se agradece al Servicio de Microscopía y Difracción de Rayos X (CNEA), a Federico Napolitano y Manuel Corte por asesoramiento científico/técnico. Se agradece a Universidad Nacional del Comahue por financiamiento parcial (PI-B202-2017-2020).

### REFERENCIAS

- 1. C.K. Gupta and N. Krishnamurthy. "Extractive Metallurgy of the Rare Earths" ISBN 0-415-33340-7, 484p, 2005.
- 2. S.A. Speakman. "Estimating Crystallite Size using XRD". Center for Materials Science and Engineering, MIT, Massachussets, 2005.
- 3. R. A. Young (Editor). "The Rietveld Method", ISBN 9780198555773, 298 p. 1993.
- 4. P.E. Palmer, H.R. Burkholder, B.J. Beaudry and K.A. Gschneidner, Jr. "The preparation and some properties of pure misch metal". Journal of the less common metals, 87, 135. 1982.
- 5. K.A. Gschneidner Jr. "Systematics of the intra-rare-earth binary alloy systems". Journal of the less common metals, 114, 29. 1985.

# EFECTO DEL TRATAMIENTO ÁCIDO SOBRE LAS PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS EN UNA ARCILLA NATURAL EFEECT OF ACID TREATMENT ON THE PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTIC OF RAW CLAY

Monasterio, M.P.<sup>1</sup>; Quiroga, M.B.<sup>1</sup>; Ávila, M.C.<sup>1</sup>; Ruiz, M.L.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> FICA-UNSL. Ruta 55, ext. norte Campus Universitario. (5730) Villa Mercedes (San Luis), Argentina.

<sup>2</sup> INTEQUI-CONICET-UNSL. Ruta 55, ext. norte Campus Universitario. (5730) Villa Mercedes (San Luis), Argentina. mlruiz@unsl.edu.ar

### RESUMEN

La caolinita, cuya fórmula teórica es  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ , es ampliamente usada en cerámica, papel, goma, plástico, cosméticos y catalizadores. En los últimos años ha sido vista la caolinita como un sólido atractivo para ser usado como adsorbente, entre otros motivos por su bajo costo y gran disponibilidad en la naturaleza. La desventaja que presenta este sólido es su baja área superficial para ser utilizado como adsorbente. En la literatura se presentan varias técnicas que permiten mejorar las propiedades de la caolinita, entre ellas se encuentran el tratamiento térmico y la activación ácida.

Los tratamientos ácidos activan a la arcilla, removiendo los iones Al<sup>+3</sup> y alterando la estructura de la caolinita, aumentando el tamaño de poro y la superficie especifica. A través de este proceso de activación ácida, la superficie específica y el volumen de poro de la caolinita pueden aumentar considerablemente, dependiendo de la naturaleza del ácido y de las condiciones del tratamiento. Debido a su alta reactividad y gran capacidad de carga, la caolinita activada resultante no sólo es prometedora como adsorbente o catalizador, sino que también es competitiva en diferentes aplicaciones industriales.

Es de interés conocer las características físico-químicas de una arcilla natural como la caolinita cuando es sometida a tratamiento ácido. Diferentes concentraciones de un ácido mineral son utilizadas. Los sólidos se caracterizan por medio de DRX, FTIR, TGA y BET.

Palabras Clave: arcillas, caolinitas, activación ácida

### ABSTRACT

Kaolinite, whose theoretical formula is  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ , is widely used in ceramics, paper, rubber, plastic, cosmetics and catalysts. In recent years, kaolinite has been seen as a solid attraction to be used as an adsorbent, among other reasons because of its low cost and great availability in nature. The disadvantage of this solid is its low surface area for use as an adsorbent. Several techniques are presented in the literature to improve the properties of kaolinite, including heat treatment and acid activation.

Acidic treatments activate the clay, eliminating  $Al^{+3}$  ions and altering the kaolinite structure, increasing the size of the pores and the specific surface area. Through this acid activation process, the specific surface area and pore volume of kaolinite can increase considerably, depending on the acid nature and the treatment conditions. Due to its high reactivity and high loading capacity, the resulting activated kaolinite is not only promising as an adsorbent or catalyst, but is also competitive in different industrial applications.

It is of interest to know the physical-chemical characteristics of a natural clay such as kaolinite when it is subjected to acid treatment. Different concentrations of a mineral acid are used. Solids are characterized by XRD, FTIR, TGA and BET.

Keywords: clays, kaolinite, acid activation.

# **INTRODUCCIÓN**

En nuestra vida moderna los minerales arcillosos son uno de los materiales más importantes para un gran número de aplicaciones industriales. Son los más abundantes en la tierra. Las arcillas se usan en la eliminación y depósito de productos químicos peligrosos para la protección del medio ambiente.

Las arcillas presentan una estructura laminar, partículas de pequeño tamaño, gran área superficial y gran capacidad de intercambio catiónico. Además, estos materiales tienen gran disponibilidad, no son tóxicas y son de bajo costo [1].

La caolinita es uno de los minerales de arcilla filosilicatada más común con la composición química  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ . Es un mineral de silicato en capas, con una lámina tetraédrica enlazada con átomos de oxígeno a otra lámina octaédrica de alúmina. Las capas sucesivas 1:1 se mantienen unidas mediante la unión por hidrógeno de las capas adyacentes de sílice y alúmina. Las láminas tetraédricas llevan carga negativa debido a la sustitución isomórfica de Si<sup>+4</sup> por  $Al^{+3}$ , dejando una sola carga por cada sustitución [2].

Este mineral presenta como desventaja su baja área superficial (hasta 50 m<sup>2</sup>/g). La activación ácida es un método muy estudiado para mejorar la superficie de las caolinitas, pudiendo aumentar hasta 20 veces su área. Dicho método involucra el lixiviado de la arcilla con ácidos inorgánicos, causando disgregación de las partículas, la eliminación de impurezas minerales y la disolución de las capas externas. Todo esto altera la composición química y la estructura de las arcillas. Principalmente para el caso de las caolinitas la activación ácida causa la remoción de los iones  $Al^{3+}$ , cambiando así la composición química de la arcilla natural.

Se ha comprobado que la caolinita es mucho más soluble en ácido sulfúrico que en otros ácidos inorgánicos [3,4]. La reacción esperada entre caolinita y ácido sulfúrico según la literatura [4] se representa en la siguiente ecuación química (1):

$$Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O + 3H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4) + 2SiO_2 + 5H_2O$$
(1)

### PARTE EXPERIMENTAL

El sólido utilizado en el presente trabajo es una caolinita, una arcilla proveniente la provincia de Chubut, sur argentino.

Para la activación ácida se optó un ácido inorgánico como es el ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), cuyas concentraciones de trabajo fueron 1M y 5M. Estos valores fueron seleccionados con el objetivo de estudiar cómo se afectan las propiedades fisicoquímicas de la arcilla un valor bajo de concentración y uno alto.

En un balón se colocaron la caolinita natural y la solución de  $H_2SO_4$  (1M o 5M). Se mantuvo a 150°C durante 4 hs. Pasado este tiempo, se procedió al lavado del solido con agua tridestilada hasta la ausencia de aniones sulfatos, que se verifica adicionando gotas de Cloruro de Bario (1M). Por último, se llevó a cabo el secado de la caolinita activada a 80°C durante 4 hs. El sólido obtenido será nombrado a partir de ahora como AA(1M) y AA(5M) respectivamente.

Para poder entender el comportamiento de los sólidos bajo estudio se utilizaron diferentes técnicas de caracterización.

La difracción de rayos X (DRX), proporciona las características de los materiales cristalinos y su estructura. Se utilizó un equipo marca Rigaku D-Max III equipado con radiación Cu K $\alpha$  ( $\lambda$  = 1.5378 Å, 40 KV, 30 mA).

Los grupos funcionales de las arcillas modificadas pueden ser determinadas por el método FTIR, mediante un equipo FTIR, Perkin-Elmer Spectrum RX1.

Las medidas termogravimétricas fueron realizadas con una termobalanza marca Shimadzu modelo TGA-DTA 60. Una masa conocida (10 mg) de caolinita fue calentada desde temperatura ambiente hasta 800°C con una rampa de calentamiento constante de 10°C/min, en una atmósfera inerte de N<sub>2</sub> de 20 cc/min.

Para calcular las áreas superficiales y el tamaño de poros se utilizó el método BET, realizando isotermas de adsorción de  $N_2$  a -196°C con un equipo Gemini V2.00 (Micromeritics Instrument Corp.).

# **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Los cambios en la estructura cristalina que ocurren debido a las modificaciones realizadas a la arcilla natural se estudian utilizando la técnica de DRX.

