



## VÍAS PARA SELECCIONAR EL EQUIPAMIENTO MINERO RACIONAL CONSIDERANDO EL MÉTODO DE EXPLOTACIÓN.

**Orlando Belete Fuentes<sup>(1)</sup>, Severo Estenoz Mejías<sup>(2)</sup> and Armando Cuesta Recio<sup>(1)</sup>.**

(1) Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa Dr Antonio Núñez Jiménez. Edificio A-13, apartamento #1. Reparto Caribe. Moa Holguín, Cuba. E-mail: [obelete@ismm.edu.cu](mailto:obelete@ismm.edu.cu)

(2) Centro de Investigaciones de las Lateritas. Edificio 22, apartamento #12. Reparto Miraflores, Moa, Holguín, Cuba. E-mail: [sestenez@cil.moa.minbas.cu](mailto:sestenez@cil.moa.minbas.cu)

### RESUMEN

En la actualidad, la industria niquelífera moense no podría satisfacer las necesidades de la creciente demanda del mercado, si no fuera por la mecanización y la automatización de los procesos tecnológicos, debido a la falta de sincronización de las labores de arranque, carga y transportación y a la cantidad de variables que intervienen en estas decisiones, que perjudican el aumento de la productividad de la mina.

El problema fundamental a resolver radica en la necesidad de seleccionar el equipamiento minero para la explotación de este yacimiento, considerando el proceso de sincronización de las labores de arranque-carga y transporte del mineral en las minas.

En el trabajo se exponen criterios sobre el comportamiento del conjunto excavadora camión para cuatro variantes de explotación aplicados en la Mina Che Guevara de Moa: Retroexcavadora-Camión Volvo, Retroexcavadora-Camión Euclid, Dragalina-Camión Euclid y Dragalina-Camión Volvo. Se obtienen magnitudes de los diferentes índices técnico-económico-productivos del equipamiento básico sobre cuya base se determinaron ciclos y productividades, y el consumo de combustible.

Los resultados de este trabajo se fundamentan en aspectos puramente técnico-productivos e incluyen criterios comparativos entre la técnica actual (retroexcavadora-camión contra excavadora de arrastre-camión).

Se propone una metodología para seleccionar el equipamiento óptimo en la sincronización con los equipos de carga partiendo del análisis de 4 variantes para la realización de los cálculos. La selección óptima de la relación entre la capacidad de la cuchara de la excavadora y la cama del camión permitió disminuir el consumo específico de combustible por toneladas de mineral extraído y transportado, así como alcanzar el mayor grado de homogenización del material en la cama del camión.

### ABSTRACT

The characteristics of the excavators and mining transport machines were and studied going into the work cycle of the excavators and the relation of the physic – chemical properties of the mineral in the extraction and loading fronts.

It was studied the indexes of yield and couple of the excavators during mineral extraction and loading of trucks. It was fundamented the geometric capacity proportions of the bucket of the trucks.

It was considered the historic results in the exploitation of the mining transport machines between 20 and 70 tons and 4 to 5 m<sup>3</sup> on nominal capacity of the bucket. It was studied and modulated the works of extraction, loading and transport of mineral in a synchronized regime at maximum capacity and under the control of the quality of the fluids of mineral and time and fuel saving.



## Introducción

La sincronización de las labores de arranque-carga-transporte del mineral, se comporta en estas minas como una mecanización compleja, una de las vías más importante para aumentar la producción.

En la elección de las máquinas que integran este complejo de equipos, se tuvieron en cuenta los siguientes aspectos:

- Los eslabones tecnológicos: Excavación-Carga-Transporte.
- Potencia del equipo que conforma el complejo.
- Duración máxima del proceso productivo con un número menor de puntos de carga.
- Correspondencia de la productividad de la excavadora con el camión.
- Utilización completa del tiempo d turno para el cumplimiento del régimen de trabajo, el número de gastos de tiempo por interrupciones durante las operaciones de trabajo y las maniobras de las máquinas.

El esquema de la mecanización compleja para los trabajos de extracción que se utilizó fue Excavadora-Transporte automotor.

Para la integración con la metodología de esta problemática, se consideraron los principales factores que influyeron en la capacidad de la cuchara de la excavadora y la cama del camión, según la distancia de transportación del material.

Entre los factores que se estudiaron se encuentran:

- Características técnicas de los equipos y su rendimiento.
- Parámetros de la traza.
- Oscilaciones de la potencia del cuerpo mineral.
- Distancia de transportación del mineral.
- Variación de la productividad de la excavadora por diversas razones.
- Calidad de los flujos de menas desde los frentes y hacia la planta de preparación del mineral.

Este análisis permite hacer una determinación de la productividad en las operaciones de arranque, carga y transporte (Belete, 2000).

## Materiales y métodos

Los materiales empleados en esta investigación fueron los informes de producción de la Mina, y los métodos utilizados consistieron en las observaciones directas en el campo, cálculo empleando la estadística matemática, software para seleccionar Máquinas Mineras, Modelación matemática y método de simulación.

## Resultados

Los resultados se obtuvieron en dependencia del análisis de las siguientes cuatro variantes:

Variante 1: Cuando la Retroexcavadora trabaja en dúo con el camión Volvo.

Variante 2: Cuando la Retroexcavadora trabaja en dúo con el camión Euclid.

Variante 3: Cuando la Dragalina trabaja en dúo con el camión Euclid.

Variante 4: Cuando la Dragalina trabaja en dúo con el camión Volvo.

Los resultados de las capacidades óptimas que deben tener las camas de los camiones a utilizar, para las cuatro variantes se muestran en la tabla 1.



Tabla I. Cálculo de la capacidad óptima de la cama de los camiones

Distancia de transportación del material por los camiones, m	Capacidad óptima de la cama de los camiones ( $m^3$ ), para retroexcavadoras y Dragalinas de:	
	4,5 $m^3$	5 $m^3$
1000	22	24
2000	44	48
3000	65	72
4000	87	96
5000	109	120

Los resultados obtenidos en la tabla I confirman y muestran como para mantener igual productividad horaria en los flujos de abastos desde los frentes de la mina, se debe progresivamente aumentar la capacidad de las camas de los camiones según va aumentando la distancia de transportación del material hasta el punto de carga.

Los resultados de la productividad horaria de la integración del equipamiento de extracción y carga del mineral para las variantes 1 y 2 se muestra en la tabla II, y para las variantes 3 y 4, en la tabla III.

Tabla II. Cálculo de la productividad técnica de la integración entre el equipamiento de extracción y carga del mineral, para las variantes 1 y 2.

Distancia de transportación del material por los camiones, m	Productividad técnica de la integración retroexcavadora de 4,5 $m^3$ con camiones:	
	Volvo	Euclid
	Variante 1	Variante 2
5000	571	466
4000	632	538
3000	656	568
2000	669	584
1000	677	594

Tabla III. Cálculo de la productividad técnica de la integración entre el equipamiento de extracción y carga mineral para las variantes 3 y 4.

Distancia de transportación del material por los camiones, m	Productividad técnica de la integración retroexcavadora de 5 $m^3$ con camiones:	
	Euclid	Volvo
	Variante 3	Variante 4
5000	470	536
4000	534	586
3000	560	605
2000	573	615
1000	582	622

### **Determinación de la productividad de explotación de las excavadoras**

Luego de calculadas las productividades técnicas de las excavadoras ( $P_e$ ) en función de la capacidad de la carga de los camiones y la distancia de transportación del mineral, así como la productividad técnica de los camiones ( $P_c$ ) en función de la sincronización con las operaciones



de carga de la excavadora, se puede determinar la productividad de explotación de las excavadoras ( $P_{ee}$ ) durante los turnos de trabajos.

Este cálculo se realizó por fórmulas determinadas cuyos resultados aparecen a continuación en las tablas IV y V (Estenoz, 1999):

Tabla IV. Resultados de la determinación de la productividad de explotación de la excavadora en el turno de trabajo para las variantes 1 y 2 según condiciones de explotación de la mina.

Distancia de transportación del material por los camiones, m	Productividad de explotación de la excavadora en el turno, m <sup>3</sup> /turno para retroexcavadora con cuchara de 4,5 m <sup>3</sup> y camiones:	
	Volvo	Euclid
	Variante 1	Variante 2
5000	3971	3311
4000	4402	3826
3000	4568	4036
2000	4655	4149
1000	4709	4221

Tabla V. Resultados de la determinación de la productividad de explotación de la excavadora en el turno de trabajo, para las variantes 3 y 4.

Distancia de transportación del material por los camiones, m	Productividad de explotación de la Dragalina en el turno, m <sup>3</sup> /turno con cuchara de 5 m <sup>3</sup> y camiones:	
	Euclid	Volvo
	Variante 3	Variante 4
5000	3272	3728
4000	3719	4081
3000	3896	4214
2000	3991	4284
1000	4051	4327

### **Determinación de la productividad técnica de los camiones**

La selección del equipamiento de transporte y el cálculo de sus parámetros técnicos de explotación es una tarea importante y de cuidado para la asimilación industrial de cualquier yacimiento por sistema de explotación a cielo abierto.

El primer paso es determinar la productividad unitaria y horaria de los medios de transporte, en lo cual influye una serie de factores considerado según (Belete, 2000).

Con la determinación de la duración media de los viajes de los camiones para las diferentes distancias de transportación se calcula la productividad horaria que pueden alcanzar los camiones para las distintas condiciones de trabajo. Los resultados de estas determinaciones para las variantes 1 y 2 se presentan en la tabla VI. Para las variantes 3 y 4 se muestran en la tabla VII (Belete, 2000).



Tabla VI. Resultados del cálculo de la Productividad técnica de los camiones según las diferentes condiciones de explotación.

Distancia de transportación del material por los camiones, m	Productividad técnica durante la explotación con la variante retroexcavadora-camión:	
	Volvo	Euclid
	Variante 1	Variante 2
5000	150	139
4000	161	154
3000	165	159
2000	167	162
1000	169	164

Tabla VII. Resultados del cálculo de la productividad técnica los camiones para las variantes 3 y 4 según diferentes condiciones de explotación.

Distancia de transportación del material por los camiones, m	Productividad técnica durante la explotación con la variante Dragalina-camión:	
	Euclid	Volvo
	Variante 3	Variante 4
5000	152	150
4000	167	165
3000	173	169
2000	176	171
1000	178	173

### **Determinación de la productividad de explotación de los camiones**

Para el correcto funcionamiento y sincronización de las operaciones de arranque y carga es necesario determinar con su coeficiente precisión el número idóneo de camiones necesarios para asegurar el cumplimiento en la mina para cada período de explotación. La determinación de la productividad de explotación de los camiones se puede calcular según (Stenoz, 1999).

$$P_{ce} = P_c \cdot T \cdot \eta; \text{ m}^3/\text{turno} \quad (1)$$

Justificando a  $\eta=0,87$  con 60 minutos de tiempo perdido en turnos de 8 horas con una explotación similar a las excavadoras y sustituyendo en la fórmula (1) se obtiene la productividad de explotación de los camiones, para las variantes 1 y 2 como se observa en la tabla VIII, y para las variantes 3 y 4 como se observa en la tabla IX (Xirimimbi, 1999).

Tabla VIII. Productividad de explotación de los camiones en el turno para las variantes 1 y 2

Distancia de transportación del material por los camiones, m	Productividad de los camiones durante la explotación con retroexcavadora con capacidad de la cuchara de 4.5 m <sup>3</sup> y camiones:	
	Volvo	Euclid
	Variante 1	Variante 2
5000	1041	968
4000	1120	1070
3000	1150	1109
2000	1165	1130
1000	1174	1142



Tabla IX. Productividad de explotación de los camiones en el turno para las variantes 3 y 4

Distancia de transportación del material por los camiones, m	Productividad de los camiones durante la explotación con Dragalina con capacidad de la cuchara de 5 m <sup>3</sup> y camiones:	
	Euclid	Volvo
	Variante 3	Variante 4
5000	1086	1070
4000	1164	1125
3000	1204	1153
2000	1226	1168
1000	1239	1177

### **Determinación del consumo de combustible por los camiones en la mina**

Con la productividad de explotación de los camiones, la distancia de transportación del material y la productividad general de la mina se puede determinar el consumo de combustible de los camiones y valorar cuales camiones resulta el más económico para las condiciones medias de trabajo de la mina.

El recorrido total de los camiones en la cantera durante el turno es lo primero que se determina a través de la siguiente expresión:

$$R_t = 2 N_v L_v; \text{ km/turno} \quad (2)$$

Donde:

$N_v$  - Número total de viajes a efectuarse en el turno, se determine por la expresión siguiente:  
Sustituyendo en la fórmula (2) se observa la cantidad de viajes necesarios a realizar en cada turno según el tipo de camión a utilizar tabla X, para las variantes 1 y 2 y para las variantes 3 y 4 como se observa en la tabla XI (Estenoz , 1999).

Tabla X. Cantidad de viajes por turno de los camiones en la mina, variantes 1 y 2.

Distancia de transportación del material por los camiones, m	Viajes por turno de los camiones trabajando junto a retroexcavadora con cuchara de 4,5 m <sup>3</sup> y camiones:	
	Volvo	Euclid
	Variante 1	Variante 2
1000	616	629
2000	308	315
3000	205	157
4000	154	126
5000	123	124



Tabla XI. Cantidad de viajes por turno de los camiones en la mina, variantes 3 y 4.

Distancia de transportación del material por los camiones, m	Viajes por turnos de los camiones trabajando junto a Dragalina con cuchara de 5 m <sup>3</sup> y camiones:	
	Euclid	Volvo
	Variante 3	Variante 4
1000	571	559
2000	285	279
3000	190	186
4000	143	140
5000	112	112

Para transportar la masa mineral de cada turno se requiere del mismo recorrido total, de los camiones que depende solo del tipo de excavadora a utilizar, a mayor capacidad de la cuchara de la excavadora menor será la distancia total a recorrer por los camiones, menos posibilidades de accidente para choferes, menos contaminación eólica en los caminos y plataforma etc. La razón de esta distribución del recorrido total de los camiones esta en la posibilidad de aumentar la capacidad de la cama de los camiones a medida que aumenta la distancia de transportación y de esta manera recuperar el tiempo de maniobras, carga y descarga del camión (Martín, 1982).

Finalmente se puede mediante la fórmula (3) calcular el consumo de combustible de los camiones.

$$C_p = \frac{N_v T_v C_c}{60}, \text{ litros / turno} \quad (3)$$

Donde:

$C_c$  - Consumo específico de combustible, en litros / hora. El consumo de combustible de los camiones mineros depende de su capacidad de carga. La línea general del incremento de la potencia media de los motores en función de la capacidad de la cama se puede representar por la siguiente función:

$$C_c = 0,004 q_c + 0,428 q_c + 12,023; \text{ litros / hora} \quad (4)$$

Sustituyendo en la fórmula (3) y (4) se obtiene finalmente el consumo de combustible medio de los camiones por turno para el trabajo con excavadora de 4,5 y 5 m<sup>3</sup> de capacidad en la cuchara. Los resultados de la variante 1 y 2 se representa en la tabla XII, los de la variante 3 y 4 se representa en la tabla XIII.





Tabla XII. Consumo de combustible de los camiones por turno, variantes 1 y 2.

Distancia de transportación del material por los camiones, m	Consumo de combustible por turno de los camiones trabajando junto a retroexcavadora con cuchara de 4,5 m <sup>3</sup> y camiones:	
	Volvo	Euclid
	Variante 1	Variante 2
1000	1423	1519
2000	2084	2185
3000	2985	3102
4000	4079	4221
5000	5359	5532

Tabla XIII. Consumo de combustible de los camiones por turno, variantes 3 y 4.

Distancia de transportación del material por los camiones, m	Consumo de combustible por turno de los camiones trabajando junto a Dragalina con cuchara de 5 m <sup>3</sup> y camiones:	
	Euclid	Volvo
	Variante 3	Variante 4
1000	1323	1366
2000	1917	2068
3000	2774	3018
4000	3825	4181
5000	5062	5549

Analizando las variantes 1 y 2 de la tabla XII, donde se refiere el consumo de combustible de los camiones por turno, se puede decir que la variante más racional en cuanto al consumo de éste es la 1, en la cual trabajan a dúo la retroexcavadora- camión Volvo. Similar análisis se realizó con la tabla XIII, llegando a la conclusión que la variante más racional en cuanto al consumo de combustible es la 3, donde trabajan a dúo la Dragalina - camión Euclid. Luego se analizaron las 4 variantes y se concluyó que la variante más racional es la variante 3.

## Conclusiones

Se propone una metodología para seleccionar el equipamiento óptimo en la sincronización con los equipos de carga-transporte partiendo del análisis de 4 variantes para la realización de los cálculos (para las condiciones de la mina Che Guevara).

Se confirma de que para mantener igual productividad técnica en los flujos de abastos desde los frentes de la mina, se debe progresivamente aumentar la capacidad de las camas de los camiones según aumenta la distancia de transportación del mineral hasta el punto de descarga. Con esta metodología se puede seleccionar y sincronizar el trabajo de excavadora y camiones de cualquier tipo y capacidad en función del volumen y la distancia de transportación del material.

La selección óptima de la relación entre la capacidad de la cuchara de la excavadora y la cama del camión permite disminuir el consumo específico de combustible por toneladas de mineral





extraído y transportado, así como alcanzar el mayor grado de homogenización del material en la cama del camión.

## Referencias bibliográficas

- Xirimbimbi, R. (1999): Comportamiento del transporte automotor durante el trienio 1996 en la mina de la Emp. "Cmde. Ernesto Che Guevara, Tesis de grado, ISMM, 1- 45 .
- Belete, O. (2000): Máquinas de excavación-carga. Folleto. Editorial G-Art, Guantánamo, 1- 60.
- Britaev V. A., Zamishlaev V. F. (1984): Gornie Mashini y Kompleksi. Moskva, Nedra. 255-275.
- Estenoz S. (1999): Metodología para seleccionar el equipamiento óptimo en la sincronización de las labores de arranque, carga y transportación de minerales en la canteras, Evento IX Sesión Científica del CIL, Moa, 12-15.
- Manual de explotación de excavadoras ESH 45/4 (1984). Nedra, URSS, 220-223.
- Martín J., M. Jones Thomas , P. Martín Bannet Catherine. (1982): Surface mining equipment. First edition, Martín consultant, inc, Golden, Colorado, USA.
- Parámetros técnicos de los camiones Volvo, Euclid y la retroexcavadoras. (1997). Dpto. Técnico Subdirección de minas Che Guevara.



## LA VALORACION DEL COMPORTAMIENTO GEOESTRUCTURAL DE LA ROCA HOSPEDERA, UN RETO A LA “PRIORIDAD” DE LA VALORACION DE LA CALIDAD DE LA MENA DE UN DEPOSITO.

**Ing. Rafael A. Falero Salgado**, Edif Geominera, Loma de San Juan, Carr. Siboney Km 2 ½ Stgo de Cuba, Cuba. C.P. 90400  
Telefonos 641607, 641613, ext. 109 e-mail: rfalero@geom.stg.minbas.cu

**Ing. J. Antia Luna Vazquez**, Edif Geominera, Loma de San Juan, Carr. Siboney Km 2 ½ Stgo de Cuba, Cuba. C.P. 90400  
Telefonos 641607, 641613, ext. 129 e-mail: aluna@geom.stg.minbas.cu

### RESUMEN

In the world of mining industry the geological investigations is looking very careful at the quality determination of the principal minerals of the ore deposit, because they determine the economic limit of mining works. Ever at the beginning the quality is the most important indicator that geologists consider a priori.

Otherwise It's knowing that the results of mining works depend of the rock, then, the studies of rock mechanic and the others geologist characterizes of the deposit need the same careful and importance when the specialists are making geological investigations in the ore deposit. The object of work in a mine are rocks, not the quality of minerals, that is the important of the geostructure of the rock that contain the metals.

En la minería de todo el mundo se observa un cuidado muy grande en las investigaciones geológicas (IG) y operaciones sobre **la determinación de las calidades de los minerales útiles principales y los componentes nocivos** que determinan límites económicos de laboreo a los menores costos posibles de extracción y en términos de inversión de capital.

Desde que comienza la estimación para el inicio de una campana de valoración de la calidad de un deposito mineral, se define **a priori** que esta es la tarea mas importante de ese proyecto.

Estos criterios ya forman parte de una cultura geólogo minera aceptada como buena, por ello, una serie de sucesos que tienen lugar durante la proyección y operación de la actividad minera (la cual dura por lo general lustros), **se mantienen como sucesos normales, con los cuales se convive diariamente, remediándolos o intentando atenuar su gravedad e impacto.**

Como se ha indicado los resultados de la actividad minera, van a ser dependientes directamente, de las características mecánicas y estructurales de la rocas que contienen a los minerales útiles, por ende **el estudio de ellas deben tener la misma importancia y merecen las mismas investigaciones** que aquellas hechas en la fase de IG para la valoración de la calidad de las menas.

Sin embargo, la solución **esta**, en la **comprensión por parte de los geólogos investigadores** de la importancia que tiene el conocimiento del macizo rocoso para la proyección y operación de la mina. Por cuanto el objeto de trabajo no son los minerales en si, sino la roca que la contiene.

En este trabajo, se trata de demostrar lo incongruente de dar la prioridad de unos parámetros sobre otros, desconociendo la importancia que todos tienen.

El concepto esta, **en cuando se decide destruir el testigo de perforación**, para enviarlo al laboratorio, para los análisis de calidad y **que se debe realizar antes del cuando.**



## INTRODUCCIÓN

Concluido ese proceso, la practica clásica y sistemática de definir y proyectar los métodos de laboreo, se realiza **sobre la base de los elementos que se evaluaron en la IG**, geometría del cuerpo mineralizado, su disposición espacial, su forma, su potencia y algunos elementos mecánicos y estructurales de la roca de caja y el mineral.

Por tanto, de lo que se trata, es que hasta hoy en día, todas las consideraciones son hechas sin apreciar que el macizo rocoso tiene sus características de comportamiento, y que son con las que se tratan durante toda la vida de la mina, sin embargo no son motivos de preocupación, hasta el momento de inicio de la proyección o la operación de laboreo.