Al observar las difracciones correspondientes a la caolinita natural (figura 1), se hacen presente las señales típicas de este tipo de arcilla en  $2\theta = 12,5$ ; 20; 20,5 y 25 (pdf 96-900-9231). Estas señales se ven acompañadas por reflexiones que muestran la presencia de cuarzo a  $2\theta = 21$  y 27 (pdf 01-089-8935), es lo esperado para esta clase de arcillas naturales.

Luego de realizar el tratamiento ácido (figura 1), se puede observar que, al utilizar la concentración más baja (1M) las señales correspondientes a la fase caolinita y al cuarzo no desaparecen. Esto muestra que a pesar del tratamiento ácido la estructura se mantiene. Por otro lado, cuando la concentración de ácido fue de 5M (la más alta escogida para este trabajo), la fase caolinita ha desaparecido, el sólido natural se amorfiza, esto se atribuye a que los cationes interlaminares se sustituyen por protones, y los cationes octaédricos (Al<sup>3+</sup>) se disuelven, quedando altos contenidos de SiO<sub>2</sub>. Las señales que corresponden al cuarzo se evidencian claras, lo cual demuestra que este es resistente al ataque ácido.



Figura 1. DRX: (a) caolinita natural, (b) AA(1M) y (c)AA(5M).

La espectroscopia de infrarrojos (IR) es de mucha ayuda a la hora de estudiar los cambios estructurales que se producen en estos solidos como consecuencia de sus modificaciones químicas.

En los espectros FTIR de la caolinita natural (figura 2) se observan las señales de vibraciones típicas de este tipo de sólidos. Las bandas que se hacen presentes en 3700 y 3620cm<sup>-1</sup> son atribuidas a la vibración del estiramiento de los grupos OH<sup>-</sup> coordinados con los iones Al<sup>3+</sup> [5]. El agua fisisorbida en la superficie de la caolinita se manifiesta a 3460 cm<sup>-1</sup>, es una señal débil comparada con las otras. En 1000 y 1100 cm<sup>-1</sup> son señales atribuibles a las vibraciones del enlace Si-O [4] y a 920 cm<sup>-1</sup> corresponde a los enlaces Al-OH [3]. Entre aproximadamente 700-550 cm<sup>-1</sup> aparecen los estiramientos relacionados con Si-O-Al [6]. Por último, una señal que aparece en 476 cm<sup>-1</sup> es asignada a la vibración de los enlaces de Si-O-Si.

En las arcillas que recibieron la activación ácida (figura 2) se puede apreciar como la señal correspondiente a los OH<sup>-</sup> coordinados con los iones Al<sup>3+</sup> (3700 y 3620 cm<sup>-1</sup>) desaparecen en AA(5M) y se mantienen en AA(1M). También es posible observar en el sólido AA(5M) que las señales a 1000 y 1100 cm<sup>-1</sup> se agrupan en una sola banda a 1060 cm<sup>-1</sup>, lo cual se atribuye a los grupos amorfos de la sílice [4], mientras que, para AA(1M) se definen claramente y con marcada intensidad. Análogamente sucede con las vibraciones entre 700-550 cm<sup>-1</sup> [7]. Por otro lado, la señal a 476 cm<sup>-1</sup> se ve intensificada para ambos solidos con activación ácida. Todo esto se encuentra en concordancia con lo observado por DRX, donde el ataque ácido destruye la fase caolinita cuando la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> es alta, disolviendo los cationes Al<sup>3+</sup> y aumentando la concentración de los óxidos de silicio. Mientras que cuando la concentración del ácido es 1M las estructuras de la fase caolinita se mantienen.



Figura 2. FTIR: (a) caolinita natural, (b) AA(1M) y (c)AA(5M).

Los métodos termogravimétricos son de mucha utilidad para estudiar el efecto de la temperatura en la morfología de las arcillas. El porcentaje de pérdida de masa en función de la temperatura de todos los sólidos estudiados en este trabajo se grafican en la figura 3. Los porcentajes de pérdidas de masa de cada sólido relacionado con los valores de temperaturas correspondientes, se ven resumidos en la tabla 1.

Las curvas de TGA correspondientes a la arcilla natural y a la activada con ácido cuya concentración es 1M, muestran un comportamiento similar, las pérdidas de masa se dan en dos regiones bien definidas. La primera, que se presenta aproximadamente entre 25°C y 200°C, se atribuye a la eliminación de agua fisisorbida, con valores muy pequeños, lo cual está de acuerdo con los resultados de FTIR. La segunda en un rango entre 200 y 600°C se asocia a la eliminación de los grupos OH<sup>-</sup> o moléculas de agua ocluida en los diferentes sitios de la caolinita. El pequeño valor de pérdida de masa de AA(5M), puede atribuirse a que a mayores concentraciones de ácido los grupos OH<sup>-</sup> enlazados a Si y Al decrecen considerablemente,

aparentemente con la remoción del catión aluminio el ácido también elimina el agua estructural, este comportamiento fue observado por Gao y col. [3].



Figura 3. TGA: (a) arcilla natural, (b) AA(1M), (c) AA(5M).

Caolinita	Intervalos	Rango de T (°C)	% pérdida de masa por intervalos	% pérdida de masa total
Notural	1°	25 - 200	1,52%	10 720/
Inatural	2°	200 - 800	9,21%	10,75%
	1°	30 - 200	1,22%	11.620/
AA(IM)	2°	200 - 800	10,40%	11,02%
AA(5M)	1°	25 - 800	_	2,92%

Tabla 1. Pérdida de masa por intervalos y totales.

El uso de un sólido para una aplicación industrial específica, sea como adsorbente o catalizador, depende además de sus características físico-químicas de sus propiedades texturales como la distribución del área superficial y el tamaño de poro. En la tabla 2 se resumen el área superficial BET, el volumen de poro y el radio promedio del poro para cada uno de los sólidos bajo estudio de este trabajo.

La activación ácida conduce a la obtención de dos sólidos de mayor área superficial con respecto a la arcilla natural, independiente de la concentración utilizada. El mayor valor de  $S_{BET}$  puede atribuirse a la disolución parcial de los cationes intercambiables (Al<sup>+3</sup>) provocada por la acción del ácido, lo que provoca una abertura en los bordes de las láminas [8]. Esto explica el hecho de que el valor del área es mayor para AA(5M) que para AA(1M).

Arcilla	S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g]	V <sub>p</sub> [cm <sup>3</sup> /g]	r <sub>p</sub> [nm]
Natural	30,4	0,092	97,305
AA(1M)	31,8	0,090	109,771
AA(5M)	52,2	0,226	183,289

Tabla 2. Propiedades texturales de los sólidos.

### CONCLUSIONES

En este trabajo se estudia el efecto de un tratamiento ácido sobre las propiedades físicoquímicas y estructurales de una caolinita natural. Los estudios de DRX indican una transformación en la estructura cristalina de la arcilla natural, a bajas concentraciones del ácido la fase caolinita no desaparece por completo, mientras que, a elevada concentración (5M) hay una amorfización de la misma. Mediante FTIR se puede corroborar lo observado por DRX, cuando se activa con una concentración 1M el espectro permanece prácticamente inalterado, mientras que para 5M se disuelven los iones Al<sup>3+</sup> y aumenta la concentración de óxidos de silicio. El análisis BET mostró un aumento de aproximadamente 70% del área superficial para AA(5M).

El tratamiento de una arcilla natural como la caolinita, puede parecer dificultoso, pero el mismo es necesario para lograr materiales mucho más interesantes desde el punto de vista físicoquímico. La activación ácida puede considerarse una opción atractiva para modificar una caolinita natural y así obtener solidos que puedan tener aplicaciones como catalizadores o adsorbentes.

# AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a la Facultad de Ingeniería y Ciencias Agropecuarias-UNSL y al INTEQUI-CONICET. A la Dra. Sandra M. Mosconi por los FTIR. A la Dra. María M. Barroso Quiroga por los DRX. Y a la Lic. Esther M. Fixman por los BET.