En la práctica, generalmente se piensa de forma muy enfática, en la necesidad de tener dinero para ello, o de una inversión adicional de recursos financieros y que además no se puede gastar lo que tenemos en algo que no nos han solicitado o en algo de poca eficacia de utilización.

Como se ha indicado los resultados de la actividad minera, van a ser dependientes directamente, de las características mecánicas y estructurales de la rocas que contienen a los minerales útiles, por ende **el estudio de ellas deben tener la misma importancia y merecen las mismas investigaciones** que aquellas hechas en la fase de IG para la valoración de la calidad de las menas.

## TEXTO

Al realizar un análisis de los años de trabajo en casi todas las empresas de explotación de metálicos en el país, **sobre cómo se piensa y actúa**, cuando se requiere ampliar o poner en explotación nuevas áreas minerales y se responde a la pregunta, **¿Qué trabajos geológicos se requieren realizar, para poner en explotación de forma rápida el depósito o parte de él?**

Se dan innumerables respuestas y casi siempre con un sentido económico, en todos los casos se tiende a evaluar la **calidad de la mena** (sus componentes útiles y nocivos), con mayor o menor precisión, sin embargo, no está en el concepto y la respuesta de los investigadores, en ningún momento, la evaluación geotécnica de las rocas contenedoras del mineral y su entorno.

Cuando se argumenta sobre la realización del estudio geotécnico, inmediatamente se rechaza, argumentándose el financiamiento, y el tiempo de ejecución, lo cual redundaría en una demora adicional en la entrega del Informe de la Investigación, sin embargo en esta negativa subyace, el desconocimiento por parte de un gran por ciento geólogos que se dedican a la investigación de depósitos minerales, de la importancia y las técnicas de evaluación de los macizos rocosos.

Sin embargo por la existencia bastante prolongada en el tiempo, que tienen las labores mineras cuando se explota un yacimiento, el conocimiento de las características geotécnicas y el modelo, influyen de una manera concreta, en el concepto de **sostenibilidad minera**, de una manera cualitativa y cuantitativa.

Es importante indicar que estamos hablando en términos de sostenibilidad, **en sostenibilidad social, económica, ecológica y económica**.

La minería puede ser vista, en su faceta positiva como es la de que es una actividad absolutamente necesaria al hombre al suministrar gran número de las materias primas que éste necesita para vivir.

Dicho de otro modo, sostenibilidad y minería pueden expresarse por el binomio **responsabilidad ambiental-responsabilidad social**. Esto significa que el desarrollo sostenible en el caso de la industria minera implica que cualquier decisión, avance, acción técnica, acción económica o acción legal, permita que se alcancen los siguientes logros (Vargas, op. cit.):



- *Conservar los yacimientos*, a través de la correcta definición de las tasas de extracción, la máxima recuperación de las reservas minerales y las prácticas de ahorro energético, sustitución y reciclado.
- *Minimizar los impactos ambientales negativos del proceso minero*, mediante la reducción de la contaminación hídrica y atmosférica y la degradación de terrenos, así como la disminución de los insumos energéticos y de recursos naturales.
- *Promover efectos socioeconómicos positivos de la actividad minera*, por medio de la conservación de las tradiciones y valores de las comunidades donde ésta se realiza, el respeto a los derechos fundamentales, la distribución equitativa de los beneficios y de incrementos en productividad.

Al realizarse la evaluación geoestructural del macizo rocoso, utilizando las técnicas geomecánicas, se dispone de la herramienta eficaz, para la toma de decisiones y las acciones técnicas para alcanzar **reales indicadores de sostenibilidad**.

Sobre la base de la racionalidad económica y de los resultados que se podían obtener al realizarse la evaluación geomecánica, se propuso y colegió con el colectivo de autores del proyecto de IG Oro Barita, la ejecución simultáneamente de la evaluación de calidad y de evaluación del macizo rocoso.

La hipótesis planteada: Considerando que como se habría de realizar un estudio de factibilidad, se podría valorar, con los parámetros geotécnicos que se obtendrían la disminución los volúmenes de masa minera, lo que significaría, menos daño al medioambiente, menores volúmenes de energéticos ( en forma de combustibles, de explosivos, etc.), menor ruido, gases, etc y por ende menores costo.

En el proceso de realización de los trabajos geológicos para la evaluación de calidad del depósito mineral, los testigos de la perforación geológica pasan por el proceso de documentación, indicado en la Tabla 1, y detallado en la columna A donde para el caso de estudio, el costo de la perforación fue de 288 000 dólares.

Tabla No 1 Proceso de documentación de los testigos de perforación y propuesta de otros elementos a documentar.

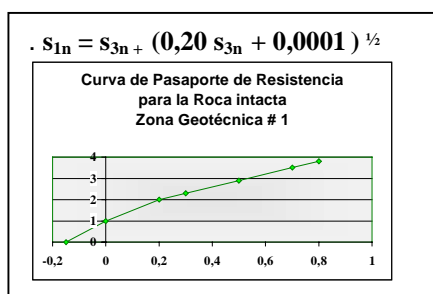
A Identificación Tradicional en el testigo	B Propuestas de Identificaciones a Incluir
1-Identificarlo de los intervalos de profundidad	
2-Medición de la longitud del testigo	
3-La recuperación	
4-La descripción litológica, mineralógica, alteraciones, etc	4-1 Grado de alteración
	4-2 Características de la fragmentación, número de familias, etc.
	4-3 Valoración de los pedazos de valor igual o mayor de 10 cm
	4-4 Agrietamiento( Persistencia, Rugosidad, Separación, relleno)
	4-5 Presencia de agua
5- Descripción cualitativa ingeniero geológica	
6- Contenido cualitativo de minerales utiles y nocivos , etc	
7- Indicativos de los intervalos de toma de muestra.	
8- Toma de muestras para ensayos físico mecánicos (Según estadio)	
9- Toma de muestras (Destrucción del testigo)	

Como se puede apreciar en la columna A, los elementos que se documentan son los mínimos imprescindibles a documentar en una investigación geológica, para la determinación de la calidad de los depósitos metálicos y el calculo de los recursos. Con relación a la toma de muestras para ensayos



mecánicos, por lo general existe bastante oposición por parte de los especialistas que laboran en la investigación en las primeras etapas a que se tomen muestras.

Los elementos de la columna B, no son considerados de forma general en ningún proyecto de investigación, ya que en las tareas técnicas que generalmente se emiten no se contempla el estudio del macizo rocoso. Esto se debe fundamentalmente a que el estadio en que laboraran los proyectistas mineros está bastante distante de la etapa de investigación y los inversionistas del proyecto no consideran importante realizar estos trabajos desde el inicio de la IG, ya que esto encarecería el proyecto.



En la tabla No 2 se observan los resultados de la investigación, cuando se realiza la interpretación de los elementos tradicionalmente procesados, en la columna A, en el lado opuesto, se identifican los resultados, que de forma adicional se obtienen al realizar el procesamiento de los elementos y que como vemos son numerosos parámetros y un modelo.

**Tabla No 2 Resultados del proceso de documentación de los testigos de perforación.**

<b>A Identificación Tradicional</b>	<b>B Propuestas de Identificaciones a Incluir</b>
<b>Resultados</b>	<b>Resultados</b>
Caracterización de las calidades de los componentes útiles, caracterización de la geología, elementos de la tectónica, la hidrogeología, etc del depósito mineral. Breve caracterización ingeniero geológica (cualitativa) Evaluación de los recursos minerales. Modelo geológico	Caracterización cuantitativa y cualitativa del macizo rocoso (Dominios estructurales). Parámetros geólogo mecánicos de las rocas y del mineral, que serán objeto de la explotación. (Resistencia del macizo rocoso, Evaluaciones de estabilidad. Propuesta de ángulos de talud, Caracterización cuantitativa de calidad de las rocas, Blocosidad, etc. Modelos geomecánicos de (Mohr, Coulomb, Hoek and Brown, etc)
<b>Solo la perforación Valor</b> Volumen de perforación 3600 m. <b>\$ 288 000, 00 dólares aproximadamente</b>	<b>Costo monetario, 0,0 dólares</b> <b>Costo fuerza de Trabajo, el presupuestado para la investigación.</b> <b>Utilizando el mismo testigo de perforación, obteniéndose información adicional básica de diseño y de valor científico técnico</b>

Como se puede observar en la tabla 2, sin costos significativos, apoyándose en lo invertido con otros objetivos, se logran conocer y entregar información sobre las rocas, a los proyectistas y operadores que constituyen la base para la explotación más eficiente y eficaz de los recursos, sin imaginarnos que las grietas y otros elementos estructurales que de tanto, verlos y de crearlos o no dificultades, durante el tiempo de explotación de una mina cualquiera (décadas), pasan inadvertidos y solo hasta finales de los años 90, es que son vistas con la importancia que le son inherentes, aportándonos la solución a los problemas enunciados al principio de la investigación.

Como resultado de la investigación se obtuvieron parámetros de proyección minera y tecnología que con anterioridad no se brindaban en los informes finales de un proyecto de investigación geológica y facilitaron el proceso de análisis de la viabilidad de la construcción de la mina en Oro Barita.

## CONCLUSIONES



1. **Esta investigación integral, basándose en las nuevas técnicas de evaluación, es totalmente nueva en el país en el campo de las investigaciones de yacimientos minerales y en general de los macizos rocosos.**
2. Se logró realizar una caracterización detallada de la calidad de las rocas del depósito y brindar a los proyectistas y operadores de la futura mina los parámetros para, la proyección de la mina y el cálculo de la potencia de los equipos mineros.
3. El operador tiene la posibilidad de saber con antelación, así como recalcular, la calidad de las rocas, para cada área que le sea de interés, para el cálculo de los pasaportes de voladura, cuando así lo requiera o para estimar como se comportaran los taludes por el tipo de roca que tendrá en un momento dado.
4. **Se requiere de la capacitación de los recursos humanos que trabajan en la parte ingeniero geológica en los proyectos de investigación.**
5. Se pudo evaluar los valores de la resistencia obtenidos son característicos para cada zona geotécnica. Además se presentan por primera vez en un proyecto, lo cual representa una innovación de carácter positivo y un ahorro considerable de tiempo y recursos financieros para evaluar el yacimiento y su aceleración para la entrada en producción.
6. **Se disminuyó el volumen de estéril por el diseño de los ángulos de talud, en algo más de 1,5 millones de toneladas que equivale a disminuir los costos de operación totales en 1,8 - 1,09 MMP durante toda la vida de la mina.**
7. **Disminuyó los costos de operación en un 8 % ( 28 cent. / t) por toneladas de mineral extraído (  $3,498\text{Mt} \times 0,28 \text{ p/t} = 990\,633 \text{ pesos}$  ) durante toda la vida de la mina. Internacionalmente se estima (10 hasta 25%), lo cual es factible por el grado de detalle.**
8. **Con el estudio, los recursos se convirtieron en reserva, por lo tanto existirá mina, lo cual garantizará trabajo a más de 100 trabajadores de la mina el Cobre, evitando un conflicto político - social.**
9. **Aporta una nueva tecnología a el desarrollo geológico, en el campo de la geotécnica donde las empresa geológicas de prospección de minerales no son líderes en el estudio de los macizos rocosos a pesar de estar en sus objetivos sociales.**

## BIBLIOGRAFIA.

- Ayala, F.J. (1991): La Ingeniería Geológica. ITGE Madrid
- Haines A, (1994): Appropriate Geomechanical Procedures Applied to Rock Engineering, IV CSMR / Integral Approach to Applied Rock Mechanic Stgo de Chile.
- Hoek, E y E Brown (1985): Underground excavation in Rock. Mc Graw-Hill Book USA.
- ITGE (1992): Manual de Taludes. Tipología y Desarrollo de los movimientos. ITGE, Madrid España.
- ITGE (1991): Mecánica de Rocas Aplicada a la Minería Metálica. ITGE, Madrid, España.
- Romana, M. (1994): Clasificación de macizos rocosos para excavación de túneles, Ingeopress No18.
- Romana, M. (1994): Practice of SMR classification for slope appraisal. Politechnical University of Valencia, Spain.
- Romana M. (1997): El papel de las clasificaciones geomecánicas en el estudio de los taludes. IV Simposio Nacional sobre taludes y laderas inestables.
- Stagg- Zienkiewicz (1970): Mecánica de Rocas en la Ingeniería Práctica. Editorial Blume.
- Serrano A. (1994): Resistencia y deformabilidad de las diaclasas. Curso sobre geotécnica de obras lineales CEDEX, Madrid.
- Toyos, J. Taboada, J., Lombardero, M. (1994): Estudio de Discontinuidades en yacimientos de Roca Ornamental. Boletín Geológico y Minero. Vol. 105-1, 110 –118.
- Falero Salgado R. et al (2002) Materiales del Curso Internacional de Geomecánica Aplicada y Geoambiental para el desarrollo sostenido de la minería. Universidad d Huelva, Andalucía, España





## TRABAJOS DE PERFORACIÓN Y VOLADURA EN LA PEQUEÑA CENTRAL HIDROELÉCTRICA (PCHE) “PROTESTA DE BARAGUA”

**M. Sc. Ing. Juan Ventura Rams Veranes.**

Centro Técnico para el Desarrollo de los Materiales de la Construcción, Filial Santiago de Cuba. Calle 7 esq. M. Rpto. Terraza Vista Alegre. Código Postal 90400. Santiago de Cuba. Cuba. Teléfonos 648434, 642721.

### RESUMEN

La energía hidráulica es una fuente limpia y renovable y una vez concluida la inversión inicial su obtención es barata.

Teniendo en cuenta lo anterior y dentro del marco de las conversaciones entre Cuba y China en 1995, se decidió utilizar las aguas de varias presas del país con fines energéticos; la parte asiática suministra el equipamiento tecnológico, el asesoramiento técnico en la construcción y el montaje, en tanto la edificación de la obra y el proyecto civil es responsabilidad cubana.

Fueron seleccionadas las provincias Pinar del Río, Sancti Spíritus, Granma, Holguín y Santiago de Cuba. La PCHE santiaguera será la segunda del país con capacidad de 1260 Kw/h y producirá 470 MW al año con un régimen de trabajo de entre 10 y 12 horas diarias. El tiempo de ejecución se calcula en 2 años con un presupuesto estimado de 20 000 000 MN y USD.

Al ser las excavaciones a ejecutar en rocas, se decide emplear la energía de los explosivos para realizarlas. De igual forma por la complejidad de los objetos de obra decidimos agruparlos en 5 partes:

1. Demolición de la derivadora de hormigón armado.
2. Rectificación del canal de desagüe.
3. Construcción de los caminos de acceso temporales y permanentes.
4. Arranque de la masa fundamental de rocas.
5. Ejecución del área técnica de la PCHE.

Los tipos de voladuras de acuerdo a las características del trabajo a realizar son:

- ⇒ Demolición con cargas de taladro ( $\varnothing = 89$  mm)
- ⇒ Voladuras secuenciadas.
- ⇒ Voladuras de precorte y recorte.
- ⇒ Voladuras de arranque en banco y otras.

Se estableció un estricto control de las vibraciones por su efecto sísmico debido a que las voladuras se realizan muy cerca de la cortina de la presa, empleándose dos equipos medidores MINIMATE PLUS BE6665V 4.30-4.30, cuyos registros oscilaron entre el 8 y el 15% del valor permisible, facilitándonos de esta forma ajustar los valores de la carga máxima instantánea, cantidad y tipo de retardo a emplear entre otros parámetros. Además de establecer el registro fílmico.

Las sustancias explosivas y medios de explosión empleados fueron los siguientes:

- ⇒ Mecha lenta.
- ⇒ Cápsulas detonantes.
- ⇒ Detonadores eléctricos instantáneos.
- ⇒ Detonadores de microrretardo.
- ⇒ Detonadores no eléctricos de microrretardo.
- ⇒ Conectores unidireccionales (fabricados expresamente para la obra).
- ⇒ Cordón detonante de 3 g/m.





- ⇒ Cordón detonante de 11 g/m.
- ⇒ Amonita No.4 (para taladros secos).
- ⇒ Tectrón 100 de 65 mm (para diámetros de perforación de 89 mm).
- ⇒ Tectrón 100 de 100 mm (para diámetros de perforación de 115 mm).

Para el diseño de las voladuras se utilizaron los datos suministrados por el estudio geológico y el análisis in situ de las características del macizo rocoso, empleándose las ecuaciones de N. N. Melnikov para el arranque de la masa fundamental de rocas, la ecuación de J.V. Rams para voladuras en rampa y la de C. López Jimeno para las voladuras de recorte. Todo ello nos permitió alcanzar los objetivos propuestos con la eficiencia requerida.

## ABSTRACT

The hydraulic energy is a clean and renewable and once concluded source the initial investment its obtaining it is cheap.

Having in bill the above-mentioned and inside the mark of the conversations between Cuba and China in 1995, they decided to use the waters of several dams of the country with energy purpose; the Asian part gives the technological equipment, the technical advice in the construction and the assembly, as long as the construction of the work and the civil project is Cuban responsibility.

The counties Pinar del Rio, Sancti Spíritus, Granma, Holguín and Santiago de Cuba were selected. The santiaguerian SCHE will be the second of the country with capacity of 1260 Kw/h and it will produce 470 MW a year with a work régime of between 10 and 12 daily hours. The time of execution is calculated in 2 years with a dear budget of 20 000 000 MN and USD.

To the being the excavations to execute in rocks, we decide to use the energy of the explosive to carry out them. Of equal it forms for the complexity of the work objects we decide to contain them in 5 parts:

6. Demolition of the by pass of armed concrete.
7. Rectification of the drainage channel.
8. Construction of the temporary and permanent access roads.
9. Start up of the fundamental mass of rocks.
10. Execution of the technical area of the SCHE.

The types of blasts according to the characteristics of the work to carry out are:

- ⇒ Demolition with drill loads ( $\varnothing = 89$  mm)
- ⇒ Sequential blasts.
- ⇒ Pre-split blasts and trim blasting.
- ⇒ Bench blasting and others.

A strict control of the vibrations settled down for its seismic effect because the explosions are carried out very near the curtain of the dam, being used two teams meters MINIMATE PLUS BE6665V 4.30- 4.30 whose registrations oscillated between 8 and 15% of the permissible value, facilitating us this way to adjust the values of the instantaneous maximum load, quantity and delay type to use among other parameters. Besides establishing the film registration.

The explosive substances and blasting accessories were the following ones:

- ⇒ Black power fuse.
- ⇒ Detonating caps.
- ⇒ Electric blasting caps.
- ⇒ Delay electric caps.
- ⇒ Non electric delay caps.
- ⇒ Unidirectional connectors (manufactured expressly for the work).
- ⇒ Prima cord of 3 g/m.
- ⇒ Prima cord of 11 g/m.
- ⇒ Amonita No.4 (for dry drills).



- ⇒ Tectrón 100 of 65 mm (for 89 mm drilling diameters ).
- ⇒ Tectrón 100 of 100 mm (for 115 mm drilling diameters ).

For the design of the blasts the data were used given by the geologic study and the analysis in situ of the rocky characteristics of the rock mass, being used the equations of N. N. Melnikov for the outburst of the fundamental rock mass, the equation of J.V. Rams for blasts in ramp and that of C. López Jimeno for pre-split blasts and trim blasting. Everything allowed us to it to reach the objectives proposed with the required efficiency.

## Introducción

La energía hidráulica es una fuente limpia y renovable y una vez concluida la inversión inicial su obtención es barata.

Teniendo en cuenta lo anterior y dentro del marco de las conversaciones entre Cuba y China en 1995, se decidió utilizar las aguas de varias presas del país con fines energéticos; la parte asiática suministra el equipamiento tecnológico, el asesoramiento técnico en la construcción y el montaje, en tanto la edificación de la obra y el proyecto civil es responsabilidad cubana.

Fueron seleccionadas las provincias Pinar del Rio, Sancti Spíritus, Granma, Holguin y Santiago de Cuba. La PCHE santiaguera será la segunda del país con capacidad de 1260 Kw/h y producirá 470 MW al año con un régimen de trabajo de entre 10 y 12 horas diarias. El tiempo de ejecución se calcula en 2 años con un presupuesto estimado de 20 000 000 MN y USD.

Al tener en cuenta los datos suministrados por el estudio geológico, así como el análisis in situ de las características del macizo rocoso y la forma en que se laboro el canal de desagüe cuando se construyo la presa en 1985, era evidente la necesidad del empleo de la energía de los explosivos para ejecutar las nuevas excavaciones donde se ubicarían las diferentes instalaciones (turbinas, chimenea de equilibrio, banco de transformadores, canales, pozos, etc.); pero a diferencia de cuando se construyo la presa donde primero se realizaron las excavaciones con perforación y voladura y luego se ejecuto la cortina de la presa; ahora tendríamos que realizar las voladuras con esta obra terminada por lo que decidimos establecer en el proyecto de voladura controles sísmicos y topográficos, así como los registros fílmicos y fotográficos de estos trabajos.

Por la complejidad de los objetos de obra a realizar decidimos agrupar estos en 5 partes, las cuales son las siguientes:

11. Demolición de la derivadora de hormigón armado.
12. Rectificación del canal de desagüe.
13. Construcción de los caminos de acceso temporales y permanentes.
14. Arranque de la masa fundamental de rocas.
15. Ejecución del área técnica de la PCHE.

De acuerdo a las características del trabajo a realizar hemos tenido que emplear diferentes tipos de voladuras como son:

- ⇒ Demolición con cargas de taladro ( $\varnothing = 89$  mm) y de barrenos ( $\varnothing = 45$  mm).
- ⇒ Voladuras secuenciadas.
- ⇒ Voladuras de precorte y recorte.
- ⇒ Voladuras de arranque en banco y otras.



Las sustancias explosivas y medios de explosión empleados fueron los siguientes:

- Mecha lenta.
- Cápsulas detonantes.
- Detonadores eléctricos instantáneos.
- Detonadores de microrretardo.
- Detonadores no eléctricos de microretardo.
- Conectores unidireccionales (fabricados expresamente para la obra).
- Cordón detonante de 3 g/m.
- Cordón detonante de 11 g/m.
- Amonita No.4 (para taladros secos).
- Tectrón 100 de 65 mm (para diámetros de perforación de 89 mm).
- Tectrón 100 de 100 mm (para diámetros de perforación de 115 mm).

Los cálculos de los pasaportes de perforación y voladura para los diferentes objetos de obras se realizaron por las ecuaciones de N. N. Melnikov para el arranque de la masa fundamental de rocas, la ecuación de J.V. Rams para voladuras en rampa y la de C. López Jimeno para las voladuras de recorte. Todo ello nos permitió alcanzar los objetivos propuestos con la eficiencia requerida.

## Desarrollo

Debido a la complejidad de la tarea a realizar nos es imposible abordar todo el trabajo en un solo proyecto único; es por ello, que de acuerdo con los inversionistas y los proyectistas generales de la obra, decidimos dividir la tarea en cinco partes, a saber:

1. Demolición de la derivadora de hormigón armado
2. Rectificación del canal de desagüe
3. Construcción de los caminos de acceso temporales y permanentes
4. Arranque de la masa fundamental de rocas hasta las cotas +84.50 y 77.10
5. Ejecución del área técnica de la PCHE

## Datos generales

- Masa volumétrica de las rocas \_\_\_\_\_  $\gamma = 2 \text{ T/M}^3$
- Agrietamiento del macizo \_\_\_\_\_  $K\alpha = 1.1$
- Tipo de rocas \_\_\_\_\_ Alebrolitas alteradas y frescas
- Coeficiente de fortaleza de las rocas \_\_\_\_\_  $f = 2 - 4$
- Diámetro de perforación \_\_\_\_\_
  - $d = 115 \text{ mm}$
  - $d = 89 \text{ mm}$
  - $d = 45 \text{ mm}$
- Medios de explosión \_\_\_\_\_ Cordones detonantes de 3 gr/m y 11 gr/m
  - Detonadores elec instant.
  - Cap. Detonadora
  - Mecha lenta
  - Det. Elec de Micro retardo
  - Detonadores no elec. de Micro retardo
  - Conectores unidireccionales
- Sustancias explosivas \_\_\_\_\_
  - TECTRON 100 de 100 mm
  - TECTRON 100 de 65 mm
  - TECTRON 100 de 32 mm



- Gasto específico de TECTRON \_\_\_\_\_ 0.35 Kg/m<sup>3</sup>
- Gasto específico de AMONITA \_\_\_\_\_ 0.40 Kg/m<sup>3</sup>

Ecuaciones empleadas:

-  $W = 53 K\alpha d (\Delta e/\gamma)^{1/2}$  en m (1) (N. N. MELNIKOV) para voladuras en banco

donde:

W -- línea de menor resistencia en m

$K\alpha$  -- coeficiente de agrietamiento

d = dt -- Diámetro del taladro en m

$\Delta$  -- densidad real de carga

$\gamma$  -- masa volumétrica, en t/m<sup>3</sup>

$L_s = (0.1 - 0.5) W$  en m (2)

Donde:

$L_s$  -- longitud de sobre perforación

$a = (0.9 - 1.1) W$  en m (3)

Donde:

a -- distancia entre taladros

$b = W \sin 60^\circ$  en m (4) red de triángulos equiláteros

Donde:

b -- distancia entre filas de taladros

$N_{tf} = B / W + 1$  (5)

Donde:

$N_{tf}$  -- cantidad de taladros por filas

B -- ancho promedio del bloque, en m

$N_f = A / B + 1$  (6)

Donde:

$N_f$  -- número de filas

A -- ancho del bloque

$N = N_{tf} * N_f$  (7)

Donde:

N -- cantidad total de taladros

$L_{pt} = L_{ts} / N$  (8)

Donde:

$L_{pt}$  -- longitud promedio de los taladros en m

$L_{to}$  -- longitud total perforada

$Q_t = q W H$  en Kg (9)

Donde:

$Q_t$  -- carga de los taladros en Kg

q -- gasto específico de explosivo, en Kg/m<sup>3</sup>

H -- altura promedio, en m

$L_c = Q_t / p$  en m (10)

Donde:

$L_c$  -- longitud de carga en m

p -- cantidad de explosivo por metro lineal Kg/m

$L_r = L_{pt} - L_c$  en m (11)

Donde:

$L_r$  -- longitud de relleno en m

$Q = Q_t N$  en Kg (12)

Donde:

Q -- cantidad total de total de explosivo, en Kg



$$L_{\text{cord}} = N_f - L_f \text{ en m} \quad (13)$$

Donde:

$L_{\text{cord}}$  – longitud de cordón detonante, en m

$L_f$  -- longitud de la pila, en m

$$D_{\text{NE}} = N \quad (14)$$

Donde:

$D_{\text{NE}}$  – cantidad de detonadores no eléctricos en Unidades

### Para la demolición con barrenos (d = 40 –45 mm)

$$L_b = 2/3 H \quad (1)$$

Donde:

$L_b$  – longitud del barreno en cm

H – lado mayor de la columna o espesor de losa, en cm

$$W = H \text{ en cm} \quad (2)$$

Donde:

W – línea de menor resistencia, en cm

$$a = W \text{ en cm} \quad (3)$$

Donde:

a – distancia entre barrenos de una fila, en cm

$$b = W \text{ en cm} \quad (4)$$

Donde:

b -- distancia entre filas

$$N_{\text{bf}} = L_{\text{losa}} / a - 1 \quad (5)$$

Donde:

$N_{\text{bf}}$  – Número de barrenos por fila

$L_{\text{losa}}$  – longitud de la losa

$$N_f = A / b - 1 \quad (6)$$

Donde:

$N_f$  – número de filas

A – ancho de la losa

$$N = N_{\text{bf}} * N_f \quad (7)$$

Donde:

N – número total de barrenos

$$Q_b = 1/3 H p \quad (8)$$

Donde:

$Q_b$  -- carga de un barreno, en Kg

P – cantidad de explosivo por metro lineal

$$Q = Q_b N, \text{ en Kg} \quad (9)$$

Donde:

Q – carga total, en Kg

Para muros altos que hay que volarlos por capas (de 3 m cada capa)

$$L_b = H_{\text{capa}} \text{ en m} \quad (10)$$

Donde:

$H_{\text{capa}}$  – longitud de la capa, en m

$$W = (0.4) L_b \text{ en m} \quad (11)$$

Donde:

-- línea de menor resistencia, en m



$$a = W \quad (12)$$

$$Q_b = q W (W)^{1/2}, \text{ en Kg} \quad (13)$$

Donde:

$q$  – gasto específico de explosivo en hormigón armado

### Para la demolición con taladros

$$L_t = H, \text{ en m} \quad (1)$$

Donde:

$L_t$  – longitud del taladro, en m

$H$  – altura de la columna, en m (14)

$$Q_t = (L_t - L_r)p \text{ en Kg} \quad (15)$$

Donde:

$Q_t$  – carga de un taladro en Kg

$L_r$  – longitud de relleno en m

$$L_r = 0.2 L_t \quad (16)$$

$$Q = Q_t * N \quad (17)$$

### Para el precorte

$$a_{pc} = 22 d \text{ kc Kg}, \text{ en m} \quad (18)$$

Donde:

$d$  – diámetro de los taladros, en m

$K_c$  – coeficiente de compresión,

para precorte  $K_c = 0.8 - 0.9$

para recorte  $K_c = 0.9 - 1.1$

$K_g$  – coeficiente de estructura geológica del macizo

$K_g = 0.85 - 1.15$

$P = 0.2 - 0.3 \text{ Kg/m}$

Carga tipo guirnalda con dos cordones detonantes opuestos en el sentido del precorte para provocar, una especie de entalladura (RAMS)

Donde:

$$L_{rpc} = (5-10) d \text{ en m} \quad (19)$$

$$L_{rpc} \leq (0.2) L_{cpc} \text{ condición} \quad (20)$$

Para voladura en Rampa empleamos la Ec de Rams.

$$L_{t1} = [L - n(b)]i / 100 + L_s \quad (21)$$

Donde:

$L_{t1}$  – longitud de los taladros de la primera fila

$L$  – longitud de la rampa

$b$  – distancia entre filas

$n \in Z \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots)$

$i$  – pendiente de la rampa

$L_s$  – longitud de sobreperforación

Debido a que las voladuras se realizan muy cerca de la cortina de la presa establecemos un estricto control de las vibraciones por el efecto sísmico producto de las mismas con dos equipos MINI MATE PLUS BE 6665 V 4.30 –4.30. con los valores registrados por estos equipos (ver Fig. 5) en las primeras voladuras de prueba nos permitió ajustar los valores de la carga máxima instantánea ( $Q_{maxi}$ ), cantidad y tipo de retardo a emplear, entre otros parámetros. De igual forma revisamos la galería de desagüe de la presa la cual a pesar de estar cerrada la compuerta y producto del no cierre hermético de estas y las infiltraciones de la galería, existe un caudal de 60 l/s el cual se ha mantenido constante aun después de la voladura. También



establecimos el control topográfico con una estación total GPT – 2000 ya que la cortina de la presa tenía un asentamiento de 8 cm y queríamos observar si por causa de las voladuras se incrementaba, cosa que no sucedió.

Para estudiar la secuenciación de las voladuras decidimos fotografiar y filmar las mismas, lo cual nos ayudó a tomar medidas correctoras al respecto.

Algunos de los resultados de las mediciones de las vibraciones se muestran aquí, así como fotos de las voladuras. De igual forma se proyectará la película donde aparecen los trabajos de perforación y voladura.

Veremos ahora los objetos de obra:

1. Demolición de la derivadora de hormigón armado:

Esta era una obra de hormigón armado situada encima del canal de desagüe y después del canal derivador Canasta – Bio. Su función era bajar las compuertas para elevar el nivel del agua para que esta fluyera por el canal Canasta – Bio y se enviaba el agua para la Provincia Holguín y elevar las compuertas, bajaba el nivel del agua y se enviaba el agua para la provincia Granma. Cuando se construyó esta obra de 598 m<sup>3</sup> de hormigón armado quedó 3 m por encima del nivel requerido por lo que fue necesaria su demolición.

Las losas y muros laterales se demolieron por el método tradicional de cargas de barrenos (d= 40-45 mm), no así ni la torre principal de más de 10 m de altura y los túneles que se perforaron con una C. B. Rock- 460 PC con d = 89 mm, algo realmente novedoso y que nos permitió demoler esta gran estructura de una forma rápida económica y eficaz ya que prácticamente volvió a ser árido.

Aquí se perforaron 11 taladros de 10 m de longitud y se cargaron con TECTRÓN 100 de d = 65 mm, la voladura fue por el método eléctrico y cordón detonante (ver Fig. 3)

2. Rectificación del canal de desagüe:

Este canal tiene 405 m de longitud y 6 m de ancho, al mismo hay que bajarle alrededor de 2 m como promedio para garantizar que el agua fluya con la velocidad requerida a la salida de las turbinas. Aquí confeccionamos un pasaporte con 3 filas longitudinales con d = 89 mm y la secuencia de encendido fue el primer taladro central con el No. 1, No.2 los taladros de las filas laterales, No.3 el central, No.4 los laterales y así sucesivamente. El explosivo utilizado fue TECTRÓN 100 de d= 65 mm, el método de explosión no eléctrico y conectores unidireccionales cordón detonante de 3 g/m y para iniciar el cordón detonadores eléctricos instantáneos

3. Construcción de los caminos de acceso temporales y permanentes:

Después de realizar las primeras voladuras de prueba los pasaportes se ajustaron a:

d=115mm a= 4m y b=3m      d=89 mm a=3m y b=2.5 m

con los cuales se obtuvieron buenos resultados con la fragmentación y contorneado de las excavaciones, la Ls = 0.5 m.

Aquí los volúmenes de roca a volar eran relativamente grande por lo que se emplearon además de los micro retardos de los detonadores no eléctricos los conectores unidireccionales hasta la serie No.14, los cuales se mandaron a fabricar especialmente para estos trabajos con el fin de reducir al mínimo la carga máxima instantánea ( $Q_{max i}$ ) operante y con ello lograr un mínimo de vibraciones en la cortina de la presa. Aquí prácticamente las voladuras fueron en rampa (ver Fig. 1).

4. Arranque de la masa fundamental de rocas

Aquí se laborean ambos hastiales del canal de desagüe hasta alcanzar primero la cota hasta + 84.50 y luego la +77.10. utilizándose tanto el TECTRÓN 100 como la Amonita 4 en los taladros secos. El método de explosión empleado fueron no eléctrico y eléctrico con cordón detonante de 11 gr/m (ver Fig. 2)

5. Ejecución del área técnica de la PCHE:

Le llamamos así a las excavaciones donde van instalados los equipos de generación, transformadores flujo de agua, depósitos, etc. Debido a que estas excavaciones van





recubiertas de hormigón armado. Mientras mas lisas queden sus paredes, menos hormigón se gasta, es por ello que aquí empleamos las voladuras de corte y recorte. (ver Fig. 4)

Comúnmente en las cargas de tipo guirnalda para su confección se emplea un cordón detonante. Nosotros empleamos 2 a ambos lados del cartucho y en el sentido del corte, con lo cual logramos una especie de entalladura, logrando así una mejor superficie; de esta forma nos permitió ahorrar perforación ya que pasamos de  $a=0.8$  m a  $a=1$  m lo cual compensa el aumento del gasto de cordón detonante de 11 gr/m.

Las guirnaldas se confeccionaron con TECTRON 100 de  $d=32$  mm y el diámetro de perforación  $=89$  mm.

## Conclusiones

1. Las soluciones dadas fueron las correctas ya que permitieron ejecutar las demoliciones y excavaciones con la rapidez, economía y seguridad requeridas
2. El trabajo resultó sumamente interesante ya que nos permitió utilizar en una sola obra varios tipos de voladura, así como emplear métodos novedosos de demolición y secuenciación.
3. Se dispuso de los equipos necesarios de medición y control, así como de filmación los cuales nos permitieron registrar los fenómenos y tomar las medidas correctoras pertinentes

## Recomendación

Dar a conocer estas experiencias a los demás especialistas, las cuales les serán de utilidad

## Bibliografía

- López Jimeno, C: 1994 "Manual de Perforación y Voladura". Editorial Entorno Gráfico. Madrid. España.
- Otaño Noguel, J. A: 1992 "Conferencias de Voladuras para Especialistas" I.M.C. Habana. Cuba.
- Rams Veranes, J.V: 2001. "Voladura en rampa en cantera de roca ornamental" 4<sup>to</sup> Congreso de Geología y Minería. Habana. Cuba

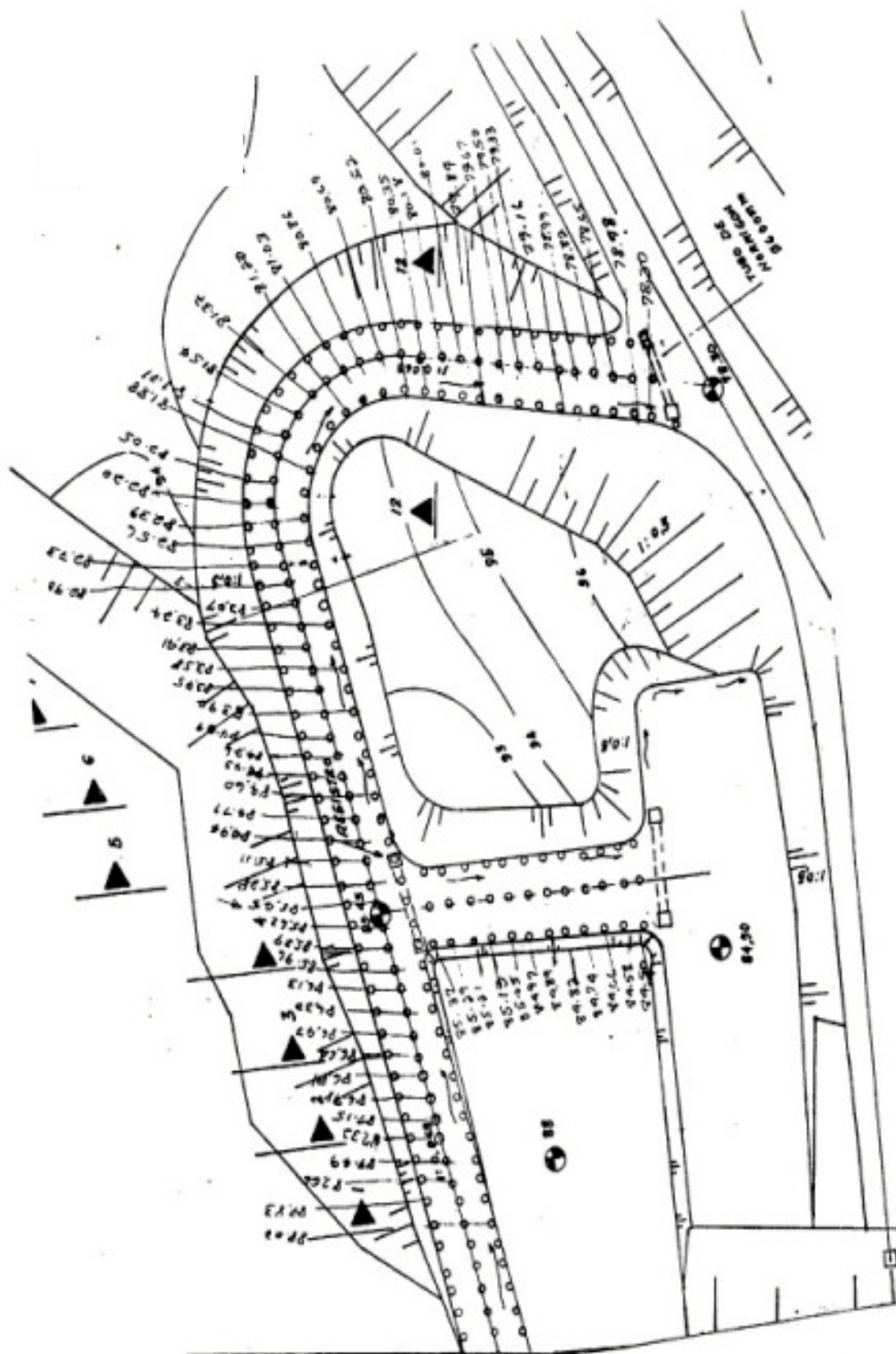


Fig. 1 Caminos

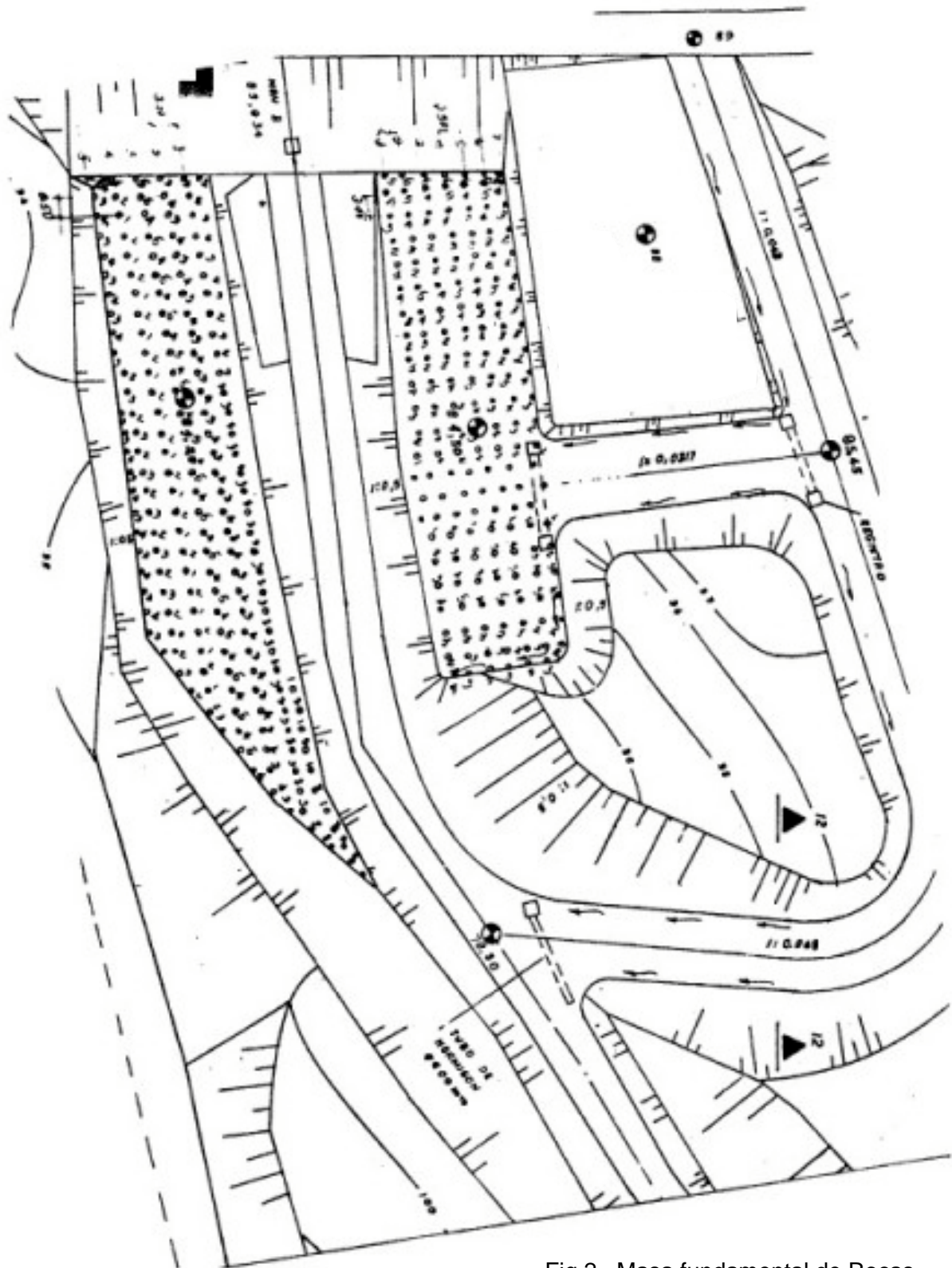
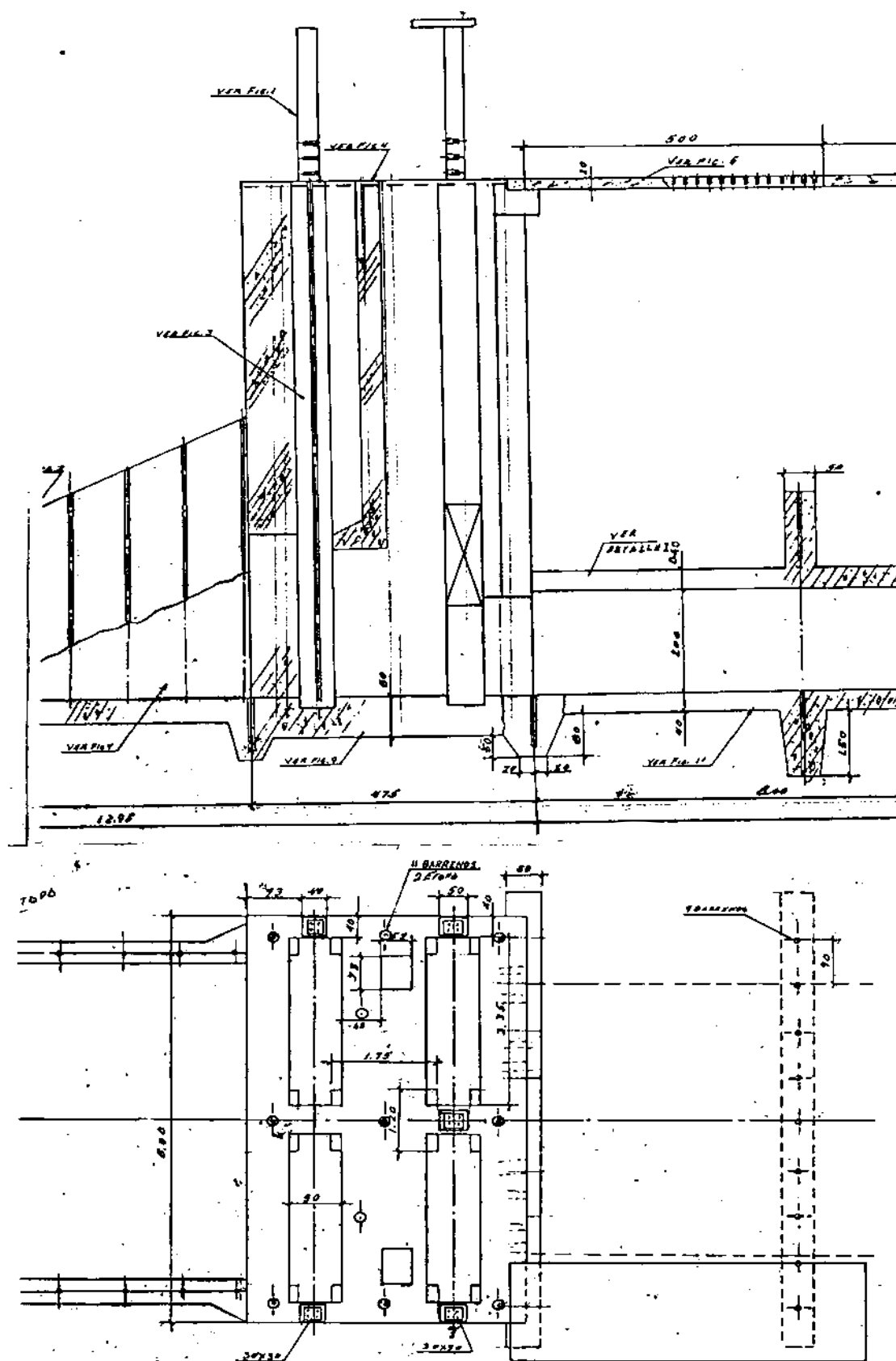