# REFERENCIAS

- 1. Y. Satlaoui, M. Trifi, D. Fkih Romdhane, A. Charef, R. Azouzi. "Removal Properties, Mechanisms, and Performance of Methyl Green from Aqueous Solution Using Raw and Purified Sejnane Clay Type". Journal of Chemistry. Vol. 2019, Article ID 4121864, 15 pages.
- 2. M. Hamdi Karaoglu, Mehmet Dogan, Mahir Alkan. "Removal of cationic dyes by kaolinite". Microporous and Mesoporous Materials 122, 20-27, 2009.
- 3. W. Gao, S. Zhao, H. Wu, W. Deligeer, S. Asuha. "Direct acid activation of kaolinite and its effects on the adsorption of methylene blue". Applied Clay Science, 126, 98–106, 2016.
- 4. A. K. Panda, B.G. Mishra, D.K. Mishra, R.K. Singh, "Effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay". Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 363, 98-104, 2010.
- 5. H. Koyuncu, A. Riza Kul, N. Yildiz, A. Calimly, H. Ceylan. "Equilibrium and kinetic studies for the sorption of 3-methoxybenzaldehyde on activated kaoilinites". Journal of Hazardous Materials, 141, 128-139, 2007.
- 6. Q. Zhang, Z. Yan, J. Ouyang, Y. Zhang, H. Yang, D. Chen. "Chemically modified kaolinite nanolayers for the removal of organic pollutans". Applied Clay Science, 157, 283-290, 2018.
- J.A. Torres-Luna, J.G. Carriazo. "Porous aluminosilicic solids obtained by thermal-acid modification of a commercial kaolinite-type natural clay". Solid State Sciences 88 (2019) 29–35.
- 8. A. Boukhemkhem and K. Rida. "Improvement adsorption capacity of methylene blue onto modified Tamazert kaolin". Adsorption Science & Technology, 35, 753–773, 2017.

# INCIDENCIA DE LAS CARACTERÍSTICAS LITOFACIALES CALCÁREAS EN LOS DISTINTOS PROCESOS DE LA ELABORACIÓN DE LA CAL INCIDENCE OF THE CARBONATIC LITHOFACIES IN THE LIME PRODUCTION PROCESSES

Negrelli, M.M.<sup>1</sup>; Arroqui Langer, A.<sup>1</sup>; Soria, T.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones Mineras – Facultad de Ingeniería – Universidad Nacional de San Juan. Av. Libertador San Martín 1109. C.P. 5400. San Juan. Argentina.
<sup>2</sup> CONICET – Instituto y Museo de Ciencias Naturales. Universidad Nacional de San Juan. España 400 (S) Capital 5400. San Juan. Argentina marielnegrelli@gmail.com

### RESUMEN

La provincia de San Juan posee una larga trayectoria de explotación e industrialización de calizas para la elaboración de la cal. El desarrollo de esta industria en San Juan, se basa en la calidad y cantidad de los recursos calcáreos disponibles en la Precordillera.

Las materias primas calcáreas se seleccionan tradicionalmente en la industria de la cal, mediante controles de la calidad química de la roca en los frentes de cantera. No obstante, esta consideración, se destaca en este trabajo, que los procesos involucrados en la elaboración de la cal, tienen otras dependencias de calidad, como la mineralogía, texturas, grados de fracturación entre otros. Todas estas características influyen, por ejemplo, en la fragilidad de la roca; que es importante considerar en el diseño de voladuras, regulación de sistemas de molienda y sobre todo en el proceso de calcinación. Por ello, el entender bien las relaciones entre la materia prima y su comportamiento en las distintas etapas de la elaboración de la cal, permite optimizar los procesos en pos de la calidad del producto final, ahorro de materia prima, energía, etc.

En este trabajo se presenta una metodología preliminar de investigación, en donde se analizan las características petrográficas, intrínsecas de las distintas litofacies calcáreas (las que se corresponden a los distintos ambientes genéticos de la roca caliza) y su correlación e interpretación con ensayos normalizados, relacionados a los procesos de elaboración de la cal.

Palabras Clave: litofacies, calizas, cales

### ABSTRACT

The province of San Juan is well know in the exploitation and industrialization of limestones to the lime production. The development is based on the quality and quantity of the limestone resources available in the Precordillera.

In the lime industry, normally the raw materials are controlled through chemical analysis. However, this consideration, other features of the limestones, are important to consider in order to optimize the differents steps or processes involved in the lime production.

Features like mineralogy, textures, degrees of fracturing, porosity among others, are the responsible of the behaiviur of the rock and useful in the blasting design, grinding regulation and and especially in the calcination process.

For this reason, a good understanding of the relationships between the raw material and its behavior in the different stages of lime production allows optimizing the processes in pursuit of the quality of the final product, saving raw materials, energy, etc.

Keywords: lithofacies, limestones, lime

# INTRODUCCIÓN

La génesis de las calizas de la provincia se relaciona a un ambiente de plataforma marina somera y de aguas templadas a cálidas. A partir de los estudios sedimentológicos de detalle realizados por distintos autores, se ha podido distinguir sub-ambientes genéticos que confieren a las calizas distintas características en lo referido a la mineralogía, texturas, porosidad, componentes esqueletales de organismos, etcétera. Estos sub-ambientes propician en definitiva la formación de distintos tipos de calizas que se corresponden con las diversas "litofacies calcáreas".

Las características intrínsecas de la materia prima de las distintas litofacies calcáreas manifiestan un comportamiento diferencial en los procesos de producción de la cal.

Generalmente en San Juan las empresas del sector calero focalizan el análisis de las calizas primordialmente en lo referido a la calidad química, sin contemplar los aspectos litofaciales que inciden también en la calidad del proceso de la elaboración de la cal, (Arroqui Langer et al., 2010) [1]. Por este motivo se resalta la importancia de entender bien las relaciones entre los tipos de materia prima y su incidencia en los procesos de voladura, molienda y calcinación. Esto a fin de planificar la operación minera de una manera integral, que propicie optimizar energía, materia prima y calidad del producto final. En este trabajo se presentan los resultados preliminares de investigación, donde se analizan distintas litofacies calcáreas, con ensayos y determinaciones normalizadas.

### **MATERIALES Y MÉTODOS**

Las muestras estudiadas, pertenecen a calizas de la Formación geológica La Silla, aflorante en la Precordillera Oriental, San Juan. El Sitio de muestreo se ubica en la quebrada del Río Blanco, Sierra Chica de Zonda, Dto. Pocito.

La importancia de esta formación reside en su valor económico, debido al grado de pureza que presentan dichas calizas, las que pueden alcanzar hasta el 99% de  $(CO_3Ca)$ .

En el área de estudio se distinguieron tres litofacies calcáreas denominadas PLA, PLB y PLC. Se realizaron los siguientes estudios:

- Ensayos químicos para definir su grado de pureza (determinación de carbonatos, determinaciones composicionales de SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, residuo insoluble, pérdida por calcinación por métodos gravimétricos y volumétricos) Estos análisis fueron llevados a cabo conforme a la norma ASTM C25 – 99.

- Mineralógicos/petrográficos para determinar características composicionales y texturales mediante observaciones en el campo, en muestras de mano, y en pulidos bajo la lupa binocular. Observaciones mediante el empleo del microscopio óptico de polarización, marca *Leica* modelo *DM 2700 P*. Análisis por difracción de rayos x, modelo *Shimadzu 6100*, con radiación Cu Ka ( $\lambda$ =1,540600 Å) y monocromador secundario de grafito, operado a 30 mA y 20 kV en la fuente de alta tensión. Rango de barrido entre 5° y 80°, con tamaños de pasos de 0.05°. Para la interpretación de los minerales, se empleó el software Match3, comparando el difractograma experimental con las distintas especies encontradas en la base de datos COD (Cristalography Open Database).

- Ensayos normalizados como el de densidad, mediante el picnómetro de helio, y el de compresión simple, los que permitirán evaluar y correlacionar el comportamiento físico-mecánico de las litofacies con los parámetros petrográficos estudiados anteriormente.

### RESULTADOS

Para los estudios de caracterización mineralógica/petrográfica de las litofacies, se categorizó algunas de las variables analizadas acorde a la Tabla 1.

Contenido en proporciones			
Muy Alto	>75%		
Alto	50 - 75%		
Medio	25 - 50%		
Bajo	10 - 25%		
Muy bajo	<10%		

Tabla 1. Valores de referencia.

Para realizar dicha caracterización, se confecciono por cada litofacies identificada, un pulido y su correspondiente sección delgada, las que fueron analizadas considerando diez campos de observación a la lupa binocular y al microscopio de polarización. Dichos estudios se exponen en la Tabla 2.

Para los análisis químicos y físicos-mecánicos se consideraron cuatro muestras por cada una de las litofacies reconocidas; en la Tabla 3 se exponen los resultados promedios de cada una de ellas.