Fig 2. Masa fundamental de Rocas



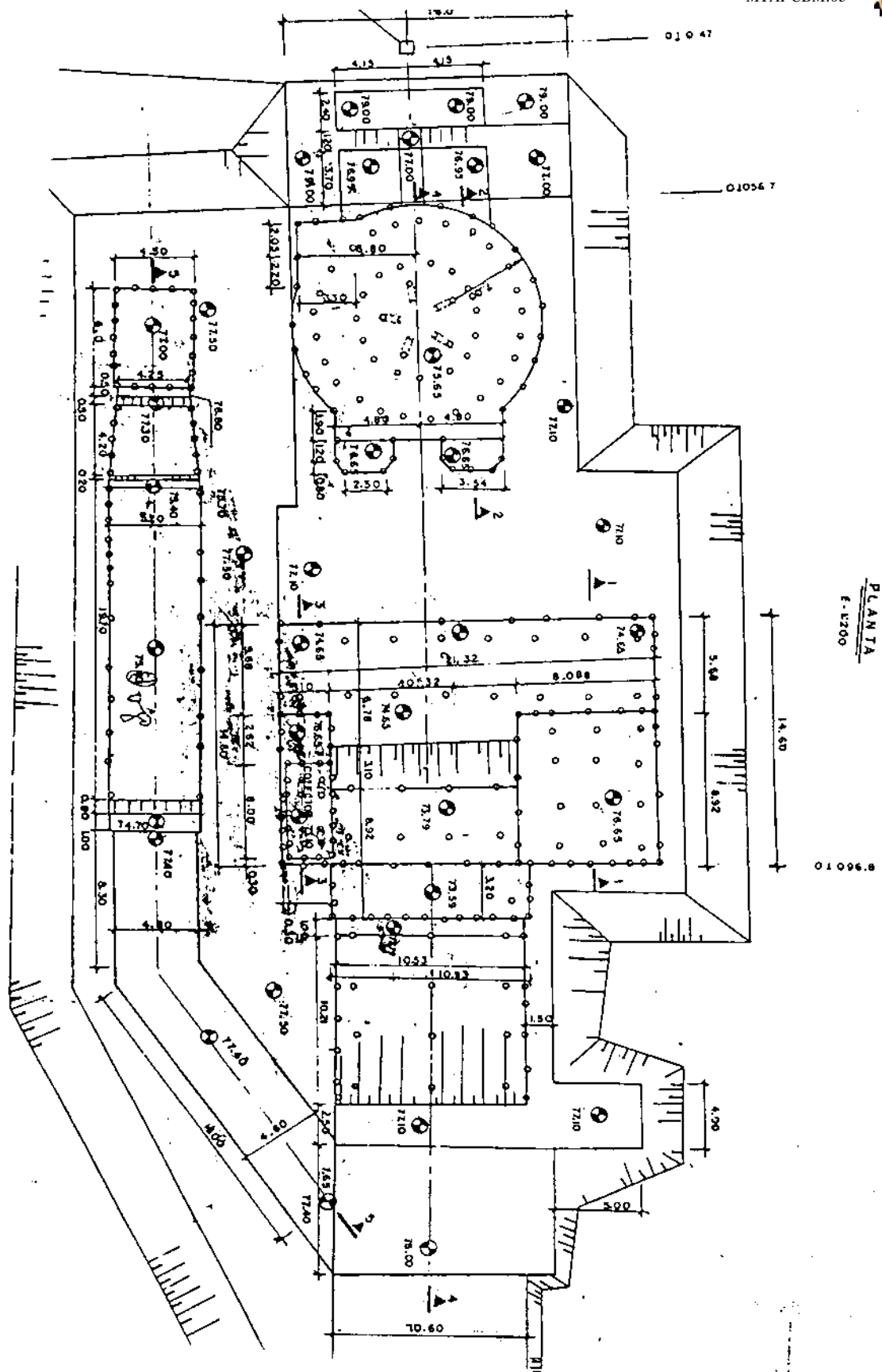


Fig. 4 Area técnica





## Event Report

Date/Time Tran at 18:34:43 June 3, 2002  
Trigger Source Geo: 5.00 mm/s  
Range Geo: 254 mm/s  
Record Time 2.125 sec (Auto=1Sec) at 4096 sps  
Job Number: 1

Serial Number BE6665 V 4.30-4.30 MiniMate Plus  
Battery Level 6.1 Volts  
Calibration July 16, 1999 by Instatel Inc.  
File Name H66593AW.XV0

### Notes

Punto de monitoreo Base de la cortina  
Obra PCHE Protesta de Baragu  
Situación Mangos de Baragu, Santiago de Cuba  
Operador Ladys Mariam Espinosa Prez

### Descripcion

Voladura de demolición de dos estructuras de hormigón armado una circular con d=5m y otra estructura de menor diámetro que forma parte del brocal de un antiguo pozo; se combinan Voladura de producción; vial de acceso a la PCHE. El total de barrenos a volar es 91, se utilizará TECTRON 100.

### Post Event Notes

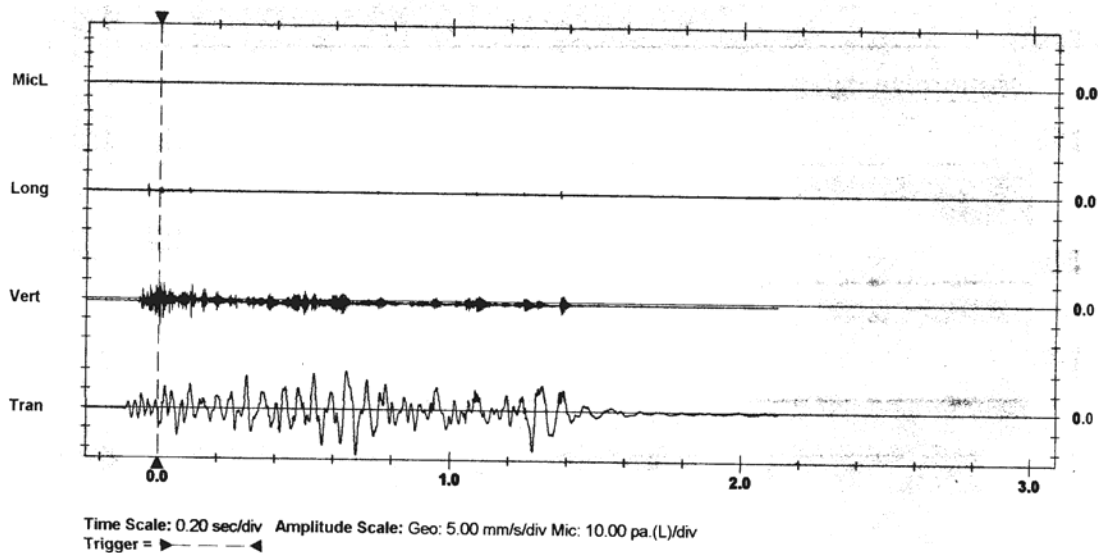
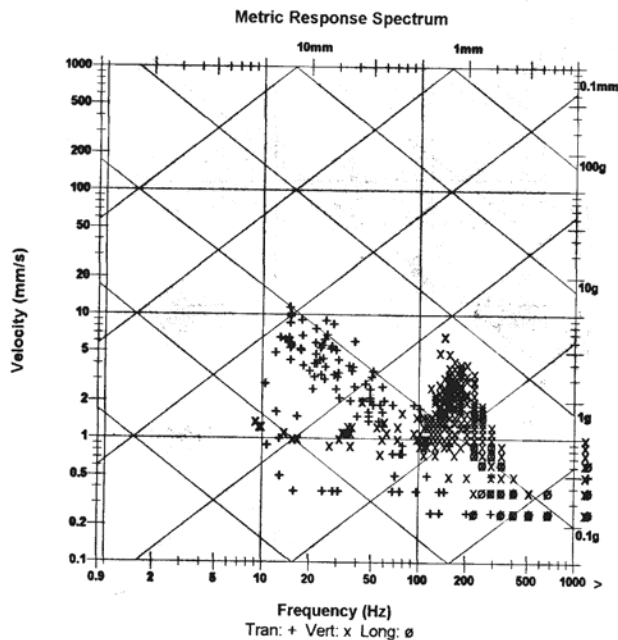
Voladura 1. Camino de acceso a la PCHE. Se utilizó una red de barrenación de 5x2.5, total de barrenos 91, profundidad de barrenos variable, se utilizó una Qi= 43,743 Kg, el pto de medición se ubicó en la base de la cortina d=45 m.

Microphone Linear Weighting  
PSPL <88 dB(L) at -0.239 sec  
ZC Freq N/A  
Channel Test Check (Freq = 0.0 Hz Amp = 0 mv)

	Tran	Vert	Long	
PPV	11.6	6.86	1.65	mm/s
ZC Freq	14.8	146	228	Hz
Time (Rel. to Trig)	0.678	0.003	-0.038	sec
Peak Acceleration	0.265	0.636	0.318	g
Peak Displacement	0.0979	0.0371	0.00112	mm
Sensorcheck	Passed	Check	Check	

Peak Vector Sum 11.6 mm/s at 0.678 sec

N/A: Not Applicable



Printed: August 14, 2002 [V 4.30 - 4.30]

Format Copyrighted 1996-2001



## PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE UN SORBENTE BASE PLATA PARA SU USO COMO BACTERICIDA.

***Lic. Esteban Alfonso Olmo, Lic. María de Fátima Bugallo Davis, Lic. Joelis Rodríguez Hernández, Lic. Ileana Cabrera Díaz, Tec. Belkis Villavicencio Rodríguez, Tec. Maritza Cortés Miranda***

Centro de Investigaciones para la Industria Minero- Metalúrgico Varona 12028, km 1.5, Boyeros. e-mail [cipimm@ip.minbas.cu](mailto:cipimm@ip.minbas.cu).

### RESUMEN

Se ha desarrollado un procedimiento novedoso para la impregnación de plata metálica usando zeolitas naturales y modificadas como soporte con vistas a su utilización como bactericida en el tratamiento de agua para su potabilización.

El empleo de sustancias reductoras como las sales de sulfato ferroso permite precipitar la plata metálica quedando casi toda retenida en los granos del sorbente inorgánico.

Se determinaron en experimentos realizados a nivel de laboratorio la cinética de adsorción de la plata así como la reducción de la plata adsorbida en la zeolita en condiciones estáticas.

El contenido de plata metálica en la zeolita depende de la variante utilizada en su obtención lográndose concentraciones de hasta 5.% en peso.

Las máximas concentraciones de plata y de hierro adsorbidas en la zeolita en las condiciones estudiadas en sistema estático se alcanzan a las ocho y seis horas respectivamente.

El efecto bactericida de los productos obtenidos fue comprobado satisfactoriamente en el tratamiento de aguas de pozo contaminada empleando para su evaluación el método de la determinación del número más probable (NMP) de coliformes totales.

### ABSTRACTS

A new type of adsorbent has been prepared by means of metallic silver impregnation on natural and modified zeolites used as inorganic support for using as sterilizer in water treatment.

Metallic silver precipitation on zeolites grain surfaces can be accomplished by using reducing salt as ferrous sulfate. Most of the metallic silver precipitated remain impregnated on the zeolites.

Adsorption and reduction kinetics were performed on laboratory scale in statical conditions experiments.

Metallic silver containing in prepared zeolites can reach 5 % and more, depending on the procedure variants used.

Highest adsorbed silver and iron concentrations on zeolites in statical system are obtained after 8 and 6 hours residence time respectively.

Evaluation of the germicide properties of the prepared adsorbent was successfully proved on contaminated deep-well water using NMP total coliformes method.

### Introducción

Es conocido el efecto bactericida de las zeolitas previamente intercambiadas con metales no ferrosos con propiedades oligodinámicas (1,2) los cuales son liberados lentamente de la red cristalina al medio.





El estado de oxidación de los metales intercambiados podría determinar la efectividad bactericida, siendo la forma iónica de los metales la responsable de este efecto. Recientemente se ha comprobado las propiedades bactericidas de Clinoptilolita natural conteniendo plata reducida térmicamente con una corriente de hidrógeno. (3)

La acumulación de iones  $\text{Ag}^+$  en el agua es mayor mientras mayor sea la superficie de contacto con el metal.

Para mantener al máximo esta superficie con el menor consumo del metal se precipita el mismo en capas finas en los granos de arena común y después se hace filtrar el agua contaminada a través de esta arena. De este modo se pueden crear filtros para la descontaminación del agua. Se estima que el nivel inferior de acción bactericida de la plata es de  $2 \cdot 10^{-11}$  g-ión/L. (4). Kim Dok Muk patentó el método de obtención de un adsorbente con plata, para su uso en esterilización, el cual consiste en la adsorción de iones plata (como nitrato de plata) sobre material poroso (carbón activado, zeolita y material filtrante), obteniendo finalmente un recubrimiento fino de  $\text{Ag}_2\text{O}$   $\text{AgO}$   $\text{Ag}_2\text{O}$ . (5)

El procedimiento novedoso desarrollado en este trabajo está basado en la preparación de materiales con propiedades de intercambio iónico de origen mineral constituido básicamente por clinoptilolita-heulandita y mordenita mediante la introducción de las mezclas reaccionantes de disoluciones acuosas de nitrato de plata y de sulfato ferroso o sulfato ferro-amónico produciéndose como resultado de esta interacción la reducción de iones plata ( $\text{Ag}^+$ ) a su forma metálica y la oxidación de los iones ( $\text{Fe}^{2+}$ ) a su forma máxima de oxidación ( $\text{Fe}^{3+}$ ).

Las zeolitas cargadas con plata son preferidas generalmente a los materiales tradicionales con contenido de plata, debido a su estructura uniforme, alta porosidad del soporte zeolítico y buena dispersión de la plata intercambiada por lo que ha sido investigada como germicida, bactericida y en componentes antisépticos, así como catalizadores en reacciones de oxidación. (6)

La razón por la cual la zeolita actúa como adsorbente es un desequilibrio de fuerzas en su superficie denominadas fuerzas de London siendo las más comunes de entre los 6 tipos de fuerzas, las de Van Der Waals y que consisten en atracciones intermoleculares que causan la condensación del adsorbato gaseoso o la precipitación de la disolución. (7)

Los iones de  $\text{Ag}^+$  son fácilmente reducidos por las sales de Fe.



## Materiales y Métodos.

Para la realización de los trabajos fueron utilizadas muestras de zeolitas de los yacimientos de Tasajeras y Castilla.

En la Tabla I se muestra la composición química y de fases de las muestras utilizadas:



**TABLA I.- COMPOSICIÓN QUÍMICA Y DE FASES.(8)**

Zeolita	SiO <sub>2</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	CaO* %	MgO* %	Na <sub>2</sub> O* %	K <sub>2</sub> O* %	MOR	CLI
Tasajeras	66.7	12.5	1.9	2.9	0.7	2.2	1.0	31	41
Castilla	64.1	14.0	1.7	4.1	1.6	0.8	1.3	35	27

\* (Elementos canjeables)  
(MOR) Mordenita  
(CLI) Clinoptilolita

Soluciones de contacto empleadas:

Solución reductora.- Se disolvía la cantidad de la sal calculada de  $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  o de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  en agua acidulada con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Solución oxidante.- La cantidad de plata en cada prueba se obtenía a partir de una solución preparada de  $\text{AgNO}_3$  0,5 M.

Las muestras de zeolitas fueron trituradas y molidas a diferentes tamaños de partículas.

Parte de las muestras se trataron con solución de cloruro de sodio (20 g/L) en columna, con relación líquido/sólido igual a 10 durante 1 hora con el fin de modificarlas a su forma sódica.(9) Después de tratadas con la solución salina, se procedía al lavado de las muestras con agua hasta eliminación del cloruro de sodio embebido en los granos de las zeolitas.

Se utilizaron soluciones de nitrato de plata en distintas concentraciones como fuente de suministro de los iones  $\text{Ag}^+$ . Como sustancias reductoras se emplearon soluciones de sulfato ferroso o sulfato ferroamónico en distintas concentraciones, preparadas a partir de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeSO}_4 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

La caracterización química en sólidos y soluciones de los distintos elementos utilizados en las pruebas se realizó por distintas vías: análisis volumétricos, gravimétricos, instrumental (Espectroscopia de absorción atómica (E.A.A.) y Espectroscopia de plasma inducido (I.C.P.).

En la caracterización física de las muestras se utilizó el método de análisis de difracción de Rayos X mediante el equipo Phillips PW-1710 del año 1987 operado a 30 Kv y 20 mA utilizando radiación  $\text{K}\alpha\text{Fe}$  filtrada con Mn en el rango angular de 6 - 60° (2θ) con un paso angular de 0.05° y 4 s de tiempo de conteo para la identificación y comprobación de la plata metálica impregnada en la zeolita y el método de Microscopía Electrónica con el empleo del equipo Microscopio Electrónico JEOL, JSM-5800LV Scanning Microscope.

También se examinaron las muestras impregnadas por métodos mineralógicos. La composición mineralógica de las muestras se determinó sobre la base del conteo de partículas bajo el microscopio binocular Hund Wetzlar y el cálculo de la proporción en peso de acuerdo a los pesos específicos de los diferentes minerales.



## METODOLOGÍA

### Procedimiento de impregnación

.El procedimiento de impregnación consta en sí de dos procesos: Proceso de adsorción y proceso de reducción.

Las pruebas, inicialmente, se realizaron en condiciones estáticas. Volúmenes de las muestras de zeolitas húmedas se ponían en contacto con volúmenes de las soluciones interactuantes en frascos de color ámbar procediéndose a la agitación de la mezcla durante el tiempo establecido en un agitador de bandeja.

Después de concluido este proceso de adsorción la solución de contacto residual era separada de la fase zeolita por decantación y lavada esta última con agua, seguidamente se añadía volúmenes determinados de la solución reaccionante produciéndose el proceso de reducción de la plata adsorbida.

Las muestras de zeolitas impregnadas con plata metálica después de separadas las soluciones residuales reaccionantes eran lavadas con agua y secadas a temperatura ambiente. Una pequeña parte de las muestras impregnadas, una vez secadas eran molidas a -0,074 mm (200 mesh) para su caracterización química y física.

Las soluciones residuales de contacto y reaccionantes eran sometidas a análisis químico de los elementos de interés.