	Tabla 2.	Estudio	de las	variables	intrínsecas	corresp	pondientes	a cada	una de	las	litofaci	es.
--	----------	---------	--------	-----------	-------------	---------	------------	--------	--------	-----	----------	-----

Variables	PLA	PLB	PLC				
consideradas							
Observaciones de cam	Observaciones de campo						
Litología	Caliza, con fuerte	Caliza, con fuerte	Caliza, con fuerte				
	efervescencia al	efervescencia al	efervescencia al				
	agregado de HCl	agregado de HCl	agregado de HCl				
Color	Gris medio	Gris claro	Gris medio				
Estructura	Compacta, maciza,	Compacta nodular	Compacta				
Contenido y tamaño	Bajo - 4 por $m^2$ (de	Bajo $- 3 a 2 por m^2$	Muy Bajo - 1 por m <sup>2</sup>				
de fósiles	hasta 10 cm de	(de hasta 2 cm de	(de hasta 1 cm de				
	diámetro mayor)	diámetro mayor)	diámetro mayor)				
Densidad y espesor	Baja - 2 por m <sup>2</sup>	Baja – 3 a 4 por $m^2$	Baja – 5 a 6 por $m^2$				
de venillas de calcita	(Espesor 2 a 3 mm)	(Espesor 3 a 5 mm)	(Espesor 3 a 5 mm)				
Densidad y espesor	Muy Bajo 1 por m <sup>2</sup>	Bajo $-2$ a 3 por m <sup>2</sup> de	Baja – 6 por $m^2$ de				
de venillas de otro	de venillas de óxidos	venillas de óxidos	venillas de óxidos				
material	(Espesor 1 a 2 mm)	(Espesor 3 a 5 mm)	(Espesor 3 a 5 mm)				
Observación en pulido	DS						
Textura	Cristalina	Cristalina	Cristalina				
Contenido de	Alto (diversos	Baio	No se observaron				
bioclastos	tamaños)	Daju					
Contenido de	Bajo (Espesor hasta 1	Bajo (Espesor hasta 1	Bajo (Espesor hasta 2				
venillas de calcita	mm)	mm)	mm)				

Variables					
variables	PLA	PLB	PLC		
consideradas					
Contenido de	Baio	Baio (venillas de	Baio (venillas de		
venillas de otro	(venillas de óxidos)	óxidos)	óxidos)		
material	(veninus de okidos)	0/110(05)	0/11005)		
Componentes no	No so observaron	motas de material	Motas de cuarzo		
carbonáticos		pelítico clástico			
Observaciones al mici	roscopio óptico (Figura	s 1, 2 y 3)			
Granos carbonatados	s (constituyentes Aloqu	iímicos)			
Granos esqueletales	Bajo (valvas de				
(fósiles)	braquiópodos	Bajo (valvas de	Muy Baio (restos de		
(TOSHES)	trilobites y artejos de	braquiópodos y	hively buje (resters de		
	crinoideos)	trilobites)	01 v d1 v 03)		
Cronos	critiolacos)				
		Bajo (peloides y	N h		
esqueleticos (ooides,	Muy Alto (peloides)	probables pellets)	No se observaron		
peloides, litoclastos)					
Material intercristali	no (constituyentes Ort	oquímicos)			
Contenidos de	M>E	M>E	M>E		
micrita (M) y	M: 70%	M: 75%	M: 75%		
esparita (E)	E: 30%	E: 25%	E: 25%		
Rango del tamaño	50 a 100 um	25 a 50 µm	10 a 25 µm		
cristal de esparita	50 a 100 µm				
Fenómenos de dolom	itización				
Evidencia de					
procesos de	Muy Baio	No se observaron	Baio		
dolomitización			24,0		
Tamaño promedio					
del cristel Delomite	50 µm	No se observaron	200 µm		
Commomentes no cor	h a madi a a g				
Componentes no car	Donaticos				
Contenido de					
particulas terrigenas					
(fragmentos de roca,	Muy Bajo (Oxidos)	Muy Bajo (Oxidos)	Bajo (óxidos)		
cuarzos, feldespatos,					
arcillas, óxidos)					
Nombre roca.	Dealectore Dalaidaal	Wasakstona	Wasakatana		
(Folk, 1959) [2]	Packstone reloideat	w asckstone	w asckstone		
Análisis con Difraccio	ón de Rayos x				
Fase mineral	Calcita (COD 96-900-	Calcita (COD 96-900-	Calcita (COD 96-900-		
dominante	0575)	0575)	0575)		
Fase mineral	Cuarzo (COD 96-230-	Cuarzo (COD 96-230-	Cuarzo (COD 96-230-		
subordinada	0371)	0371)	0371)		

Tabla 2. Estudio de las variables intrínsecas... (continuación).

En base al análisis de las variables consideradas (aspectos naturales) propias de la materia prima calcárea, permitirán junto con los resultados de los ensayos normalizados la realización de una correlación cuyo objeto es poder interpretar cuál de las variables gobierna en los procesos de la elaboración de la cal.

# XV Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales

Variables consideradas	PLA	PLB	PLC				
Análisis Químicos promedios							
CaO %	52,26	50,25	43,71				
MgO %	0,56	0,557	0,625				
R. In. %	0,62	1,58	1,66				
SiO <sub>2</sub> %	2,27	4,77	16,98				
R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	1,13	0,95	0,58				
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	0,91	0,17	0,185				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	0,74	0,78	0,40				
PPC %	42,745	41,08	36,02				
Pa 105°C %	0,18	0,20	0,195				
Análisis Físicos prom	edios						
Compresión simple Kg/cm <sup>2</sup>	481,13	487,665	525,555				
Densidad Absoluta g/cm <sup>3</sup>	2,7164	2,7301	2,7269				
Densidad Aparente g/cm <sup>3</sup>	2,6781	2,6652	2,6420				

Tabla 3. Análisis químico y físicos de las litofacies identificadas







Figura 2. PLB - Peloides micritizados ligados con cemento esparítico. Manchas de óxidos y estilolítos



Figura 3. PLC - Evidencia de procesos de dolomitización

### CONCLUSIONES

Se diferenciaron 3 litofacies calcáreas en el área de la quebrada del Río Blanco denominadas PLA, PLB y PLC, donde la muestra PLA es la que presentó mejor aptitud química para la elaboración de cales, con un contenido de  $CO_3Ca$  de 95,00%. El resto de litofacies, presenta un contenido de sílice elevado para ser considerada como materia prima carbonática en la industria de la cal.

Se observa preliminarmente una relación entre el mayor contenido de sílice con las texturas más finas, o menor desarrollo de cristales esparíticos, evidenciado en las muestras PLB y PLC. Las muestras PLB y PLC, con mayor contenido de sílice, evidencian a su vez un contenido de óxido de hierro menor, respecto de la muestra PLA. Se advierte el contraste de coloración, de la muestra a microscopio.

La mayor resistencia a la compresión simple de las muestras muestra una relación preliminar directa conforme el aumento del contenido de sílice.

Con respecto a la densidad, los valores obtenidos no exponen variaciones significativas en las diferentes muestras.

Una vez establecidas en detalle las características de las distintas litofacies en los frentes de cantera en explotación, es posible zonificar las canteras conforme el comportamiento de la materia prima a los distintos ensayos realizados. De esta forma se puede por ejemplo disminuir la carga de explosivos según sectores, destinar determinados sectores de la cantera a distintos clientes conforme las aplicaciones y sus requerimientos químicos, prever la mayor o menor necesidad de energía, conforme las características de la calcinación de la roca. Esta variable no ha sido aún abordada. Para ello es necesario contar con un mayor número de muestras que permita el tratamiento estadístico de los datos, a fin de validar metodología de estudio propuesta.

Estudios de estas características permiten mejorar el proceso de la industrialización de la cal; y del mismo modo que contribuya a la reducción en la generación de escombreras, haciendo un buen uso del recurso, minimizando a su vez el impacto sobre el medio ambiente.

### REFERENCIAS

- 1. A. Arroqui Langer, A. Mestre y O. Bordonaro. Caracterización Petrológica de Rocas Carbonáticas de la Precordillera de San Juan Argentina, Base para la Implementación de Normas de Calidad Internacional en la Producción de Cales. XV Congreso Peruano de Geología. Cusco, Publicación especial N° 9. Resúmenes Extendidos. 2010.
- 2. R. L. Folk. Practical petrography classification of limestones. Springer Verlag, Berlín, 633, 1959.

# TÉCNICAS DE APOYO PARA LA CARACTERIZACIÓN DE MINERALES GRANULARES (ÁRIDOS) COMO MATERIA PRIMA PARA DIFERENTES INDUSTRIAS SUPPORT TECHNIQUES FOR THE CHARACTERIZATION OF GRANULAR MINERALS AS RAW MATERIALS AT DIFFERENT INDUSTRIES

Romero, M.<sup>1</sup>; Negrelli, M.<sup>1</sup>; Neyra, G.<sup>1</sup>; Cano, E.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones Mineras, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de San Juan.

mromero@unsj.edu.ar

### RESUMEN

Los minerales granulares (áridos) son materias primas íntimamente relacionadas con el desarrollo económico de la región. Es conocida su gran demanda para las obras mineras y viales que actualmente se encuentran desarrollándose en la provincia. Debido a ello, sus propiedades físicas, mecánicas y químicas son parámetros de estudio de gran significancia para establecer sus posibles usos y aplicaciones, de acuerdo con la normativa vigente.