En la ejecución de las pruebas de precipitación de la plata en las zeolitas, se tomaban volúmenes de zeolita húmeda en las distintas granulometrías: -3.0 +1.0 mm; -1.0 +0.25 mm; -0.5 +0.15 mm con factores de 1.28; 1.18 y 1.10 (volumen de zeolita, ml / Peso, g), los cuales eran contactados con las soluciones reductoras de sulfato ferroso y de nitrato de plata con relaciones Vs/Vz de 3.33 y 2.0 respectivamente

Las pruebas se realizaron en dos variantes:

- a) Por adsorción del agente reductor (iones  $\text{Fe}^{2+}$ ) en la zeolita y la adición posterior de la solución de plata ( $\text{AgNO}_3$ ).
- b) Por adsorción del agente oxidante (iones  $\text{Ag}^+$ ) en la zeolita y la adición posterior del agente reductor (iones  $\text{Fe}^{2+}$ )

El tiempo de contacto de las soluciones con la zeolita en todas las operaciones en ambas variantes era de 24 horas.

En todas las pruebas se unían los filtrados y lavados de las zeolitas en las operaciones de adsorción y reducción de ambas variantes para realizar los análisis de los elementos de interés. Inicialmente fueron realizadas pruebas con los dos tipos de zeolitas seleccionadas en su forma natural y modificada ( $\text{Na}^+$ ) y con distintos tamaños de granos con el fin de determinar influencia posible sobre la precipitación de la plata.

La presencia de plata reducida ( $\text{Ag}^0$ ) en la zeolita era comprobada por análisis de difracción de rayos X y por el método químico desarrollado durante este trabajo.



Las concentraciones de plata en los procesos de adsorción y reducción en las soluciones de contacto iniciales y residuales era determinada por análisis volumétrico y por métodos de análisis instrumental.

#### Cinética de adsorción de la plata y del hierro en muestras de zeolitas del yac. Tasajeras.

En la realización de las pruebas se utilizaron muestras de zeolita en forma sódica y con tamaño de grano de  $-1.0 + 0.25$  mm.

Las concentraciones de plata y de hierro en las soluciones de contacto eran de 21.0 y 14.0 g/L respectivamente.

#### Cinética de Reducción de los Iones Ag adsorbidos en la Zeolita.

Para el estudio de la cinética de reducción se empleó solución de sulfato ferroso (14.4 g/l del ión ferroso)

Se tomaron porciones de 20 ml de la zeolita cargada con Ag, las cuales se pusieron en contacto con 70 ml de la solución preparada de hierro agitándose en un agitador de bandejas y tomándose a distintos tiempos (5, 10, 30 y 60 min) muestras para determinar la cantidad de plata reducida.

Pasado el tiempo de contacto señalado para cada muestra, se decantó la solución y el sólido se lavó con agua destilada, determinándose los contenidos de plata en las soluciones y en los sólidos por los métodos químicos y de difracción de Rayos X

#### Evaluación de las propiedades bactericidas de algunos de los productos obtenidos.

Con fines de evaluar el efecto bactericida de algunos de los productos elaborados se organizaron pruebas en columnas para el tratamiento del agua del pozo que abastece al CIPIMM con contenidos de coliformes total mayor de 1100 NMP/100ml., procediéndose a pasar 5000 volúmenes de agua por volumen de zeolita promedio, analizándose al final de cada experimento el contenido total de coliformes,(10)

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

De los resultados obtenidos en la precipitación de la plata en zeolita por la variante (a) (Tabla II) se demuestra que en las condiciones dadas la reducción de la plata está relacionada directamente con la capacidad de adsorción de los iones ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ) en las zeolitas ensayadas siendo de un promedio de 0,67 % y 0,60 % para las muestras de Tasajeras y Castilla respectivamente.

Por otra parte se comprueba la presencia de plata metálica en casi todas las pruebas realizadas según análisis de difracción de Rayos X.

Es de notar que en la superficie de los granos de las muestras impregnadas, el recubrimiento de partículas brillantes de plata metálica por lo general es más intenso a medida que aumenta la relación del hierro adsorbido con la plata añadida.

En la variante b en principio se produce el mismo fenómeno de reducción de la plata, demostrado por la oxidación del hierro bivalente a su forma trivalente por la plata adsorbida inicialmente y perceptible a simple vista por la coloración rojiza de la solución final de contacto.



Se comprueba la gran afinidad de intercambio de los iones  $\text{Ag}^+$  (5) por su carácter polarizante en las zeolitas en comparación con otros cationes monovalentes, esto se comprueba en los experimentos realizados donde se logra obtener concentraciones altas de plata.

Esto nos sugiere que solamente los iones plata alojados en los sitios accesibles por los iones ferrosos serán reducidos a su forma metálica ( $\text{Ag}^0$ ).

En la tabla III se muestran los resultados obtenidos por la variante (b)

**TABLA III.- PRUEBAS DE PRECIPITACIÓN DE LA PLATA EN ZEOLITAS (variante b)**

Exp.	Tipo	Forma	Granul. (mm)	(g) $\text{Fe}^{2+}$ añad.	(g) $\text{Fe}^{2+}$ adsorb.	(g) Ag añad.	g) Ag adsorbida	Zeolita		Fe/Ag
								Fe %	Ag %	
1	T	$\text{Na}^+$	-1.0 +0.25	8.1	0.60	8.1	6.8	2.02	10.6	1.19
2	T	$\text{Na}^+$ (1)	-1.0 +0.25	2.1	0.60	0.8	0.78	1.95	0.70	2.69
3	T	$\text{Na}^+$	-3.0 +1.0	1.4	0.55	2.7	2.6	2.12	4.33	0.53
4	C	$\text{Na}^+$	-1.0 +0.25	4.7	0.55	4.05	3.7	1.98	4.53	1.27
5	C	<b>N</b>	-1.0 +0.25	5.2 (2)	0.65	5.4	4.7	2.08	7.00	1.10

(1) 100 ml Zeolita

(2) Usando  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

En general estas pruebas demostraron que el proceso de precipitación en esta variante (b) estudiada depende en lo fundamental de la capacidad de adsorción de los iones ferrosos en las condiciones dadas, independientemente del tipo de zeolita, su forma y tamaño de grano empleado.

Según los resultados obtenidos de la cinética de adsorción de plata y hierro (Fig. 1 y 2) se observa que a los 8.3 horas y 6.7 horas se alcanzan los mayores índices de adsorción de plata y hierro respectivamente en las condiciones dadas.

En la cinética de reducción de los iones plata adsorbidos en la zeolita se observa (Fig 3) que el proceso de reducción es bastante rápido pues a los 5 minutos de contacto ya se observa la presencia de plata reducida según los difractogramas existiendo una correspondencia entre el aumento en la magnitud de los picos y el aumento del tiempo de reducción.

Estos resultados fueron corroborados por análisis químico (Fig 4) donde se observa también que en la medida que aumenta este tiempo, se incrementa la reducción de la plata llegando a alcanzar hasta un 73 %.

Todo parece indicar según los resultados obtenidos que no se alcanzan mayores índices de reducción por la dificultad de los iones reductores ( $\text{Fe}^{2+}$ ) de alcanzar los sitios más profundos ocupados por los iones plata.



Los resultados obtenidos en la evaluación de los adsorbentes elaborados en el tratamiento de las aguas de pozo contaminada fueron satisfactorios lográndose en todos los casos disminuir el índice de coliformes totales a menor de 2 NMP/100 ml.

## CONCLUSIONES

- 1.- Se ha comprobado la posibilidad de reducir los iones de plata ( $\text{Ag}^+$ ) a plata metálica  $\text{Ag}^0$  en presencia de zeolitas de los yacimientos de Tasajeras y Castilla quedando impregnada la mayor parte en los granos del mineral.
- 2.- Es posible realizar el proceso de reducción de la plata en dos variantes donde los iones ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ) utilizados como reductores determinan las características físico- químicas de los productos obtenidos.
- 3.- Las máximas concentraciones de plata y de hierro adsorbidos en la zeolita Tasajeras en las condiciones estudiadas en sistema estático se alcanzan a las 8.3 y 6.6 horas de contacto respectivamente.
- 4.- La reducción de la plata adsorbida en la zeolita se caracteriza por un proceso rápido, al aumentar el tiempo de contacto con el agente reductor, no se logra un 100 % de reducción presumiblemente debido, entre otros factores, a la dificultad de los iones reductores ( $\text{Fe}^{2+}$ ) de alcanzar los sitios más profundos ocupados por los iones plata.
- 5.- Se comprobó las propiedades bactericidas de los productos obtenidos por las distintas variantes en las condiciones en que se desarrollaron las pruebas.

## REFERENCIAS

1. Fujiko, M.; T. Yukio, Y. Tatsuo y otros. 1995 Med., Akita. Univ, Japan, Vol 2, No 4, 46 - .
2. Giannetto, G.; A. Montes, G. Rodríguez-Fuentes, 2000, Zeolitas, Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales, Editorial Innovación Tecnológica UCV, Caracas, Venezuela.
3. Concepción-Rosabal B.; A.I.Pérez; N.Bogdanchikova,; V.Petranovskii; G.Rodríguez-Fuentes; M. Avalos-Borja. 2000 Caracterización físico-química y estudios microbiológicos de Ag-Clinoptilolita natural XIII Seminario Científico del CNIC Resúmenes
4. Nekrasov V.B. 1962, Curso de Química General; Moscú, pag. 702.
5. Kim Dok Muk, 1989 No de patente KR8902100
6. Czarán E.; J. Papp.; A. Meszaros- Kis. 1989 Acta Chimica Hungarica 126 (5) p.p. 673 - 683
7. Roque-Malherbe R. 1988, Física Química de las Zeolitas. MES Cuba.
8. González J.A.; G. Llabre; N. Travieso. 1991 Características físico-mecánicas y esferas de aplicación de zeolitas naturales cubanas. Zeolite's 91 Conference Habana Cuba.
9. Polyak K., J. Hlavay; J. Maixner 1995 Surface properties of  $\text{MnO}_2$  adsorbent prepared from clinoptilolite-rich tuff from Tokaj, Hungary . Natural Zeolites'93
10. NC 93-01-128 1988 "Determinación del NMP de coliformes totales",



**TABLA II- PRUEBAS DE PRECIPITACIÓN DE LA PLATA EN ZEOLITAS. (Variante a)**

Exp.	Tipo	Forma	Granulom. (mm)	(g) Fe <sup>2+</sup> añadido	(g) Fe <sup>2+</sup> adsorbido	(g) Ag añadida	g) Ag reaccion	Zeolita		Fe/Ag	Recubrimiento de los granos (%)
								Fe %	Ag %		
1	T	N	-1.0 +0.25	2.1	0.40	2.7	2.6	1.95	3.40	0.15	
2	T	N	-1.0 +0.25	6.3	0.42	2.7	2.6	2.00	3.40	0.16	
3	T	<b>N</b>	-0.5 +0.15	2.8	0.46	2.7	2.6	2.02	3.25	0.18	5.0 (pobre)
4	T	Na <sup>+</sup>	-1.0 +0.25	2.8	0.47	2.7	2.6	2.07	3.40	0.22	
5	T	Na <sup>+</sup>	-1.0 +0.25	2.1	0.40	1.6	1.5	1.98	2.10	0.26	
6	T	Na <sup>+</sup> (1)	-1.0 +0.25	1.4	0.50	1.2	1.05	1.95	1.05	0.50	53.0 (intenso)
7	T	Na <sup>+</sup>	-3.0 +1.0	2.1	0.40	1.35	1.10	1.90	1.56	0.36	47.0 (intenso)
8	T	Na <sup>+</sup> (1)	-1.0 +0.25	1.4	0.44	0.80	0.70	1.85	0.77	0.63	58.0 (intenso)
9	C	Na <sup>+</sup>	-1.0 +0.25	5.6	0.38	2.7	2.5	1.79	3.32	0.15	
10	C	N	-1.0 +0.25	2.1	0.38	1.35	1.30	1.79	1.83	0.27	
11	C	Na <sup>+</sup> (1)	-3.0 +1.0	2.1	0.43	1.35	1.13	1.80	1.60	0.38	52.0 (intenso)
12	T	N	-0.5 +0.15	5.6	0.40	4.01	3.30	1.97	4.04	0.12	
13	T	N	-0.5 +0.15	5.6	0.47	8.1	5.7	2.07	7.90	0.08	
14	T	N	-0.5 +0.15	5.6	0.42	4.05	3.87	2.00	5.00	0.1	

**(1)** 100 ml de muestra



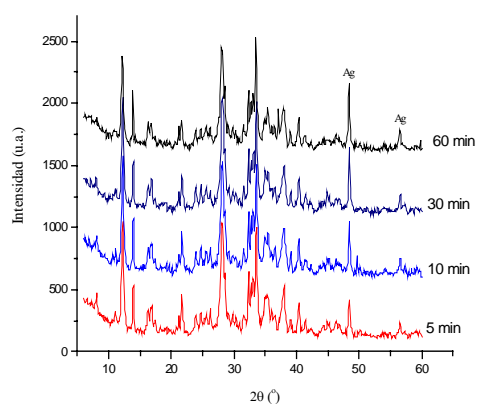
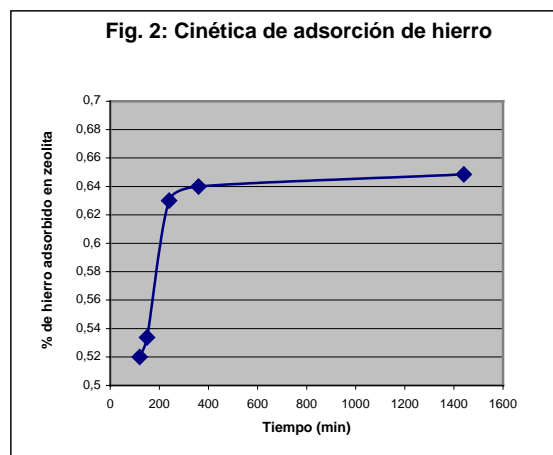
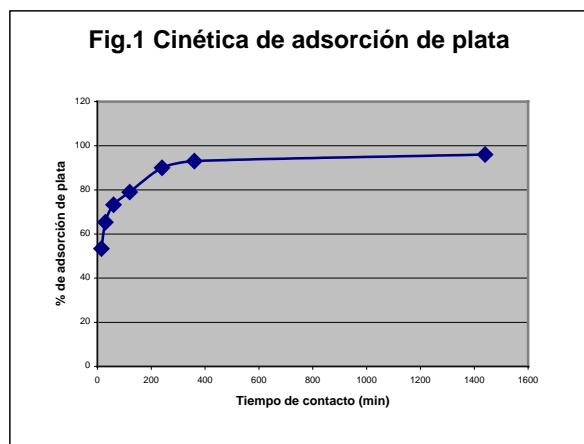
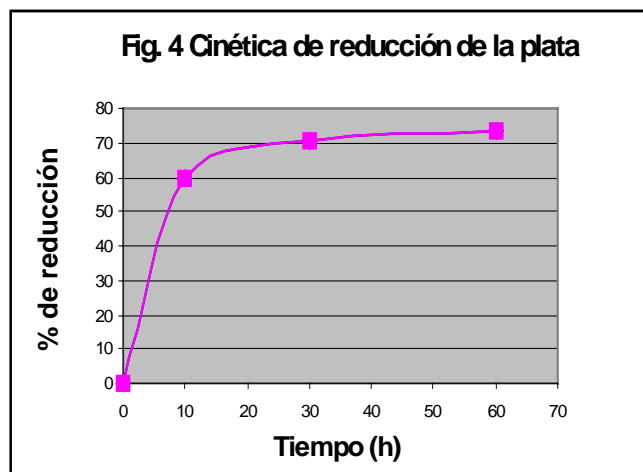


FIG.3: DIFRACTOGRAMAS DE LA REDUCCIÓN DE PLATA





## REGULARIDADES DE DISTRIBUCION Y COMPOSICION SUSTANCIAL DE LAS FOSFORITAS DEL YACIMIENTO “TRINIDAD DE GUEDES”.

***José Antonio Alonso<sup>(1)</sup>, Silio López Guerra<sup>(2)</sup>, Georgina Agüero Gutiérrez<sup>(3)</sup>, Joelis Rodríguez Hernández<sup>(1)</sup>, Ileana Cabrera Díaz<sup>(1)</sup>, Jorge Gómez Pascual<sup>(2)</sup>.***

(1) Centro de Investigaciones para la Industria Minero- Metalúrgica (CIPIMM), Carretera de Varona, Km 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub>, # 12028, Capdevila, Boyeros, Ciudad de La Habana, Cuba, C.P 11800; e-mail cipimm @ ip. minbas. cu

(2) Centro de Investigaciones del Petróleo (CEINPET), Washington esquina a Churrucá, Cerro, Ciudad de la Habana, C.P 12000, Cuba; e-mail jgómez @ ceinpet. inf. cu

(3) Universidad de La Habana, Facultad de Química, Calle Zapata e/ G y Ronda, Vedado, Plaza de la Revolución, Cuba, e-mail yuyi @ fq. oc. uh. cu

### RESUMEN

La caracterización químico-mineralógica de las fosforitas del yacimiento “Trinidad de Guedes” se realiza con el empleo de un complejo de métodos analíticos y técnicas instrumentales que se complementan y conllevan a resultados similares.

El mineral de fósforo fundamental portador del componente útil ( $P_2O_5$ ) que se detecta en el yacimiento, es del tipo carbonato-fluorapatito (CFA) o francolita, el cual presenta un alto grado de isomorfismo aniónico por sustitución de iones  $PO_4^{3-}$  /  $CO_3^{2-}$ : 5,61 y 4,60 % de  $CO_2$  para los tipos litotecnológicos carbonatados y arcillosos correspondientemente, hecho que influye de forma favorable en la reactividad química del mineral.

Las regularidades de distribución de los minerales en los diferentes tipos de rocas, registran variaciones en los contenidos de: calcita, arcillas, goethita, glauconita y fosfatos: carbonato-fluorapatito (única fase portadora de flúor en el depósito) y crandalita (fosfato complejo de calcio y aluminio) lo que determina el tipo de tecnología de beneficio que debe aplicarse en cada caso para obtener concentrados de  $P_2O_5$ .

Como aspecto novedoso se propone los procesos físico-químicos de formación de las fosforitas mediante reacciones de conversión descritas por otros autores que se adaptan al yacimiento objeto de estudio y se puntualiza además el origen biológico del apatito marino.

### ABSTRACT

Chemical and mineralogical characterization from the “Trinidad de Guedes” phosphorites deposit was carried out using combined analytical methods and instrumental techniques, which shows similar and complementary results.

The principal phosphorus mineral detected in all rocks of the ore, correspond to carbonate- fluorapatite (CFA) or francolite, and it present a high grade of anionic isomorphism substitution of  $PO_4^{3-}$  /  $CO_3^{2-}$  ions: 5,61 and 4,60 % structural  $CO_2$  for carbonated and clayey lithotechnological types respectively, a fact that has a significant incidence in the mineral reactivity.

The distribution regularities of the different minerals in all type rocks, shows some variations in the mineral contents of calcite, clays, goethite, glauconite and phosphates: CFA (major and only phase of fluor mineralization), crandalite (a complex phosphate of calcium and aluminium) and hence it determine the technology that may be applied in each case for to obtain  $P_2O_5$  concentrate rocks.

It was proposed as a new distinctive respect the physical and chemical processes from the phosphorites formation, considering some conversion reactions that have been described by other authors, which were adapted at the studied deposit. Also, it was suggested the biological genesis of the marine apatite.



## Introducción

En nuestro país y como resultado del Pronóstico para fosforitas a escala 1: 500 000 realizado entre los años 1986 - 1990 en el Instituto de Geología y Paleontología del MINBAS, se descubre el yacimiento "Trinidad de Guedes" cerca del municipio Unión de Reyes en la provincia de Matanzas por geólogos de la Empresa Geominera del Centro (Mederos *et al.*, 1990). Su hallazgo determinó por su calidad y volúmenes de reservas, la fuente de materia prima de mayores perspectivas para el desarrollo de la industria de fertilizantes nacionales, al disminuir los costos de producción de los productos obtenidos y facilitar el ahorro de divisas por concepto de sustitución de importaciones de concentrados de roca en el mercado mundial. Dada la importancia y actualidad del trabajo se plantean los siguientes objetivos:

- Análisis químico, mineralógico, petrográfico y caracterización de las fases presentes en los diferentes tipos de rocas del yacimiento de fosforitas "Trinidad de Guedes" para determinar: (a) regularidades de distribución y mecanismos de formación de los minerales en el depósito como una forma de contribuir al conocimiento geológico del yacimiento; (b) crear la base necesaria para la aplicación conveniente de tecnologías de beneficio.

## Materiales y métodos.

Las muestras objeto de estudio corresponden a la toma de 4 muestras tecnológicas representativas de los bloques productivos de reservas que conforman el depósito. Por otra parte, se escogieron muestras de un pozo criollo del tipo litotecnológico arcilloso, con el objeto de analizar la distribución del componente útil ( $P_2O_5$ ) y sus variaciones mineralógicas a medida que aumenta la profundidad de la capa productiva (Aleman *et al.*, 1990).

Los difractogramas se realizan en un equipo Philips PW -1710; goniómetro vertical, sistema de focalización Bragg -Brentano; radiación  $K\alpha$  del Fe; filtros: Mn; diferencia de potencial aplicada 30 kV; corriente anódica: 20 mA. La calibración del equipo se chequea con patrón externo: silicio; registro angular:  $6-60^\circ$  ( $2\theta$ ).

Todos los registros logrados con radiación de Fe se hacen según variante intermitente (punto a punto); paso angular: 0,05; tiempo de medición en cada posición: 3 segundos respectivamente. El análisis cualitativo de fases se hizo con la utilización de la base de datos PCPDF WIN; versión 1.30, JCPDS-ICDD / 2000, compatible con Windows 98 para Office 2000.

Los termogramas ATD, TG y TGD se determinan en un Derivatógrafo MOM 1500-Q. Se emplean crisoles de cerámica tamaño mediano;  $\alpha-Al_2O_3$  calcinada como material de referencia; atmósfera del horno: aire sin turbulencia; termopares Pt / Pt (Rh-10 %); sistema de registro: X:Y; sensibilidad de los canales: ATD: 250  $\mu V$ ; TG: 500  $\mu V$ ; DTG: 1mV; tiempo de medición: 100 minutos; velocidad del papel: 2,5 mm / min; peso de muestra: entre 450-600 mg; velocidad de calentamiento:  $10^\circ C$  / min.

El análisis termogravimétrico (TG) cuantitativo se realiza mediante la construcción de una curva de calibración con la previa preparación de diferentes diluciones del CFA monomineral en la matriz de cuarzo en contenidos de: 6,25; 12,5; 25; 50 y 75 por ciento en peso del mineral de fósforo, con la utilización de un diseño en cascada.

Los análisis químicos se realizan en un Microscopio Electrónico de Barrido Philips con EDAX. Los parámetros de operación utilizados son: voltaje 25Kv; detector standard; resolución: 146,34;



tiempos de exposición al haz de electrones: entre 21 y 115 seg; ángulo de elevación del detector: 27,73°; constante de tiempo: 40 seg; sin inclinación del haz de electrones.

El análisis mineralógico se hizo con un microscopio binocular MBS-1. Los aumentos que se emplean en el sistema óptico son: lentes oculares ( 8X; 12,5X ); lente objetivo (2X). Para la separación del CFA mediante líquidos densos se utiliza bromoformo grado reactivo (PA).

Las observaciones de las secciones delgadas petrográficas se llevan a cabo en un microscopio polarizador de la firma Nikon. Los aumentos que se utilizan en los lentes objetivos son: 5; 10 y 20X.

## Resultados y discusión.

**Mineralogía.** Los resultados del análisis mineralógico de las muestras litotecnológicas MT-1 y MT-2 corroboran que las mismas son esencialmente calcáreas (con calcita como mineral fundamental). El cemento carbonatado está débilmente fosfatizado y ocupa la mayor parte de la roca, donde se encuentran incluidos los granos de fosfato (CFA) y otros minerales presentes como impurezas.

La muestra tecnológica MT-4 es una fosforita granular calcárea (tipo intermedio II y III) en la cual el cemento está muy fosfatizado. La roca es blanda, de color amarillento y con manchas de óxidos de hierro.

Por su parte, la muestra MT-3 es una fosforita granular arcillosa de color pardo, deleznable, con gran cantidad de granos de fosfato y muy poco carbonato. El cemento es de tipo arcilloso muy intemperizado.

Los resultados del análisis mineralógico semicuantitativo (Tabla I) demuestran los contenidos elevados de calcita, bajos de CFA (excepto en la muestra 4) y la poca cantidad de otras impurezas minerales (cuarzo y otros) en los tipos tecnológicos calcáreos y granulares calcáreos III y IV (muestras MT-1 y 2), así como el por ciento mayor de CFA en la muestra MT-3 y contenidos discretos de arcillas (fosforita granular arcillosa tipo II).

**Tabla I. Resultados del análisis mineralógico semicuantitativo de las cuatro muestras litotecnológicas del yacimiento "Trinidad de Guedes".**

Mineral	% en peso del mineral			
	MT-1	MT-2	MT-3	MT-4
<b>CFA</b>	14	23	60	39
<b>Crandalita</b>	-	-	3	2
<b>Calcita</b>	76	67	3	34
<b>Cuarzo</b>	3	3	7	5
<b>Glauconita.</b>	4	4	6	6
<b>Arcillas</b>	1	1	15	10
<b>Oxidos de hierro</b>	2	2	6	4

Del análisis de la tabla anterior podemos plantear que las tecnologías que deben aplicarse a los tipos carbonatados (tipo III) son la calcinación y flotación respectivamente, mientras que para el caso de las fosforitas granulares arcillosas (tipo II) Seijo *et al.* (1990) desarrollaron el método por desintegración- lavado-clasificación que logra incrementar el contenido de  $P_2O_5$  desde 19,66 hasta 28,47%, se disminuye el de  $(Al_2O_3 + Fe_2O_3)$  en un 46% y el de  $SiO_2$  de 17,6 a



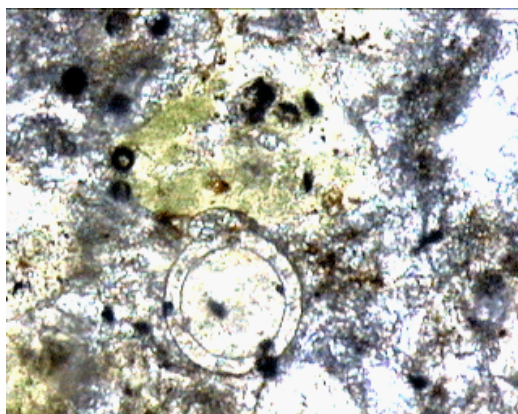
10,3% lo que permitió la proyección de una planta industrial de capacidad máxima nominal de 50 MT al año de concentrados para la Empresa de fertilizantes Rayonitro en Matanzas.

**Petrografía.** Mediante el análisis petrográfico se pudo constatar por su parte que las muestras (MT-1, 2 y 4) son según la clasificación de Prévôt (1990): fosforitas calcíticas (figura 1), constituidas por un 50 -75 por ciento de calcita biorganógena mezclada con numerosos restos de organismos (foraminíferos, conchas de moluscos bivalvos, gasterópodos, espinas de erizos, espículas de esponjas, oscículos de crinoideos, algas micritizadas, etc), fragmentos de calizas más viejas recrystalizadas con bordes a veces refundidas en la matriz, escasos fragmentos de rocas arcillosas, esquistosas, granos de cuarzo detrítico que aparecen de forma subangulosa, lo que indica un transporte largo y buena selección. El CFA se presenta en varios tipos de agregados:

- Cristales de forma redondeada y sub-redondeada con cubierta protectora y bordes bien definidos
- Microfósiles fosfatizados de forma irregular sin cubierta protectora asociados a foraminíferos y pequeños moluscos, dientes de peces y restos orgánicos.

La textura de la roca es detrítico-arenácea (sacaroidal) con cemento carbonático formado por calcita algo recrystalizada en la cual se observan granos de CFA entrecrecidos en el cemento y cuyo contenido de  $P_2O_5$  aumenta desde la muestra MT-1 a la MT-4, a la vez que se encuentran granos libres.

La muestra MT-3 es una fosforita granular arcillosa de color pardo, deleznable con gran cantidad de granos de fosfato y muy poco carbonato. La roca se compone por más de un 50% de restos de organismos fósiles fosfatizados. Se observa una mayor cantidad de minerales de hierro. La textura de la roca es arcillosa.



**Figura 1.-** Abundantes fósiles (F) sustituidos por CFA de forma redondeada con cubierta protectora; fragmento de roca sustituido por glauconita (color verde G), aumento 100X, Nícoles //. (Mtra MT-2).

**Difracción de Rayos-x.** El resultado del análisis de fases que se realiza mediante el método de polvo difractométrico en las 6 muestras pertenecientes al Pozo Criollo-3, arrojó que los minerales presentes en la muestra superficial 557 son: CFA, arcilla metahalosita, goethita, crandalita, cuarzo, montmorillonita, hematita y glauconita (figura 2).

En la muestra que aparece a la profundidad media del pozo (559) se identifican: CFA, montmorillonita en poca proporción (figura 3). Hacia la profundidad del pozo (mtra 562) se



detectan las siguientes fases: abundante arcilla montmorillonítica, CFA, muy poca metahaloisita, goethita y glauconita (fig 4).

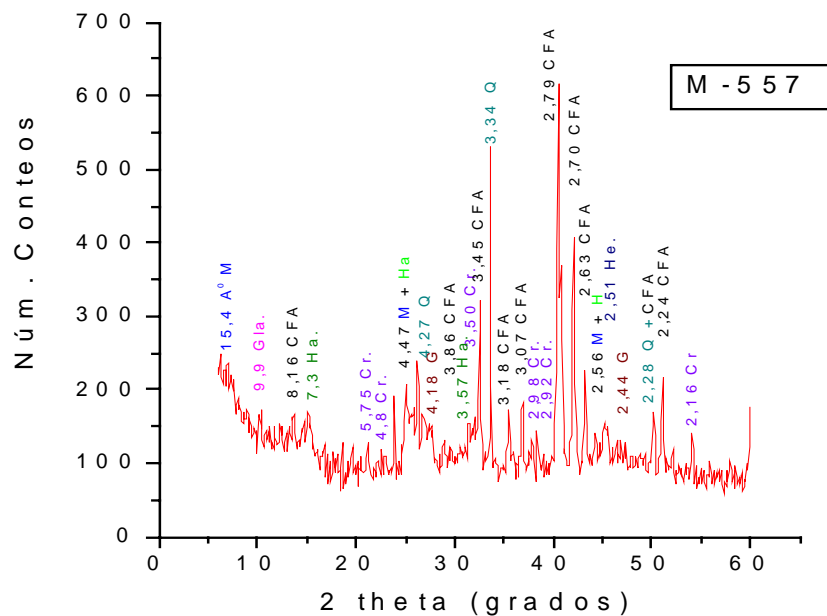


Figura 2. Difractograma de la muestra de superficie 557 (PC-3).

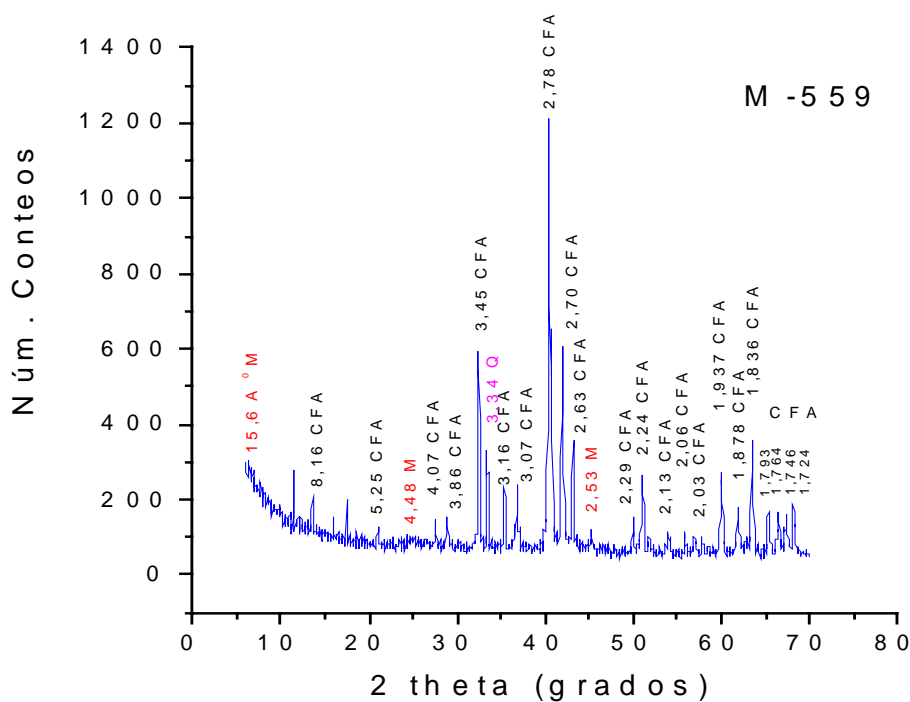


Figura 3. Difractograma de la muestra 559 (zona media, profundidad: 2.40-3.30 metros) PC-3.



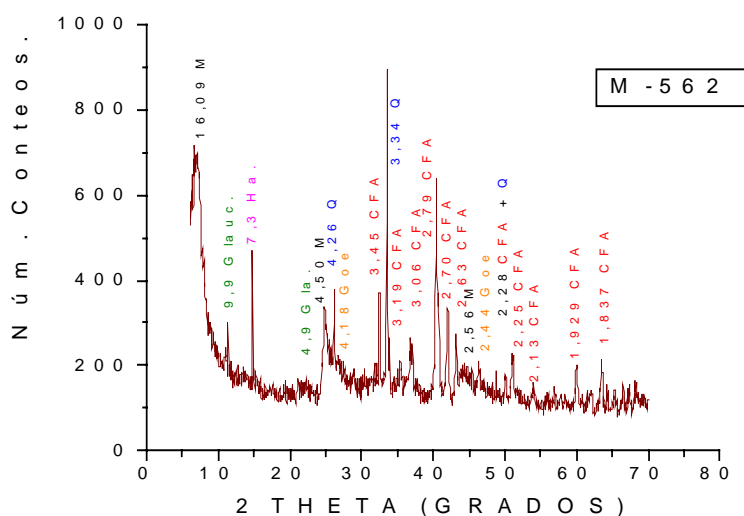


Figura 4. Difractograma de la muestra 562 (final del pozo, profundidad: 5,70-6,30 metros) PC-3.  
**Simbología:** M- Arcilla montmorillonítica; Ha- Arcilla caolinítica (Haloisita); Cr- Crandalita; Q- Cuarzo; G- Goethita; He- Hematita; Gla. Glauconita

**Análisis Térmico.** A la muestra de CFA obtenida a partir de los tipos tecnológicos MT-1, 2 y 4, conjuntamente con las 6 de fosforitas arcillosas y granulares arcillosas del PC-3 (85% CFA, AQ), se le obtuvieron termogramas ATD, DTG y TG con el objeto de evaluar el contenido dióxido de carbono que se asocia estructuralmente a la fase pura del mineral y que resultó ser de 5,61 por ciento de  $\text{CO}_2$  para los tipos calcáreos y 4,60 por ciento CFA en las muestras arcillosas.

Con respecto a las seis muestras que identifican el Pozo Criollo-3 se pudo constatar las mismas regularidades de distribución mineralógica mediante la evaluación cuantitativa por Análisis Termogravimétrico y que se reporta en la Tabla II desde la superficie del corte geológico hacia la profundidad de este.

Tabla II. Resultados del análisis T.G cuantitativo de las 6 muestras geológicas del Pozo Criollo N° 3 del yacimiento "Trinidad de Guedes" (PC - 3).

Mineral (%)	M-557	M-558	M-559	M-560	M-561	M-562
<b>CFA</b>	40	77	88	83	24	22
<b>Crandalita</b>	5	-	-	-	-	-
<b>Calcita</b>	-	-	-	-	2	1
<b>Goethita</b>	22	12	-	-	6	5
<b>Haloisita</b>	20	10	-	-	8	7
<b>Montmorillonita</b>	9	5	8	10	38	44

**Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) con EDAX.** Los análisis químicos que se realizan por MEB con EDAX (Tabla III) en la muestra MT-3 demuestran que se está en presencia de una fosforita granular arcillosa (FGA) tipo tecnológico II, dado en las relaciones  $\text{R}_2\text{O}_3 / \text{P}_2\text{O}_5 = 0.90$ ,  $\text{CaO} / \text{P}_2\text{O}_5 = 1.33$ . Se destaca en dicha muestra el bajo contenido de  $\text{K}_2\text{O}$  que se asocia





al mineral glauconítico. El resultado del microanálisis de la muestra MT-4 es típico de un cristal de cuarzo detrítico entremezclado con arcilla y CFA.

Los valores más elevados de los componentes principales formadores de aluminosilicatos:  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  así como de las relación  $\text{R}_2\text{O}_3 / \text{P}_2\text{O}_5 = 2,95$  y  $3,43$  que se calculan para las muestras 557 y 562 del PC-3, son característicos de minerales arcillosos que se detectan en las muestras interasociados con cristales de CFA de tamaño de partícula pequeño, dado en los valores significativos de  $\text{P}_2\text{O}_5$  que se obtienen en ambas muestras.

Por su parte, el resultado de la muestra 559 (profundidad media) que arroja una partícula de óxido de hierro III, se vinculan a los minerales goethita y/o hematita y se encuentra entrecrecido también con cristales de CFA y arcillas de tamaño de partícula muy pequeño.

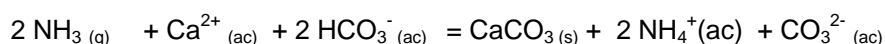
A todas las fracciones monominerales que se le realizaron MEB- EDAX se verifica sin dudas el grado de interasociación del CFA con los minerales arcillosos, glauconita, óxidos de hierro y cuarzo, dado en los contenidos de  $\text{P}_2\text{O}_5$  que se detectan en cada una de ellas y nos conduce a un resultado importante desde el punto de vista tecnológico: En caso de utilizarse algún método de beneficio (lavado- clasificación, flotación o calcinación) con el objetivo de obtener mayores leyes de  $\text{P}_2\text{O}_5$  en los concentrados de roca fosfórica, se obtendrán menores recuperaciones del elemento útil por motivos del entrecrecimiento del CFA con los minerales que lo acompañan en las rocas fosfóricas.

**Tabla III. Resultados de la composición química por MEB con EDAX de algunos minerales correspondientes a muestras de pozo y fracciones monominerales de “Trinidad de Guedes”**

Muestra	% $\text{Al}_2\text{O}_3$	% $\text{SiO}_2$	% $\text{P}_2\text{O}_5$	% $\text{K}_2\text{O}$	% $\text{CaO}$	% $\text{Fe}_2\text{O}_3$	% F	% MgO
MT-3	17.33	20.37	24.38	1.02	32.34	4.55	1.25	0.38
MT-4	3.79	70.99	9.80	0.60	14.90	0.52	1.05	0.20
557	33.37	40.84	12.82	0.40	8.31	4.40	1.65	0.18
559	2.98	9.99	23.90	0.37	34.83	28.31	2.35	0.15
562	34.26	40.71	11.45	0.55	7.72	5.08	1.68	1.20
Glauc. clara	4.695	31.51	16.40	4.50	26.85	12.82	-	2.29
Glauc. obsc.	10.46	41.48	4.32	7.29	7.89	17.58	-	2.96

**Mecanismos fisico-químicos probables de formación de las fosforitas.** En opinión de Mederos *et al.* (1990) los mecanismos físico-químicos de formación más probables de las rocas de la Fm. Colón ( $\text{P}_3 - \text{N}_1^1$ ) donde ocurrió la mineralización fosfórica fundamental que dio origen al yacimiento “Trinidad de Guedes” son los siguientes:

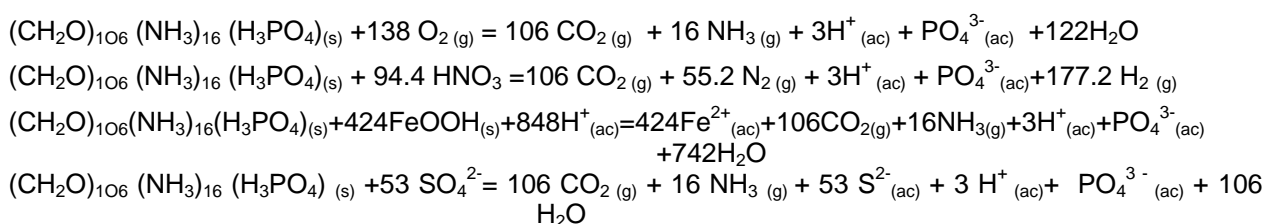
(1) Durante el período geológico del Oligoceno Superior, prácticamente todo el territorio queda cubierto por el mar como resultado de la Transgresión marina de la época y es cuando entonces se forman las calizas organógenas y otras de la misma edad. En esta etapa se formaron anticlinales, sinclinales y amplias plataformas en las zonas adyacentes a estas elevaciones. En opinión de Lucas y Prévôt – Lucas (1997), las calizas organógenas con la calcita como mineral fundamental, precipitan en el agua de mar directamente en condiciones de  $\text{pH} > 7.8$ ) cuando estas pierden  $\text{CO}_2$  y se calientan acumulándose en la zona donde la pendiente de la plataforma sedimentaria es más abrupta mediante un proceso bioquímico condicionado por la alta producción de organismos ricos en partes duras carbonatadas (conchas de moluscos, gasterópodos, bivalvos, espinas de erizos, espículas, etc) y mediado por bacterias reductoras de nitratos según la siguiente reacción:



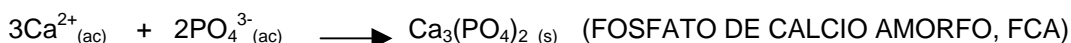
(2) Al final del Oligoceno-Superior la fase regresiva se hace más intensa como resultado de los movimientos tectónicos en la región, lo que provoca la denudación total de las facies litorales y su migración.

(3) Como resultado de la Transgresión marina en el Mioceno Inferior llegaron a la plataforma por impulsos, corrientes de aguas frías ascendentes de las profundidades del Océano, portadoras del fósforo orgánico provenientes del microplancton según la hipótesis de Kazakov (9). Mediante la actividad biológica de las bacterias (cianobacterias y otras poblaciones) las mismas extraen y concentran el fósforo orgánico. Las condiciones más favorables para las acumulaciones de fosforitas existieron en los límites del sinclinal "Trinidad de Guedes", donde por su poca profundidad y características litorales las corrientes de aguas frías no eran fuertes, la biota característica que predominaba era rica en organismos de tejidos blandos y la estructura de la plataforma o cuenca sedimentaria era amplia y estable.

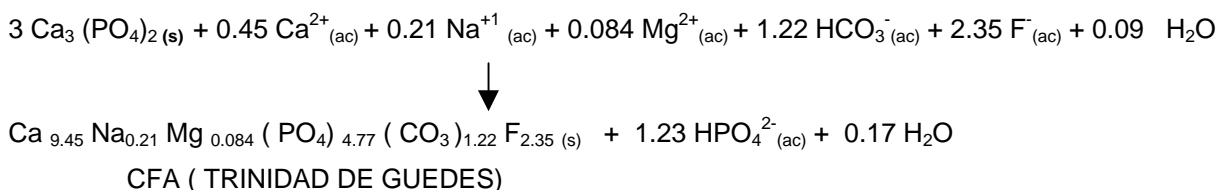
(4) Con posterioridad tiene lugar la muerte de los organismos y un proceso de degradación de la materia orgánica a través de una serie secuencial de reacciones de oxidación del carbón orgánico contenido en fosfolípidos y otros compuestos orgánicos solubles de alta energía como aseveran Hegie *et al.* (1990). Las ecuaciones (2,3,4,5) explican tales procesos oxidativos que son:



A continuación se produce la precipitación del CFA con una etapa intermedia de formación de un compuesto amorfo del tipo fosfato tricálcico (FCA) (Hegie *et al.*, 1990).