En este trabajo, se pretende mostrar una metodología integradora que permita compilar las diferentes técnicas de estudio para la caracterización global de las muestras de minerales granulares. Para tal propósito se propone el análisis de una cantera piloto ubicada en un área estratégica para la economía regional en la provincia de San Juan. Esta metodología integradora posibilita la adecuada caracterización de los áridos para establecer su calidad y su posible aplicación en las diferentes industrias. Para ello es fundamental la realización de un análisis mineralógico – petrográfico como una herramienta básica para entender el comportamiento y propiedades de estos minerales y a su vez complementar con la realización de ensayos normalizados físico-mecánicos establecidos por las normativas vigentes.

En la actualidad, las numerosas obras de infraestructura sobrepasan la oferta de áridos existente, por lo que se requiere inversión en prospección y exploración de nuevas canteras y actualización de las ya existentes. La metodología de abordaje propuesta, conjunto con la realización de diversos ensayos para la caracterización de los materiales granulares se propone como novedosa para la gestión inteligente de la explotación del recurso minero.

Palabras Clave: procesamiento de minerales, áridos, caracterización físico/mecánica.

### ABSTRACT

Granular minerals (aggregates) are raw materials closely related to the economic development of the region. Their great demand in the mining and road works that are currently being developed in the province is well-known. Due to this, the physical, mechanical and chemical properties of aggregates are highly significant study parameters to establish their possible uses and applications, in accordance with current regulations.

In this work, the aim is to show an integrative methodology that allows compiling the different study techniques for the global characterization of the granular mineral samples. For this purpose, the analysis of a pilot quarry located in a strategic area for the regional economy in the province of San Juan, is proposed. This integrative methodology enables the adequate characterization of aggregates to establish their quality and their possible application in

different industries. For this, it is essential to carry out a mineralogical-petrographic analysis as a basic tool to understand the behavior and properties of these minerals and, in turn, complement them by carrying out standardized physical-mechanical tests established by current regulations.

Presently, the numerous infrastructure works exceed the existing supply of aggregates, which requires investment in prospecting and exploration of new quarries, and in updating the existing ones. The proposed approach methodology, together with the performance of various tests for the characterization of granular materials, is considered as novel for the intelligent management of the exploitation of the mining resource.

Keywords: mineral processing, aggregates, physical / mechanical characterization.

# INTRODUCCIÓN

Durante estos dos últimos años se desarrolló un proyecto de investigación en el Laboratorio de Mecánica de Rocas, Facultad de Ingeniería, U.N.S.J. destinado a reconocer e investigar diversas canteras que aportan minerales granulares, con el objetivo de cubrir la intensa demanda de las numerosas obras de infraestructura, las cuales sobrepasan la oferta de áridos existente en el mercado. Es muy importante que en el contexto económico actual se realicen inversiones en prospección y exploración de nuevas canteras y una permanente actualización de las ya existentes.

La metodología propuesta por este proyecto, consiste en un abordaje integrador de las canteras comenzando por la realización en conjunto de diversos ensayos para la caracterización de los materiales granulares, para luego pasar por un exhaustivo análisis mineralógico, culminando con una clasificación de los materiales en tablas que son los componentes de un Sistema de Información (SIG). Esta secuencia de procesos se propone como novedosa para la gestión inteligente de la explotación de los recursos naturales de interés económico. La explotación racional constituye una herramienta fundamental para el desarrollo de todo recurso minero, ya que una mala explotación puede causar riesgos de fenómenos de remoción en masa, entre otros.

# Área de Estudio

Una zona importante de la provincia de San Juan donde estos materiales se extraen, se localiza en el piedemonte de la sierra de Pie de Palo, departamento Caucete.



Figura 1. Ubicación del área de estudio

La Sierra de Pie de Palo se encuentra en el margen occidental de Sierras Pampeanas y está constituida por un basamento cristalino asignado al precámbrico, con diferentes tipos de litología resultantes de diversos grados de metamorfismo y deformación. Su aprovechamiento minero estuvo restringido desde siempre a minerales y rocas industriales. Genéticamente los principales yacimientos de minerales y rocas industriales están relacionados con ambientes metamórficos (talco, grafito, mármoles y piedra laja) y se ubican en el flanco occidental de la sierra. El bloque que conforma la Sierra de Pie de Palo es una unidad montañosa con una altura máxima de 3162 m.s.n.m. (Mogote Los Corralitos), de forma ovalada y se encuentra limitado lateralmente por dos estructuras de tipo inverso y rumbo general NE - SO.

A lo largo del margen Occidental de la Sierra de Pie de Palo, se encuentra una secuencia siliciclástica, representada por metasedimentos ricos en cuarzo y feldespatos, con rocas meta-volcaniclásticas, rocas calcáreas, metacuarcitas, filitas y esquistos (Grupo Caucete, Borrello 1969). Como consecuencia Producto de la erosión de la Sierra Pie de Palo, en su piedemonte predominan rocas metamórficas, sedimentos clásticos terciarios y depósitos cuaternarios aportados por la acción de procesos aluviales – fluviales. Como cobertura de estos sedimentos están las dunas, que son depósitos de arena de tamaño variable (fina a media), transportados por vientos provenientes del sur y sureste.

### PARTE EXPERIMENTAL

La metodología propuesta ha sido el estudio y caracterización de los distintos minerales granulares provenientes de cada cantera mediante una serie de ensayos normalizados. Primero se realizaron diversos relevamientos en campo para constatar detalles del material, extracción y características geológicas del área de estudio. En campo se tomaron las muestras necesarias para poder realizar posteriormente los ensayos de laboratorio. Estas muestras primero deben ser reducidas en cantidad, sometidas a cuarteo y a un proceso de tamizado, para así obtener especímenes representativos del material.

Para la caracterización de estos materiales granulares, se aplicaron las correspondientes a las normas IRAM, ASTM, NLT, UNE y las establecidas por Vialidad Nacional. Estos ensayos, se realizaron en el Laboratorio de Mecánica de Rocas de la FI – UNSJ, el cual se encuentra auditado bajo los controles de calidad de IRAM-ISO-9001.

Según lo especificado en las normas anteriormente mencionadas, se realizaron todos los ensayos necesarios para comprobar la aptitud y calidad del material extraído, por medio de estos es posible conocer las características físico-mecánicas de los materiales para establecer el tipo de uso al que podrán ser destinados y además tener el detalle de su completa caracterización. Esta secuencia de trabajo se llevó a cabo en una serie de canteras del área las cuales poseen diferentes rasgos geológicos. Para la presente publicación sólo se mostrarán los resultados obtenidos en una cantera en particular, que presenta óptima calidad de material y se encuentra en una zona cercana a uno de los accesos claves de la provincia como lo es la Ruta Nacional N°20.

#### Caracterización Mineralógica

Complementan a estos estudios, una caracterización mineralógica mediante observaciones macroscópicas con el uso de la lupa binocular y observaciones microscópicas en grano suelto. Para el reconocimiento mineralógico, se utilizó el siguiente instrumental: lupa binocular marca Leica S6D Stereo Microscope (10x-64 X), provisto de una cámara de video Leica DFC 295 incorporada y monitor de alta resolución; y microscopio óptico de polarización marca Leica DM 2700 P con luz trasmitida, provisto de una cámara de video Leica DFC295 incorporada. Ambos equipos poseen software para tratamiento de imágenes. Para las observaciones

microscópicas por transparencia, se empleó la técnica de grano suelto con líquido de inmersión  $\eta$ = 1,54.

A continuación, en la Tabla 1, se muestran y se describen brevemente la serie de ensayos normalizados realizados a los materiales. Estos ensayos aquí descriptos son de gran relevancia para los minerales granulares, ya que permiten su correcta caracterización físico mecánica de manera integral.

Desgaste Determina la resistencia de los materiales a la abrasión	Lajosidad Establece un índice de la forma de los componentes de la muestra.	<b>Elongación</b> Fija un índice de elongación de la muestra.	<b>Cubicidad</b> Se obtiene un % que relaciona la forma cúbica de la muestra
Índice de Azul de Metileno Método empleado para obtener la valoración de elementos arcillosos en los materiales finos.	<b>Plasticidad</b> Se determina el límite líquido y el límite plástico para obtener el índice de Plasticidad.	Contenido de Materia Orgánica En algunos casos, el contenido de materia orgánica debe ser nulo.	Porosidad y Densidad Se utiliza para conocer el porcentaje de espacios vacíos y su influencia en la densidad de la roca.