El CFA precipita finalmente en condiciones de pH 6-7 mediante la reacción:



Los diferentes tipos litotecnológicos de fosforitas (arcillosas y granulares arcillosas) se originan como resultado de los procesos de alteración hipergénicos (intemperismo) sobre las rocas calcáreas (calizas fosfatizadas) y/o fosforitas granulares de la Formación Colón cuando estas afloran a la superficie. En el proceso de alteración se produce la concentración de CFA, fosfatización del cemento e incremento de minerales arcillosos, óxidos de hierro y formación del aluminofosfato crandalita. Los procesos que ocurren desde las capas más profundas del corte productivo hacia la superficie son según Nriagu (1976) y Nemecz (1981):

- Formación de la arcilla esmectítica (montmorillonita) a partir de un aluminosilicato amorfo como plantea Nemecz (1981) a pH alcalino.

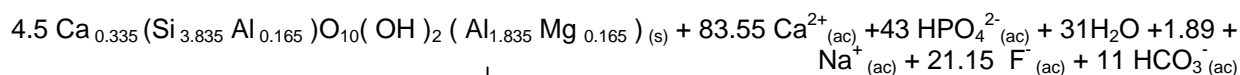


aluminosilicato amorfo +  $\text{HCO}_3^- (\text{a.c.}) + \text{SiO}_2 (\text{s.}) + \text{cationes alcalinos y alcalinotérreos}$

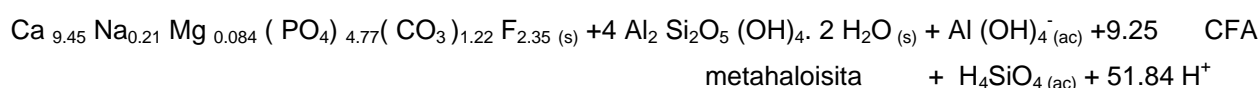


Hidrosilicato de Al con cationes intercambiables ( montmorillonita) +  $\text{CO}_2 (\text{g.}) + \text{H}_2\text{O}$

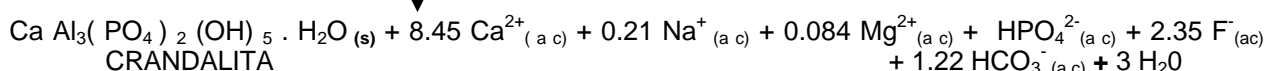
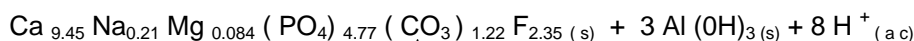
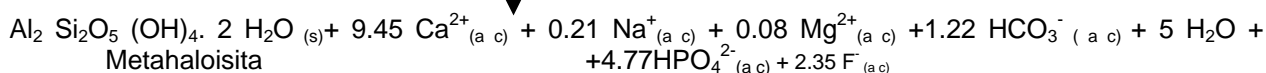
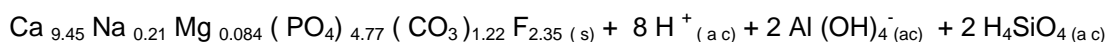
- Formación de la arcilla metahaloisita y CFA mediante la reacción:



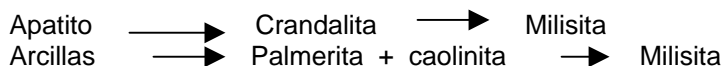
montmorillonita



Ambas reacciones ocurren en las capas profundas de la corteza de intemperismo y a medida que se asciende en el perfil hacia la profundidad media, se incrementa el contenido de apatito hasta un valor máximo. Luego se observa como la concentración de CFA disminuye y se intensifica la fase metahaloisita, lo cuál se explica mediante dos procesos simultáneos: (a) reacción del CFA y formación de metahaloisita., (b) precipitación del alumofosfato crandalita por intensificación de los procesos de intemperismo en la parte superficial del corte geológico. Las ecuaciones que se plantean son:



Si se tiene en cuenta que la secuencia de formación de los fosfatos de aluminio durante el intemperismo del CFA y los minerales arcillosos es:



Lo anterior explica que en el yacimiento “Trinidad de Guedes” los procesos hipergénicos son de **intensidad moderada** debido a la presencia de crandalita y caolinita respectivamente en las muestras del Pozo Criollo-3 y no se detecta **milisita** en ninguna muestra (producto final del intemperismo). Por otra parte, se señala que los procesos físico-químicos que tienen lugar para la formación de las fosforitas arcillosas y granulares arcillosas del yacimiento son típicos de ambientes marinos, salinidad normal y clima tropical húmedo por las regularidades de distribución de los minerales en el corte geológico que se evalúa.



## Conclusiones.

- (1) El empleo de técnicas instrumentales y métodos físico-químicos combinados para la caracterización integral de las rocas fosfóricas de “Trinidad de Guedes”, corrobora la génesis sedimentaria marina del yacimiento y el origen biológico del CFA.
- (2) Los procesos físico-químicos en función del pH, temperatura y humedad que se desarrollan por cortezas de intemperismo sobre las calizas fosfatizadas de la Formación (Fm.) Colón, son característicos de ambientes marinos, salinidad normal y clima tropical húmedo dada las regularidades de distribución de las fosforitas arcillosas del depósito.
- (3) En el yacimiento “Trinidad de Guedes” los procesos hipergénicos son de **intensidad moderada** debido a la presencia de crandalita y caolinita (haloisita) y no se detecta **milisita** en ninguna de las muestras (**producto final del intemperismo**).
- (4). Los contenidos elevados de CO<sub>2</sub> que se detectan en el CFA de rocas calcáreas y arcillosas favorecen la reactividad del mineral e indican que pueden utilizarse en la industria de fertilizantes.
- (5). Las tecnologías más convenientes para la obtención de concentrados de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en las fosforitas granulares calcáreas son: calcinación – hidratación de la cal y flotación, mientras que para las fosforitas arcillosas es el beneficio por desintegración- lavado - clasificación.
- (6). Por MEB- EDAX se demuestra el alto grado de entrecrecimiento del CFA con todos los minerales presentes en las rocas fosfóricas lo que dificulta la obtención de recuperaciones en peso de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> muy elevadas mediante las tecnologías desarrolladas hasta el momento para la obtención de concentrados.

## Bibliografía.

- Alemán I. H. Alvarez, D. Carballo y otros, (1991); “Exploración Orientativa y Detallada del yacimiento de fosforitas Trinidad de Guedes”, ONRM, Informe 4023, MINBAS, Cuba.
- Heggie D.T, G.W Skyring, G.W O'Brien y otros, (1990). “Organic carbon cycling and modern phosphorite formation on the East Australian continental margin: an overview. In: Nothold A.J.G and Jarvis I (editors), Phosphorite Research and Development, Geological Society of London Special Publication, N° 52, pag 87-117.
- Lucas J, L. Prévôt-Lucas, (1997) “Phosphorite or limestone. Two competitive ways for mineralization in the sedimentary marine environment”, Abstracts of the Geological Society of America, 93<sup>rd</sup> Annual Cordilleran Section.
- Mederos P, V.S Voiko, J.A. Alonso y otros (1990); “Pronóstico de roca fosfórica en la República de Cuba a escala 1:500 000”. Informe final del Tema 401-10, Archivo del Departamento de Información Científico-Técnica del Instituto de Geología y Paleontología, MINBAS, Cuba.
- Nemecz E,(1981), Clay Minerals, Edit. Akadémiai Kiadó, Budapest, 538 pag.
- Nriagu J.O,(1976), “Phosphate - clay mineral relations in soils and sediments”, Canadian Journal of Earth Sciences, Vol. 13, N° 6, pag 717-736.
- Prévôt L (1990); “Geochemistry, Petrography, Genesis of Cretaceous–Eocene Phosphorites. The Ganntour Deposit (Morocco): a type example”. Memories de la Société Géologique de France, N° 158, 232 pag.
- Seijo D, M Liz, P Delgado y otros (1993), “Beneficio de fosforita del yacimiento Trinidad de Guedes”. Memorias del evento Quimindustria, II Simposio de Fertilizantes y Plaguicidas para el Desarrollo Agrícola y Alimentario, Palacio de las Convenciones, 11-14 Mayo, pag 44, Cuba.



## PRODUCTOS DEL MAGNESIO A PARTIR DE MAGNESITA Y SALMUERAS.

***Ing. Lourdes Bobes Rodríguez<sup>(1)</sup>; Ing. Leonides Carreras; Ing. Dalia Fernández Marrero; Ing. Nayda Hernández Martínez; Ing. Miguel Anaya Alfonso; Ing. Aurelio Valdés Monteagudo.***

<sup>(1)</sup> Centro de Investigaciones para la Industria Minero Metalúrgica (CIPIMM), Varona No. 12028 Km 1 1/2, Boyeros, Ciudad de La Habana CP 11800, Cuba, [lourdes@cipimm.minbas.cu](mailto:lourdes@cipimm.minbas.cu) - [cipimm@ip.minbas.cu](mailto:cipimm@ip.minbas.cu).

### RESUMEN

El objetivo del trabajo fue el desarrollo de tecnologías de obtención de productos del magnesio, a partir de las posibles fuentes nacionales: magnesita, salmueras y agua de mar.

Se definieron las tecnologías de producción de: hidróxido de magnesio (pulpas y dispersiones estables); sulfato de magnesio heptahidratado; trisilicato de magnesio; óxido de magnesio activo y ligero, y carbonato básico de magnesio.

Para cada producto se relacionan sus usos y se describen las tecnologías desarrolladas y los parámetros óptimos del proceso, así como las calidades y características de los productos finales.

En todos los casos se definieron las variables mediante el empleo de diseños de experimentos factoriales. Los valores óptimos se corroboraron a escala de banco y piloto para la obtención de MgO e Mg(OH)<sub>2</sub> respectivamente.

Los estudios de factibilidad económica de todos los productos resultaron positivos aunque la producción más favorable, técnica y económicamente fue la de dispersiones de hidróxido de magnesio para aditivo del petróleo.

### MAGNESIUM PRODUCTS FROM MAGNESITE AND BRINES

#### ABSTRACT

The objective of this work was to develop technologies to obtain magnesium products from national possible sources: magnesite, brines and sea water.

The manufacturing processes of the following products were defined: Magnesium hydroxide (slurries and stable dispersions); heptahydrated magnesium sulfate; magnesium trisilicate; active and light magnesium oxide and basic magnesium carbonate.

For each product, the uses are related and the developed technologies and optimized parameters are described, as well as the qualities and characteristics of final products.

In all cases, the variables were defined by means of factorial experiment designs and pilot scale for active MgO and Mg(OH)<sub>2</sub> respectively.

Economic feasibility studies of all products result positive, but the most favourable production, technically and economically speaking was that of magnesium hydroxide dispersions to be used as petroleum additive.

### Introducción

El magnesio, en su forma natural se presenta más comúnmente como magnesita (MgCO<sub>3</sub>). La producción anual mundial es de 19 Mt. La mayor parte de la magnesita se convierte a magnesio (MgO) [9] [20]. China ha sido el mayor productor y exportador de magnesita durante los últimos 30 años [21].



Las fuentes mundiales para los productos del magnesio son las magnesitas, el agua de mar y las salmueras de pozos salinos o desechos de la producción salinera.

En Cuba las fuentes factibles son la magnesita cruda y semicalcinada del yacimiento Redención; el agua de mar y las salmueras de desecho de las cuatro grandes salineras.

El objetivo del presente trabajo es presentar la diversificación de los productos del magnesio estudiada en el CIPIMM a partir de la magnesita y las salmueras.

Se desarrollaron tecnologías para la producción de: hidróxido de magnesio (pulpas y dispersiones estables); óxido de magnesio activo y ligero [1, 2, 3, 4, 10, 5, 15]; sulfato de magnesio heptahidratado [7,12, 13]; cloruro de magnesio (hexahidratado y anhidro) [5]; trisilicato de magnesio [5, 8] y carbonato básico de magnesio [16, 17].

Se definió la factibilidad económica de producción de cada uno de los productos obtenidos considerando las demandas actuales, los costos de producción y los precios conocidos de importación o reportados internacionalmente [11].

## **Materiales y Métodos**

Como materia prima se utilizó una muestra de magnesita representativa del Cuerpo Superficial del Yacimiento Redención con la siguiente composición química en %; MgO –32.53, Ca – 2.68; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1.92; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 3.23 , SiO<sub>2</sub> – 18.94, PPI – 39.04, K y Na < 1%.

La muestra presentaba 55% de magnesita y fundamentalmente arcilla (como poligorskita), dolomita y minerales de sílice. El entrecrecimiento fino entre la magnesita y la arcilla dificulta su beneficio. Están presentes otros minerales metálicos (magnetita, hematita, ilmita, rutilo) en pequeñas cantidades como fenocristales dentro de los granos.

Se utilizaron también salmueras con densidades de 26, 27 y 28°Be. Para la tecnología se utilizaron con 26.6°Be (que son las más abundantes) y con la siguiente distribución de sales en g/L : MgSO<sub>4</sub> – 31.07, MgCl<sub>2</sub> – 46.45, NaCl – 252.9, CaSO<sub>4</sub> – 0.952.

Para la lixiviación de la magnesita se utilizó ácido sulfúrico de producción nacional con pureza 93% y densidad 1.83 g/cm<sup>3</sup>.

Como agentes precipitantes de las salmueras se utilizaron soluciones de NaOH al 50% solución de NH<sub>4</sub>OH al 25%, y dolomita calcinada del yacimiento Redención.

En todos los casos se utilizaron métodos factoriales de optimización de parámetros, a nivel de laboratorio y banco.

Las pulpas de hidróxido de magnesio se produjeron a nivel piloto.

## **Desarrollo del Trabajo**

### **Hidróxido de Magnesio**

Se produce sintéticamente a partir de agua de mar o salmueras y sus usos fundamentales son: en descontaminación (tratamiento de aguas, desulfuración, remoción de metales, refinación del azúcar). Su ventaja para este uso es su carácter buffer de pH, el cual no excede 9.5 aún





adicionando excesos. Otros usos son: como precursor para otros productos del Mg, como producto farmacéutico, como aditivo del petróleo y reemplaza al trihidrato de alúmina como retardador de llama [11].

Para el presente trabajo, el uso fundamental contemplado fue el de aditivo del petróleo, en forma de dispersiones estables, como descontaminante y anticorrosivo en las termoeléctricas.

Se desarrollaron las tecnologías de precipitación del Mg de salmueras de más de 26°B utilizando hidróxido de sodio, amoníaco y dolomita calcinada.

En la tecnología óptima con solución de NaOH ó NH<sub>4</sub>OH, la precipitación del Mg se realiza en dos etapas para obtener tamaños de partículas de 0.2 µm a 5 (74%) y el 100% por debajo de 40 µm. En la 1ra etapa se adiciona el 32% del reactivo agitando lentamente durante 40 min. En la 2da etapa se adiciona el resto del precipitante hasta el 95% estequiométrico con agitación violenta. La recuperación del Mg es del 80% para evitar exceso de reactivo que conlleva pH > 9.2 y dificultades en el lavado y separación de fases.

La pulpa obtenida contiene 3% de sólidos y se somete a lavados hasta disminuir el contenido del Cl<sup>-</sup> a < 1%

Las características del Mg(OH)<sub>2</sub> base seca son (%)

Mg	Cl <sup>-</sup>	Ca	SO <sup>-2</sup> <sub>4</sub>	Fe	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	PPI
37-38	0.07	0.37	0.34	0.015	0.011	0.27	34

Se obtiene una pulpa compactada con 20-30% de sólidos.

Se desarrollaron tecnologías para obtener dispersiones densas [6] con contenidos de 30 –50% de sólidos, por métodos combinados de separación líquido-sólido, empleo de semilla, y optimización del tipo de dispersante, el cual produce una disminución de la viscosidad tal, que transforma su comportamiento de fluido “Bingham Plastic” a fluidos pseudo newtonianos, capaces de fluir sin aplicación de un Yield Stress, aunque manteniendo viscosidad estructural [18, 14, 22].

Cuando se emplea dolomita calcinada como precipitante del Mg, a pesar de la previa eliminación del ion sulfato con CaCl<sub>2</sub>, se obtiene un hidróxido de magnesio de menor calidad.

### Sulfato de Magnesio.

El sulfato de magnesio comercial presenta la forma heptahidratada y es conocido como “Sal de Epsom”. Se produce sintéticamente haciendo reaccionar MgO, Mg(OH)<sub>2</sub> ó MgCO<sub>3</sub> con ácido sulfúrico y cristalización posterior [19].

Sus usos fundamentales son como catártico en la medicina, en la industria textil y del papel, en explosivos y fósforos, como acondicionador, mordiente, reactivo químico etc.

En el presente trabajo se estudió su producción a partir de la magnesita cruda [3, 5, 12, 13] y del Mg(OH)<sub>2</sub> precipitado de las salmueras [3, 5, 7].

A partir de la magnesita se optimizaron los parámetros de lixiviación, temperatura, tiempo y relación L/S, por diseños factoriales, obteniéndose: temperatura 60°C, tiempo 60 min y relación L/S= 3.





Se logran licores con la concentración de saturación mediante la recirculación de los licores.

La recuperación en lixiviación es del 74%, y puede ser incrementada hasta 87% mediante el tratamiento ácido de los sólidos residuales.

La cristalización se realizó por enfriamiento de los licores hasta 4°C. Se obtiene sal grado farmacéutico.

A partir de las salmueras se estudiaron dos vías:

- Por cristalización directa de las salmueras llevadas a 34°Be por evaporación
- Por precipitación del  $Mg(OH)_2$  de salmueras de >27°Be, disolución con  $H_2SO_4$  y cristalización.

Con la 2da tecnología se obtiene un sulfato heptatahidratado de alta pureza que cumple con las especificaciones de la farmacopea.

Las características del  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  obtenido son (%):

$MgSO_4$	99-100.5	Cloruro	0.01
Arsénico	0.0001	Pérdida por secado (400°C)	50
Metales pesados	0.0005	Insolubilidad en etanol	95.8
Hierro	0.002		

El producto que se obtuvo precipitando con dolomita presenta una alta calidad como producto agrícola e industrial pero no cumple con la calidad farmacéutica.

### Trisilicato de magnesio.

El trisilicato de magnesio es un compuesto de óxido de magnesio y dióxido de silicio con variables proporciones de agua cristalización. Contiene no menos del 20% de  $MgO$  y no menos del 45% de  $SiO_2$ . Responde a la fórmula  $2MgO \cdot 3SiO_2 \cdot xH_2O$ .

Sus usos fundamentales son en medicina. Se utiliza en procesos de fabricación de medicamentos como productor de iones silicatos y como suministrador de magnesio para el sistema enzimático. Como protector interno, ejerce su acción en el aparato gastrointestinal y tiene por función recubrir con una capa protectora a las úlceras y otras lesiones. Su acción neutralizante, se prolonga por muchas horas después de la ingestión.

Mediante un estudio extenso investigativo, se definió en el CIPIMM una tecnología que permite la obtención de trisilicato de magnesio [12] con las características exigidas por la industria farmacéutica, a partir de materias primas nacionales:

Silicato de sodio producido en la Empresa Electroquímica de Sagua.

Sulfato de Magnesio obtenido en el CIPIMM a partir del tratamiento de salmueras de la industria salinera

Los parámetros definidos para obtener trisilicato de magnesio con una relación  $SiO_2/MgO = 2,1 - 2,4$  y contenidos de óxido de magnesio ( $MgO$ ) y de dióxido de silicio ( $SiO_2$ ) por encima de 20% y 45% respectivamente fueron:



Consumo de sulfato de : 80%  
magnesio estequiométrico  
Concentración inicial de : 15-30g/L  
MgSO<sub>4</sub>  
Temperatura Ambiente  
Relación SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O <1.5  
Tiempo de retención 15 minutos  
pH final 8,5 -9

Con la aplicación de la tecnología estudiada se obtiene el trisilicato de magnesio con las características exigidas por la farmacopea [23]. En la tabla I se muestra la composición química del trisilicato obtenida por la tecnología desarrollada utilizando silicato de sodio nacional y reactivo, y se comparan los resultados con una muestra de importación de trisilicato de magnesio.

**Tabla I. Composición química del trisilicato de magnesio.**

Elemento	Muestras obtenidas a partir de silicato de sodio técnico (Sagua)	Muestra obtenida con silicato de sodio reactivo	Muestra de importación
MgO %	22.52	22.60	21.36
SiO <sub>2</sub> %	49.51	50.14	51.42
(SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup> %	0.13	0.01	<0.5
Cl <sup>-</sup> %	<0.02	<0.02	<0.055
As ppm	<8	<8	<8
Pb %	<0.005	<0.005	<0.003
Hg %	<0.001	<0.001	<0.003
PPI %	21.81	-	28.61
Relación SiO <sub>2</sub> /MgO	2.36	2.02	2.40

### Oxido de magnesio.

De los compuestos de magnesio el más difundido es el MgO el cual se produce de diferentes grados: magnesia calcinada a muerte ( refractaria) y magnesia cáustica.

Los grados cáusticos, caracterizados por su reactividad química, se subdividen en ligeros, pesados, altamente reactivos etc.

La magnesia natural calcinada se utiliza generalmente en la agricultura y la industria, mientras que la magnesia de alta pureza se produce de agua de mar, salmueras y del carbonato básico de magnesio.

El objetivo fundamental de nuestras investigaciones fue la obtención de un MgO altamente reactivo y ligero, para su uso fundamental como componente de los aditivos para el petróleo y de pegamento del calzado. Para este objetivo se utilizaron salmueras [1, 2, 3, 4, 5] y carbonato básico de magnesio obtenido de la magnesita por tratamiento con CO<sub>2</sub> [17].



A partir de salmueras se estudiaron tres etapas fundamentales: precipitación del  $Mg(OH)_2$ , separación de fases y calcinación. Para este último estudio se desarrollaron dos diseños de experimentos con las variables temperaturas y tiempo. Como respuestas: área superficial, número de yodo, tiempo de reactividad del producto en ácido acético, densidades floja y ligera y gravedad específica.