Tabla 1. Ensayos normalizados a las muestras de laboratorio.

# RESULTADOS

Realizado el análisis mineralógico, se puede concluir que la muestra macroscópicamente se compone por material clástico de diversas granulometrías, predominando la fracción fina de tamaño arena – limo, por sobre la fracción gruesa (tamaño grava). El análisis en la lupa binocular y con el apoyo por microscopia óptica, determinó que las especies minerales presentes en las fracciones finas se corresponden a cuarzo hialino y cuarzo lechoso; en donde el porcentaje de cuarzo hialino es mayor que el de tipo lechoso. En los de tipos hialinos, predominaron los incoloros y en menor cantidad los amarillos translúcidos; con respecto a los de tipo lechoso, prevalecieron los tonos blanquecinos, amarillentos y pardos. Los granos de cuarzo en general, se manifestaron de formas angulosas a sub-redondeadas. También se identificaron minerales micáceos; feldespatos con signos de alteración y escasas turmalinas.

Se observó la presencia de fragmentos líticos, de diferentes tamaños que corresponden a rocas metamórficas tipo filitas. Sobre esta fracción, se distinguieron tres tipos de materiales dispuestos a manera de pátinas recubriendo la superficie de los clastos, como así también en

forma de concreciones irregulares sueltas: Material blanco de aspecto sacaroide (arcilla tipo caolín), material ferruginoso (óxidos) y material carbonático acusado por la efervescencia al agregado del ácido clorhídrico. Con respecto al estudio sobre los fragmentos de granulometría mayores a los 2mm (tamaño grava), estos obedecen a rocas metamórficas de tipo filitas, las cuales en su mayoría presentan patinas de material carbonático. Estas características descriptas se detallan en la siguiente Tabla 2.

Material clástico de diferentes granulometrias	Iaterial clástico de diferentes granulometriasEspecies Minerales: Q= cuarzo – Fd= Feldespasto – Ms= Muscovita		Efervescencia del material carbonático con óxidos
Filltas	Ri the Material tipo Colin Marc	Pátinas de óxidos A Pátina da material carbonático	

Tabla 2. Descripción mineralógica de las muestras.

La siguiente Tabla 3, muestra los ensayos que se realizaron, según las normas indicadas. Con los resultados que se obtuvieron podemos determinar la calidad del material, dependiendo del uso al que será destinado. Estas tablas resumen constituyen los resultados de los trabajos de campo y laboratorio.

	Ensayo	Norma	Resultados	Calidad	Usos
Cantera P	Desgaste	IRAM 1532	Apto	Bueno	Viales
	Lajosidad	IRAM 1687-1	Apto	Bueno	
	Elongación	IRAM 1687-2	Apto	Bueno	
	Densidad	IRAM 1533	Apto	Bueno	
	Porosidad	UNE 83134 NLT 153	Apto	Bueno	
	Plasticidad	IRAM 15102	Apto	Bueno	
	Índice de azul de metileno	NLT – 171/90	Apto	Bueno	Capa de rodamiento
	Factor de cubicidad	VN-E16-67	Apto	Bueno	
	Granulometría	IRAM 1505	Apto	Bueno	
	Petrografía Material Grueso	IRAM 1702 1703	Apto	Bueno	Bases Sub bases
	Caras Fracturadas	IRAM 1851	Apto	Bueno	Sub Buses
	Polvo Adherido	IRAM 1883	Apto	Bueno	
	Equivalente de Arena	IRAM 1682	Apto	Bueno	Hormigones
	Contenido de Materia Orgánica	NLT – 118/91	Apto	Bueno	
	Durabilidad	IRAM 1525	Apto	Bueno	

Tabla 3. Resultados de los Ensayos normalizados a las muestras de laboratorio.
#### CONCLUSIONES

El desarrollo de este proyecto permitió conocer e identificar qué tipo de especificaciones técnicas generales deben cumplir los minerales granulares, la aplicación de todas las normativas vigentes posibilita que sean correctamente clasificados para las diversas industrias en donde estos minerales son tan requeridos.

Resulta de fundamental determinar las características físico mecánicas de los minerales granulares para cumplir con las estrictas normas de calidad que se solicitan en sus aplicaciones (hormigones, usos viales, minería, entre otros).

El uso de canteras propias de la provincia es de suma importancia económica, no solo porque fortalece la economía interna, sino también debido a la demanda de áridos que requiere el plan de repavimentación de la provincia, la construcción pública y privada, y el sector minero. En el caso particular de ésta cantera se ve favorecida por su geolocalización, cerca de zonas urbanas estratégicas, ya que cuenta con óptimas vías de acceso, lo cual es muy importante por el precio del árido en el mercado.

Toda esta información se ha logrado compilar en un SIG, en donde las tablas con los resultados se han organizado como datos y además se han asociado a imágenes satelitales del área de estudio. Sobre estas imágenes se han realizado análisis multiespectrales que permiten delimitar la zona de las canteras en estudio, esto permite por ejemplo clasificar nuevos frentes de explotación.

Con ésta información podemos destacar que es esencial la inversión en la investigación para determinar las características físico mecánica y mineralógicas de los minerales granulares. La escasa información que hay de las particularidades de cada cantera y de sus materiales como materia prima, no son suficientes para poder caracterizar y lograr su eficaz aprovechamiento.

#### REFERENCIAS

- 1. Dirección de Minería de San Juan Minería Extractiva. 2000.
- 2. F. Arredondo. "Los Áridos en la Construcción". Editores Técnicos Asociados S.A. España. 1967.
- 3. Y. Anderson, F. Chacón, F. Madrid, A. Neila, M. Regalado y D. Rodríguez. "Trabajo de Investigación Cátedra Geotecnia-Explotación de Áridos". Departamento de Geología. Universidad Nacional de San Juan. Argentina. 2001.
- 4. V. Altuna y M.P. Cruz. "Caracterización de yacimientos de áridos en el gran Córdoba: algunas consideraciones para uso en hormigones elaborados". Congreso Argentino de Mecánica de Suelos e Ingeniería Geotécnica-CAMSIG XXI. Santa Fe. 2012.
- 5. L. Salinas, G. Castro, C. Herrera y M. M. Matar. "Los áridos en la provincia de San Juan, Instituto de Investigaciones Mineras, Universidad Nacional de San Juan, 2011.
- 6. L. Regueiro y M. González-Barros. "La extracción de áridos en la Unión Europea en el marco de la estrategia del uso sostenible de los recursos naturales". Boletín Geológico y Minero (BMG), nº117(2), pp: 231-243, 2006.
- 7. L.I. Salinas, G. Castro y M. M. Matar. "Los áridos de la provincia de San Juan". III Jornadas Iberoamericanas de Materiales de Construcción. San Juan. Argentina. 2003.
- 8. A. V. Borrello. "Los geosinclinales de la Argentina". Dirección Nacional de Geología y Minería, Anales 14: 1-136, Buenos Aires. 1969.

## APLICACIÓN DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS PARA REMOVER ARSÉNICO DESDE CONCENTRADOS DE MOLIBDENO APPLICATION OF MAGNETIC NANOPARTICLES TO REMOVE ARSENIC FROM MOLYBDENITE CONCENTRATES

Villafañe, G.<sup>1,2</sup>; Maratta, A.<sup>2</sup>; Lara, R.<sup>2</sup>; Bazán, V.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> CONICET, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas Av. Libertador San Martín 1109 (O), San Juan, Argentina.

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

#### RESUMEN

Este trabajo novedoso se centra en la eliminación de arsénico utilizando nanopartículas de magnetita como un nuevo nanoadsorbente magnético basado en la extracción en fase sólida magnética dispersiva asistida por ultrasonido para la remoción de arsénico desde un concentrado de molibdeno (47,3% de Mo; 0,5% de As). El nanoadsorbente sintetizado se caracterizó mediante espectroscopia de difracción de rayos X, microscopía de transmisión (TEM) y espectroscopia de transformada de Fourier (FTIR). Del análisis TEM se obtuvo el tamaño promedio de las partículas 25 nm. Además, el análisis espectral FTIR permitió identificar fácilmente las diferencias obtenidas en la síntesis del nanoadsorbente.

El estudio de la región de operatividad y la selección de factores significativos se llevó a cabo mediante la utilización de un diseño factorial reducido. Las variables influyentes, pH; masa de adsorbente (mg), tiempo de contacto (h) y masa de concentrado (mg) se optimizaron (2;5mg; 1h; 100mg respectivamente) utilizando un diseño Box-Behnken ( $R^2=0,85$ ;  $R^2_{aj}=0,81$ ,  $R^2_{pred}=0,78$ ) los criterios de optimización fueron maximizar la recuperación de molibdeno y minimizar la recuperación de arsénico en el eluido. Las determinaciones analíticas de las respuestas se llevaron a cabo mediante espectroscopias de absorción atómica electrotérmica y de plasma acoplado inductivamente. La repetibilidad para la remoción de As desde el concentrado de molibdeno varió entre el 5,5 al 7,8 %. El porcentaje de remoción predicho, verificado luego experimentalmente, fue del 73% con un 95% de confianza, confirmando así la factibilidad de la remoción de As mediante la aplicación de esta metodología.

Palabras Clave: procesamiento de minerales, hidrometalurgia, nanopartículas, arsénico.

#### ABSTRACT

This new work focuses on the removal of arsenic using magnetite nanoparticles (MNPs) from a molybdenum concentrate (Mo 47.3%; As 0.5%) in a ultrasound assisted magnetic dispersive solid phase extraction. The synthesized nanoabsorbent was characterized by X-ray diffraction spectroscopy, transmission microscopy (TM) and Fourier transformed spectroscopy (FTIR). TM analysis showed that the average size of MNPs corresponds to 25 nm. The study of the operating region and the selection of significant factors, was carried out, through a reduced factorial design. The most important variables considered, pH; absorbent mass (mg), time of contact (h), and mass of concentrate (mg) were optimized (25 mg; 1 h; 100 mg, respectively) using a Box-Behnken design (R<sup>2</sup>=0,85; R<sup>2</sup> aj=0,81; R<sup>2</sup>pred=0,78). The optimization criteria was applied to maximize the recovery of molybdenum and minimize recovery of arsenic in the eluted. Responses corresponds to Mo and As signal obtained by electrothermal atomic absorption spectroscopy (ETAAS) and inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP OES). Precision of arsenic removal from molybdenum concentrate ranged from 5.5% to 7.8%. The As removal efficiency corresponds to 73% (95% confidence), confirming the feasibility of proposed arsenic removal method.

Keywords: mineral processing, hydrometallurgy, nanoparticle, arsenic.

### INTRODUCCIÓN

En los últimos seis 6 años, la producción de molibdeno en Suramérica aumentó en un 35 por ciento. Este aumento proviene principalmente de un fuerte impulso mundial para invertir en infraestructura industrial: desde el auge de la construcción de fábricas en China hasta la inmediata necesidad por desarrollar campos petrolíferos, muchos de estos proyectos implementan materiales que contienen molibdeno [1].

Toda esta actividad se ha traducido en un aumento en la demanda del metal y la transformación de un mercado que se había estancado durante casi 20 años. El molibdeno tiene un atractivo variado: se usa en tuberías para mejorar la resistencia al transporte de petróleo y gas a alta presión; en recipientes de procesamiento en la industria química, para resistir la corrosión de una variedad de soluciones; e incluso en esculturas, como el US Air Force Memorial. Los compuestos del molibdeno que permiten que los aceros resistan altas temperaturas y los aceros inoxidables resistan ambientes corrosivos también pueden funcionar como un lubricante eficaz, como un catalizador para la producción de productos derivados del petróleo o como un pigmento para hacer pinturas de color naranja.

El interés global en tender a lo "verde" también ha tenido un impacto, esto se vuelve más evidente a medida que más compañías invierten en investigación para la reducción del desperdicio de plantas reciclando sus flujos de residuos internos y, además, para brindar disposición final a materiales, acompañantes del procesamiento, nocivos como el As [2].

Es por ello que actualmente las investigaciones se centran en el estudio de nuevos y mejores procesos para la optimización de la producción cumplimentando las exigencias del mercado. Una de las exigencias es que los concentrados de Mo posean bajo contenido de arsénico (As) menor al 0,2% [1, 2], para evitar penalidades en el precio final.

El As, como metal acompañante del Mo, presenta una gran problemática ambiental. Es por eso que se debe seguir cuidadosamente el procesamiento de concentrados que lo contengan<sup>3</sup>.

Los nanomateriales y en particular las nanopartículas de magnetita han sido ampliamente estudiadas para la remoción de As en agua [4] pero nunca en un concentrado de un mineral producto de la industria minera.

Este trabajo novedoso se centra en la eliminación de arsénico utilizando nanopartículas de magnetita como un nuevo nanoadsorbente magnético basado en la extracción en fase sólida magnética dispersiva asistida por ultrasonido para la remoción de arsénico desde un concentrado de molibdeno.

### METODOLOGÍA

#### Materiales y métodos

Todos los reactivos utilizados para la síntesis de las nanopartículas de magnetita fueron de grado reactivo. La muestra de concentrado de molibdeno fue provista por el Instituto de Investigaciones Mineras de San Juan (IIM). La composición química del mismo se detalla en la Tabla 1.

Las determinaciones analíticas de los elementos bajo estudio se llevaron a cabo mediante las técnicas ICP-OES y GFAA en el laboratorio instrumental del IIM.

Los estudios complementarios como espectrometría de difracción de rayos X (XRD), espectroscopia de transformada de Fourier (FTIR) y los estudios ópticos (TEM y SEM) se llevaron a cabo en los laboratorios de la Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional San Nicolás, Buenos Aires Argentina.

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

Mo	K	Na	Cu	W	Si	S	Otros
47,33	0,31	0,11	0,24	0,01	2,06	27,33	22.20
±0,75	±0,001	±0,051	$\pm 0,088$	±0,039	$\pm 0,004$	±1,23	22,39

#### Síntesis de las nanopartículas de magnetita

Para la síntesis de las nanopartículas (Figura 1) se siguió la metodología propuesta por Szalai y colaboradores [3] con las siguientes modificaciones: se utilizó  $FeSO_4$  en sustitución del  $FeCl_2$ , la nucleación del precipitado se realizó mediante la utilización de una micro jeringa Hamilton. Las etapas de lavado posteriores se realizaron con abundante agua destilada intercalando con una solución de HCL 0.5 M, centrifugando en cada ciclo. Luego se las secó con una corriente de N<sub>2</sub> para evitar la oxidación de las mismas.



Figura 1. Nanopartículas sintetizadas y dispersas en solución acuosa.

#### Procedimiento

Las muestras del concentrado de molibdeno se procesaron y redujeron de tamaño hasta obtener una granulometría de #100. Luego, en un recipiente de polipropileno de 50 mL se realizó una suspensión de nanopartículas pesando 25 mg de las mismas en 30 mL de una solución de HNO<sub>3</sub> 0,5 M. A continuación, se le añadieron 300 mg del concentrado de molibdeno, previamente caracterizado tanto mineralógica (Figuras 2 y 3) como químicamente (47,3% Mo; 0,5% As). Se le introdujo una punta de sonda ultrasónica de 49 mm x 3 mm y se sonicó la muestra durante una hora (Figura 4). Posteriormente mediante imantación se separó de la suspensión las nanopartículas magnéticas. Se lavó las nanopartículas mediante solución de HCl 0,5 M y se determinó arsénico en la misma mediante la técnica de espectroscopia de atomización electrotérmica y por la técnica de generación de hidruros. El resto de la suspensión, sin el nanoabsorbente, se filtro y dejó secar.

Se tomaron 0,2 g del mismo en un digestor de teflón de 10 mL y se le añadió la mezcla ácida (5 mL de HNO<sub>3</sub>, 1 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 1 mL de HF) a continuación se asistió la digestión mediante microondas. En la solución obtenida se determinó As y Mo mediante espectroscopia de plasma acoplado inductivamente.

#### **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

El nanoadsorbente sintetizado se caracterizó mediante espectroscopia de difracción de rayos X (Tabla 2), microscopía de transmisión (TEM) y espectroscopia de transformada de Fourier (FTIR). Del análisis TEM se obtuvo el tamaño promedio de las partículas 25 nm. Además, el análisis espectral FTIR permitió identificar fácilmente las diferencias obtenidas en la síntesis del nanoadsorbente (Figura 5).

El estudio de la región de operatividad y la selección de factores significativos se llevó a cabo mediante la utilización de un diseño factorial reducido.



Figura 2. Difractograma del concentrado de molibdeno.



Figura 3. Micrografía del concentrado de molibdeno. Morfología a manera de placas hexagonales y en prismas cortos.

Las variables; masa de adsorbente (mg), tiempo de contacto (h) y masa de concentrado (mg) se optimizaron (25mg; 1h; 100mg respectivamente) utilizando un diseño Box-Behnken (Figuras

6, 7 y 8) ( $R^2=0.85$ ;  $R^2_{aj}=0.81$ ,  $R^2_{pred}=0.78$ ) los criterios de optimización fueron: maximizar la recuperación de molibdeno y minimizar la recuperación de arsénico en el eluido.



Figura 4. Esquema de la sonda ultrasónica en contacto con la suspensión de nanopartículas y el mineral.

N°	AO	<b>B0</b>	H, k, l
1	18.24	18.2	1.1.1
2	29.95	29.94	2.2.0
3	34.34	35.27	3. 1. 1
4	37.00	37.00	2.2.2
5	43.04	42.97	4.0.0
6	53.45	53.43	4.2.2
7	57.02	57.04	5. 1. 1
8	62.59	62.45	4.4.0
9	71.10	71.00	6.2.0
10	74.15	73.98	5.3.3
11	75.08	75.02	6.2.2
12	79.24	79.14	4.4.4

Tabla 2. Picos principales de difracción entre las nanopartículas de referencia y las sintetizadas.

Las determinaciones analíticas de las respuestas se llevaron a cabo mediante espectroscopias de absorción atómica electrotérmica y de plasma acoplado inductivamente. La repetibilidad para la remoción de As desde el concentrado de molibdeno varió entre el 5,5 al 7,8 %.

El porcentaje de remoción predicho, verificado luego experimentalmente, fue del 73% con un 95% de confianza, confirmando así la factibilidad de la remoción de As mediante la aplicación esta metodología.



Figura 5. Espectro FTIR (A) Magnetita estándar de referencia, (B) Magnetita sintetizada.

#### Villafañe, Maratta, Lara, Bazán

Factor	Name	Level	Low Level	High Level	Std. Dev.	Coding	
	Masa de						
Α	Adsorbente	0	-1	1	0	Coded	
В	Tiempo de Contacto Masa de	0	-1	1	0	Coded	
С	Concentrado	0	-1	1	0	Coded	
Response	Prediction	SE Mean	95% CI low	95% CI high	SE Pred	95% PI low	95% PI high
RECUPERACIÓN	73	0,82049637	100,059834	103,940166	2,00979743	97,2475843	106,752416

Figura 6. Condiciones óptimas seleccionadas.



Figura 7. Gráfico RSM para las variables A y B

Figura 8. Gráfico de deseabilidad para la respuesta estudiada

#### **CONCLUSIONES**

Del estudio de las variables seleccionadas se puede concluir que la adsorción del arsénico proveniente de muestras sólidas con altas concentraciones de molibdeno (concentrados de molibdenita) es factible dada su recuperación del 73%. La concentración de molibdeno que se adsorbe es mínima en comparación con la ley del concentrado; lo que alienta a seguir el estudio en investigaciones futuras, además de ampliar el uso del nanoadsorbente a otros elementos, tóxicos, penalizados en la muestra estudiada.

Por otro lado, el estudio matemático estadístico llevado a cabo demuestra una zona robusta para los factores más influyentes como así también que los intervalos de predicción para los puntos centrales obtenidos del modelo concuerdan bastante bien con los obtenidos experimentalmente.

#### REFERENCIAS

- 1. IMOA (2018) MolyReview. Website: www.imoa.info.
- 2. A. Nazar and A. Radinski. "Review of arsenic metallurgy: Treatment of arsenical minerals and the immobilization of arsenic". 2017.
- 3. M. Alheety, A. Raoof and S. Al-Jibori. "Eco-friendly C60-SESMP-Fe2O4 inorganic magnetizable nanocomposite as high-performance adsorbent for magnetic removal of arsenic from crude oil and water samples". Materials Chemistry and Physics. 292-300. 2019.
- 4. S. Llahi, M. Naushad and S. Chaudhry. "Promising prospects of nanomaterials for arsenic water remediation: A comprehensive review". Process Safety and Environmental Protection 60-97. 2019.

# ÍNDICE DE AUTORES

Aballay, A.A.	123
Agüero, Y.	204
Alvarez, P.	278
Arias, M.J.	15, 155
Arroqui Langer, A.	314
Avellá, E.	142
Avila, M.C.	284, 308
Barbosa, L.	57
Barraza, J.P	239
Barrios Torres, O.	21,57
Barufaldi, M.A.	45
Bazán, V.	27, 87, 99, 136, 191, 326
Benavidez, E.	33
Bertero, R.	142
Bertolino, L.C.	149
Bracco, L	75
Braga, P.F.A.	149
Brandaleze, E.	27, 33, 87, 136
Briceño, M.A.	239
Bruno, O.	161
Bustos, D.	228
Camporotondi, D.	15, 155
Cangiano, M. de los A.	222

Cano, E.	320
Cárdenas, C.A.	239
Caroprese, M.E.	39, 75, 93
Castrillo, N.	278
Castro, G.	167, 290
Castro, P.	161
Ceballos, E	264
Chiacchiarini, P.	204, 245, 252, 258
Chocrón, M.	15, 155
Chuk, O.D.	271
Ciribeni, V.	142
Comelli, N.	222
Correa, A.	161
Davies, L.	278
Della Bruna, T.	284
Diaz, A.	167
Drajlin Gordón, D.S.	45
Escudero Acuña, A.D.	216
Espantoso, M.	264
Espín, E.	290
Espinoza, D.	51
Esquivel, M.R.	105, 111, 222, 296, 302
Fernandez, C. de los A.	222
França, S.C.A.	149
Fuertes, L.	161

Galéry, R.	197
Garcia, L.	39, 185
Giaveno, A.	204, 234, 245, 252, 258
Godoy, C.	117
González, J.	57, 63, 69, 216
González, Y.	21, 57
Gutiérrez, L.	228
Hidalgo, N.	228
Illanez, Y.	222
Kanneman, C.	63, 69
Karkanis, C.	264
Kinbaum, A.	15, 155
Kwok, L.	81, 129
Lara, R.	27, 191, 326
Lavalle, L.	245,252
López, L.	264
Luna, A.L.	271
Mamaní, A.	228
Manrique, E.	123
Maratta, A.	27, 191, 326
Marchevsky, E.	69
Marchevsky, N.	63, 69, 216
Martínez Blanco, D.	167
Martinez Stagnaro, S.	204, 234, 245, 258
Marturano, C.	204

Marzano, A.	123
Matteuci, N.	111
Meissl, R.	39, 69, 75, 93
Menéndez Aguado, J.M.	142, 167, 173
Mercado, A.	278
Monasterio, M.P.	308
Moreira, G.C.	149
Muñoz, E.	167
Nava, J.V.	173
Navarro, P.	51
Negrelli, M. M.	290, 314, 320
Neyra, G.	320
Ojeda, M.	21
Olcay, R.H.	239
Oliveira, M.I.	179
Onorato, R.	123
Orce Schwarz, A.	81, 129
Orosco, P.	21
Orozco, I.	87, 99, 185
Paez, M.	142
Papini, R.M.	179, 210
Perino, E.	216
Pinna, E.G.	45, 117
Pinto, C.P.	149
Prado da Costa, N.	210

Puertas, M.	142
Quatrini, R.	258
Quinzano, V. A.	39, 75, 93
Quiroga, M.B.	308
Quiroga, V.	99, 185
Ramos, S.	234
Resentera, A.C.	105, 111
Rodriguez Medina, C.G.	271
Rodriguez, M.H.	45, 105, 111, 117
Rojas, P.	123
Romero, M.	320
Roquet, B.	216
Rosales, G.	105, 111, 117
Ruiz, M.L.	284, 308
Salazar, K.	284
Salem, C.	39, 185
Sandoval, A.	252
Santini, L.	33
Sapag, K.	278
Senese, A.	228
Silva Paulo, P.	264
Sinisterra, R.D.	197
Soares, V.	197
Sobral, L.	264
Sola, J.	136

Soria, T.	314
Suarez, D.S.	45
Teixeira, M.H.	179
Tello, A.	142
Thames, M.	129
Tíjaro, R.	239
Torino, I.	155
Torres, F.	123
Tua, A.S.	123
Tunez, F.	63
Ulloa, J.R.	258
Valdez, S.	81, 129
Vargas, C.	51
Vásquez, R.	245
Venturini, M.	264
Villafañe, G.	27, 191, 326
Wuilloud, R.	111
Yanke, J.	222
Zelaya, E.	296

# ORGANIZAN



UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN JUAN







AUSPICIAN

## CONSEJO DIRECTIVO DE LA FACULTAD DE INGENIERÍA



















UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN JUAN