Utilizando temperatura de calcinación de  $480^\circ C$  y tiempo de 60 min, o temperatura hasta  $590^\circ C$  y tiempo 30-45 min se obtiene un  $MgO$  muy activo con áreas superficiales entre 104 y  $164 \text{ m}^2/\text{g}$ . Las características del producto final obtenido se presentan en la tabla II, comparadas con el producto mexicano REMAC AC.

**Tabla II. Características química-físicas del  $MgO$  activo y ligero.**

Característica	Según fabricante del REMAG AC	Producto obtenido en el CIPIMM
$MgO$	96.60*	96.80*
$SiO_2$	0.16 (max)	0.18
$Fe_2O_3$	0.12 (max)	0.02
$Al_2O_3$	0.02 (max)	0.02
$CaO$	0.90 (max)	1.00
$Cl^-$	0.75 (max)	0.60
$SO_4^{2-}$	0.60 (max)	0.44
PPI (Pérdidas por Ignición)	7.0 (max)*	2.0 –7.5*
Actividad química (seg)	12.0 (max)	7.0
No. De Yodo (mg l/g muestra)	60 (min)	>160
Área superficial ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	55.0-60.0 (min)	>104
Densidad floja ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	0.6 (max)	0.42
Densidad compacta ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	0.50 –0.55	0.60
Gravedad específica ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	2.9	2.9
Tamaño de partícula (%)		
+ 200 mallas	3	2
- 200 +325 mallas	5	3
-325 ( $-44 \mu\text{m}$ )	92	95

\* Sin considerar PPI

\*\* el producto recién salido del horno presenta muy bajas PPI pero rápidamente, debido a su reactividad, reacciona con el  $CO_2$  y el  $H_2O$  atmosféricos y se convierte a carbonato básico ( $5MgO \cdot 4CO_2 \cdot xH_2O$ ) si no se conserva en recipiente hermético.

El óxido de magnesio más reactivo y ligero se obtuvo con el carbonato básico de  $Mg$ . producido con la magnesita semicalcinada procesada por la tecnología de lixiviación con  $CO_2$  y calcinación final a  $600^\circ C$ .

### Carbonato de Magnesio

Puesto que la literatura plantea que los  $MgO$  más reactivos se obtienen a partir de la calcinación de los carbonatos básicos, la tecnología desarrollada de obtención de  $MgO$  a partir de magnesita se basó en la lixiviación con ácido carbónico de la magnesita semicalcinada a



temperatura en el rango de 700 – 800°C en la cual se produce primeramente la hidratación del MgO contenido en el calcinado y luego su disolución con la formación del carbonato ácido de magnesio soluble. La sal precipita como carbonato básico insoluble por desplazamiento del CO<sub>2</sub> disuelto mediante ebullición de la solución o calentamiento hasta 54°C con vacío o con inyección de aire. A partir del carbonato básico de magnesio precipitado se obtiene por calcinación el óxido de magnesio. Si la calcinación se realiza a >1500°C se obtiene MgO para sínter; a 600°C debe obtenerse un MgO reactivo.

El proceso es selectivo para la obtención de MgO y permite la separación de las impurezas mayoritarias en el mineral de partida (Ca, Fe, Si).

El carbonato básico así obtenido se sometió a análisis térmico-diferencial determinándose la temperatura de conversión total a MgO a 600°C.

La muestra calcinada 60 min a 600°C reportó las siguientes características: No. de Iodo > 190 mg I/g muestra y reactividad: 2 seg, lo cual demuestra la alta actividad química de los óxidos de Mg obtenidos a partir de carbonatos básicos.

### Consideraciones económicas

Los estudios de factibilidad económica de todos los productos desarrollados resultaron positivos, excepto para el cloruro de magnesio, debido a su bajo precio en el mercado mundial [11] y el alto precio del ácido clorhídrico.

Para el MgO activo se requieren producciones no menores de 5000 – 6000 t/año lo cual provocaría ganancias mayores de los 2 millones anuales y recuperación de la inversión en el 2do. año [ 8 ].

La producción más favorable técnica y económicamente es la de dispersiones de hidróxido de magnesio para aditivo del petróleo, con inversión inicial baja. El precio del PENTOMAG 5000 KW de importación es de 1,5 USD por kg de dispersión al 50%.

Aún considerando un alto costo de producción de 275 USD por t de Mg(OH)<sub>2</sub> seco, se producirían ganancias mayores de 1,3 millones anuales, para una producción de sólo 500 t/año de Mg(OH)<sub>2</sub> contenido (600 m<sup>3</sup> de dispersiones).

### Conclusiones

- Es factible técnica y económicamente, la producción de óxido, hidróxido, sulfato, trisilicato y carbonato de magnesio a partir de la magnesita Redención y las salmueras marinas de la producción salinera.
- No es ventajosa económicamente la producción de cloruro de magnesio, a pesar de que el producto presenta buena calidad.
- La producción más favorable es la de dispersiones estables de hidróxido de magnesio para aditivo del petróleo.
- El óxido de magnesio activo y ligero desarrollado presenta las características químicas y porosimétricas adecuadas para los usos requeridos, con áreas superficiales mayores de 104 m<sup>2</sup>/g. Para producciones mayores de 5000 – 6000 t/año el proceso es factible económicamente.



## Bibliografía

- [1]Bobes, L. M. Anaya, N. Hernández, A. Valdés (2000): "Tecnología de obtención de nuevos productos del Magnesio", Tecnomat 2000. ISSN: 16076281. Segunda Salida.
- [2]Bobes, L. A. Valdés, N. Hernández (2000): "Óxido e Hidróxido de Magnesio para aditivos del petróleo". I - 429 CIPIMM
- [3]Bobes, L. (1994): "Extracción de compuestos químicos de las salmueras de desecho de la producción salinera". Procceding XXII Congreso de la Sociedad Internacional de Técnicas Hidrotermales.
- [4]Bobes, L. (2000): "Tarea Técnica para la obtención de óxido de magnesio activo y ligero". I – 430 CIPIMM
- [5]Bobes, L. L. Carreras, A. Valdés: "Estudio para la diversificación de la producción en las salinas de compuestos del Magnesio. CIPIMM. I-339.
- [6]Brown, N.P. (1991): Slurry Handling. Elsevier. Science Publishing Co. N. York.
- [7]Carreras, L. L. Bobes, D. Fernández (1995): "Obtención de sulfato de magnesio heptahidratado a partir de salmueras marinas". CIPIMM. II-86.
- [8]Carreras, L. L. Bobes, D. Fernández (1997): "Obtención de trisilicato de magnesio". CIPIMM. I-338.
- [9]Clifford D., (2000): "Magnolia and Magnesium", Mining Magazine, March 136-140.
- [10]Couso, F., A. Díaz, N. Hernández, C. Navarrete (1999): "Análisis de las alternativas tecnológicas para la producción de precursores de magnesio. CIPIMM. IT-103.
- [11]Chemical Market Reporter. Chemical Prices. (2001). March 26.
- [12]Fernández, D., L. Bobes (1995): "Obtención de Sulfato de Magnesio Heptahidratado a partir de magnesita cruda". CIPIMM. I-345
- [13]Gándara, C. (1995): Tarea Técnica para la producción de  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ . CIPIMM. I-278.
- [14]González, A. (1998): "Análisis reológico de pulpas". Revista Minería y Geología. Vol. XV. No.1. 79-82.
- [15]Hernández, N., L. Bobes, A. Valdés, R. Curiel (2000): "Definición de la fuente y tecnología adecuada para la obtención de precursores de magnesio para espinelas y cordieritas". CIPIMM. I-360.
- [16]Hernández, N. et. Al. (1992): "Obtención de óxido de magnesio a partir de la Magnesita Redención. Revista Tecnológica. Vol. XXII. No. 2. 51 - 57
- [17]Hernández, N. O. Granda (1986): "Obtención de óxido de magnesio de las magnesitas nacionales con el empleo de ácido carbónico". CIPIMM. II-39.
- [18]Heywood, N. (1998): Slurry Rheology Course Manual". AEA. Philadelphia.
- [19]Kramer, D. (1998): "Mg compounds in the USA. More than magnesia". Industrial Minerals. Dec.45-53.
- [20]Peters M.K., S.M. Rovito, (1990): "Magnesia-United States", Chemical Economics Handbook. Data Summary. April 36-44.
- [21]Ruan B., L. Yulian, (1998): "Chinese magnesia for refractories. Resources, developments and applications". Industrial Minerals. Sep. 29-37.
- [22]Torres, E. (1998): "Características reológicas de las colas de la E.C. Che Guevara. Revista Minería y Geología. Vol. XV. No.2. 75-78.
- [23]United States Pharmacopea Convention (1990) INC 12 601 Twinbook Parway, Rockville M.D. 22<sup>nd</sup>. Revision Official. Jan.



## COMPARACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA LA EVALUACIÓN DE METALES EN AGUAS Y RESIDUALES.

***Dra. Aida Alvarez Alonso <sup>1)</sup>, Q. Silvia V. Miranda Navarro <sup>2)</sup>, MC. Myriam Moreno López <sup>2)</sup>, Ing. José E. Rodríguez Balseiro <sup>1)</sup>.***

(1) Centro de Investigaciones para la Industria Minero Metalúrgica (CIPIMM), Varona No. 12028 Km 1 1/2, Boyeros, Ciudad de La Habana CP 11800, Cuba, [cipimm@ip.minbas.cu](mailto:cipimm@ip.minbas.cu).

(2) Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV), Miguel de Cervantes No. 120, Complejo Industrial Chihuahua, CP 31109 Chihuahua, Chihuahua, México, [silvia.miranda@cimav.edu.mx](mailto:silvia.miranda@cimav.edu.mx).

### RESUMEN

Se presenta una evaluación comparativa de la determinación de algunos de los metales más analizados en aguas naturales y residuales de la industria (Ag, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, Se y Zn) por dos de las vías más empleadas: la Espectroscopia de Absorción Atómica y la Espectroscopia de Emisión Atómica con Plasma Inductivamente Acoplado. Para los estudios realizados se emplearon el Espectrómetro de Absorción Atómica de la firma GBC modelo AVANTA  $\Sigma$  y el Espectrómetro de Plasma Inductivamente Acoplado de la firma Thermo Jarrell Ash modelo IRIS AP/DUO, las muestras fueron digeridas con ácido nítrico y analizadas por ambas vías.

Se observó una enorme influencia de la extensión de las curvas de calibración para varios elementos, especialmente en Absorción Atómica, por lo que fue necesario realizar una cuidadosa selección de los rangos de calibración para ambos métodos. Se evaluaron en todos los casos los límites de detección; la incertidumbre combinada y expandida y el sesgo, este último por comparación de los resultados obtenidos por ambas vías; observándose que los resultados eran satisfactorios sólo después de la optimización de las curvas de calibración para ambos procedimientos. Los elementos As, Sb y Se en aguas naturales sólo pudieron ser determinados exitosamente por Absorción Atómica con Generación de Hidruros, al igual que el Hg, pero en este caso empleando la técnica del Vapor Frío. Los restantes elementos presentaron, en general, mejores Límites de Detección cuando se determinaron por ICP-AES.

### ABSTRACT

It's made a comparison between the determination of some metals that use to be more analyzed in natural waters and industrial residuals (Ag, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, and Zn) by two of the routes more used: Atomic Absorption Spectroscopy and Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy. The AVANTA  $\Sigma$  GBC Atomic Absorption Spectrometer and the IRIS AP/DUO Thermo Jarrell Ash Inductively Coupled Plasma Spectrometer were used for the studies. The samples were digested with nitric acid and analyzed by both routes.

An enormous influence of the extension of the calibration curves for several elements was observed, especially in Atomic Absorption; for that reason it was necessary to make a careful selection of the extension of calibrations for both methods. The detection limits, the combined and expanded uncertainty and the bias were evaluated for all cases. The bias was evaluated by comparison of the results obtained by both routes; being observed that the results were satisfactory only after the optimization of the calibration curves in both procedures. Atomic Absorption for As, Sb and Se using Hydride Generation, and using Cold Vapor for Hg, was in this case the successful route for the determination of these elements in natural waters. The remaining elements showed, in general, better Limits of Detection when they were determined by ICP-AES.





## Introducción.

La evaluación del impacto ambiental y los estudios para su control y recuperación requieren de métodos de análisis confiables y rápidos para dar respuesta a las grandes cantidades de muestras que deben ser manipuladas. Uno de los aspectos fundamentales a evaluar es la concentración de metales en aguas naturales y residuales de la industria. Muchos métodos han sido desarrollados y aplicados para dar respuesta a esta necesidad en los que se emplean la técnica de Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA) o la de Emisión Atómica con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-AES), o ambas, tales como la Norma ISO 1185 del 96, la ASTM:D1976-96, la EPA/600/R-94/111 (1994), la NMX-AA-051-SCFI (2001), o los métodos del Standard Methods for Examination of Waters and Waste Waters; pero estos textos son muy generales y no precisan detalles que deben tenerse en cuenta y entonces los resultados no son siempre los esperados.

La aplicación de estas técnicas para el análisis de metales en aguas naturales y residuales de la industria es motivo de estudios y publicaciones desde la década de los 70, donde se destacan los trabajos de Winge y Fassel en los que se aplica el ICP-AES para el análisis multielemental de metales en aguas blandas, duras y salinas; más tarde en los trabajos de Meyer se hace una comparación entre las posibilidades de equipos secuenciales y simultáneos y más recientemente ha resultado de interés la discusión en relación con la utilización del plasma con enfoque axial o radial (Dobb y Pilon, entre otros). En el caso de la Absorción Atómica, aunque existen numerosas aplicaciones, la mayor cantidad de publicaciones discuten las posibilidades de una u otra variante (llama, generación de hidruros, vapor frío, horno de grafito), como los trabajos de Letourneau con relación al empleo del horno de grafito, técnica que a pesar de sus ventajas en cuanto a límites de detección, ha sido relegada al análisis de unos pocos elementos en muy bajos contenidos debido a su baja productividad.

Por otra parte, las regulaciones impuestas a la industria en cuanto a la protección del medio ambiente hacen que el mercado de los análisis químicos vinculados a estos estudios crezca vertiginosamente y con este las exigencias relacionadas con la validación de los métodos empleados, a fin de poder brindar resultados seguros y confiables. Por la naturaleza de las aguas y los residuales, en los que es difícil disponer de muestras certificadas para validar los métodos y para los que los estudios interlaboratorios suelen ser también complejos, debido a las dificultades relacionadas con la manipulación y el añejamiento de las muestras, toman especial significación los métodos de validación in-house en los que las organizaciones internacionales IUPAC-ISO-AOAC han hecho un esfuerzo para unificar criterios. Dentro de la validación de métodos tiene un lugar destacado el cálculo de la incertidumbre de los métodos analíticos, incluyendo los estudios del sesgo; en este sentido también la comunidad internacional ha adoptado documentos unificadores, como los trabajos de Taylor para el NIST y la guía CITAC de EURACHEM, que resulta uno de los documentos más completos editados hasta el momento para la cuantificación de la incertidumbre.

Por todo lo anterior será el objetivo de este trabajo comparar las posibilidades de la Espectroscopia Absorción Atómica (EAA) y la Espectroscopia de Emisión Atómica con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-AES), realizando a los procedimientos obtenidos un completo estudio para su aplicación y validación.

## Materiales y métodos

Para el desarrollo de los procedimientos se emplearon los siguientes equipos::



- Espectrómetro de Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-AES) de la firma Thermo Jarrell Ash modelo IRIS AP/DUO.
- Espectrómetro de Absorción Atómica GBC AVANTA Σ.

Como base para el trabajo se emplearán las Normas ISO 11885 : 1996.- Calidad del Agua: Determinación de 33 Elementos por Espectroscopia de Emisión Atómica con Plasma Inductivamente Acoplado y la Norma NMX-AA-051-SCFI (2001): Análisis de agua. Determinación de metales por Absorción Atómica en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas. Método de prueba. Los equipos fueron comprobados y preparados de acuerdo a las instrucciones del fabricante en cada caso.

### Tratamiento de las muestras

En ambos casos el tratamiento de la muestra se realizó según lo descrito en el método EPA SW 846-3015 para el tratamiento de muestras de residuos, que consiste en tomar 45 ml de muestra, llevar a la plancha y digerir con 5 ml de HNO<sub>3</sub> por 30 minutos, enfriar y enrasar en 100 ml con agua tridestilada. Paralelamente se prepara un blanco de muestra.

### Resultados y discusión

#### Desarrollo del procedimiento por ICP-AES.

#### Selección de las líneas analíticas.

Para la selección de las líneas se siguieron las recomendaciones de la Norma ISO citada, teniendo en cuenta la sensibilidad de las mismas y las posibles interferencias. Para ello se obtuvieron los espectros de una muestra tipo y se escogieron las líneas más apropiadas, las que se muestran en la Tabla II.

#### Construcción de las curvas de calibración

Las curvas de calibración se prepararon tomando en cuenta los contenidos de los elementos en las muestras, de manera que cubrieran todas las posibles concentraciones de los elementos en la disolución final. Una vez preparadas las soluciones estas eran comprobadas empleando el estándar multielemental certificado QCS-19 High Purity, detectándose que las concentraciones obtenidas no coincidían con los valores certificados para varios elementos. Un estudio detallado de las causas de este problema nos mostraron que era necesario disminuir la extensión de los gráficos de calibración para obtener resultados satisfactorios. Las soluciones de calibración quedaron finalmente como se muestra en la Tabla I:

**Tabla I.- Soluciones de calibración para ICP (contenidos en µg/mL)**

ELEMENTO	I	II	III	IV
As, Ni, Pb, Sb	0.1	0.25	0.5	1.0
Cd, Cr, Fe, Mn, Zn	0.01	0.025	0.05	0.1
Cu	0.05	0.125	0.25	0.5
Mg	0.5	1.25	2.5	5.0



Estas soluciones tienen una concentración de 5 % de  $\text{HNO}_3$  y junto a ellas se preparó también un blanco de estándares. Las soluciones se prepararon por diluciones sucesivas a partir de una solución primaria para disminuir los errores en la preparación. Es muy importante que los estándares de calibración se preparen el mismo día que se van a analizar las muestras debido a las bajas concentraciones que se trabajan. Con estas soluciones se construyeron las curvas de calibración empleando las siguientes condiciones generales en el equipo:

Potencia de la Radiofrecuencia: 1150 Watts  
Gas auxiliar: 1 L/min.  
Presión del nebulizador: 30 psi

Flujo de muestra: 2.4 mL/min.  
Velocidad de bombeo: 130 r.p.m.  
Enfoque: axial

Las condiciones instrumentales fueron seleccionadas de acuerdo a las características de las muestras a analizar y los contenidos de los elementos a determinar, para lo que se tuvieron en cuenta los efectos de matriz descritos por Villanueva en Journal of Analytical Atomic Spectrometry, que provienen fundamentalmente de los altos contenidos de Ca y Mg, así como la forma para eliminarlos que esta misma autora describe en Química Analítica de España. La Tabla II muestra los parámetros de la regresión obtenida por el software del equipo con estas soluciones de calibración. Como puede apreciarse se obtuvieron muy buenos coeficientes de correlación y en este caso los valores obtenidos para la muestra certificada QCS-19 High Purity fueron todos buenos.

## Desarrollo del procedimiento por EAA

### Selección de las líneas analíticas.

Fueron seleccionadas las líneas más sensibles de cada elemento de acuerdo a las recomendaciones del fabricante y estas se muestran en la Tabla IV.

### Construcción de las curvas de calibración

Las curvas de calibración se prepararon teniendo en cuenta las recomendaciones del fabricante y experiencias previas y al igual que en la ocasión anterior estas fueron comprobadas con el estándar certificado multielemental QCS-19 High Purity encontrándose una situación similar, pero de mucho mayor peso especialmente para el Cu, Mg, Pb y Ni. Las curvas fueron reajustadas teniendo en cuenta la experiencia anterior. Los elementos fueron determinados de acuerdo a sus características por EAA con llama, generación de hidruros o vapor frío. Las soluciones de calibración para cada caso quedaron como se muestra en la Tablas III.

**Tabla II.- Parámetros de la regresión de las curvas de calibración de ICP-AES.**

Elemento	Longitud de onda de las líneas seleccionada (nm)	Intercepto	Pendiente	Coef. Correlac.
As	193.759	0.1710	3.3307	0.9996
Cd	214.438	-0.9166	61.3586	0.9999
Cr	267.716	3.8180	129.4265	0.9999



Cu	327.396	4.4704	267.6737	0.9999
Fe	238.204	0.3187	77.7352	1.0000
Mg	280.270	5.4649	593.2837	0.9999
Mn	259.373	1.6518	631.5654	0.9999
Ni	231.604	2.7848	48.6432	0.9996
Pb	220.353	0.3602	2.9755	0.9977
Sb	217.581	0.4096	4.8238	0.9995
Zn	213.856	10.9480	123.1643	0.9998

**Tabla III.- Soluciones de calibración para llama (contenidos en µg/mL)**

ELEMENTO	I	II	III	IV	V
Ag, Mn, Ni	0.1	0.2	0.4	0.8	1.0
As, Hg, Sb (µg/L)	5	10	15	20	25
Ba	1.0	2.0	5.0	8.0	10
Cd, Zn	0.05	0.1	0.2	0.4	0.5
Cr	0.2	0.4	0.5	0.8	1.0
Cu	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
Fe	0.2	0.4	0.6	0.8	1
Mg	0.5	1.0	2.0	4.0	5.0
Pb	0.2	0.5	1.0	2.0	5.0
Se (µg/L)	10	20	30	40	50

Con estas soluciones se construyeron las curvas de calibración empleando las siguientes condiciones generales recomendadas por el fabricante para obtener máxima sensibilidad. Los elementos Ba y Cr fueron determinados con llama nitroso-acetileno, los elementos As, Sb y Se se analizaron por generación de hidruros y el Hg por vapor frío; los restantes elementos se analizaron en la llama aire-acetileno, empleando en cada caso el tipo de llama recomendado por el fabricante. Para las determinaciones por generación de hidruros y vapor frío se empleó el borohidruro de sodio. La Tabla IV muestra los parámetros de la regresión obtenidos con estas soluciones de calibración. Como puede apreciarse también en este caso se obtuvieron muy buenos coeficientes de correlación y también se logró coincidencia entre los valores obtenidos y certificados para la muestra certificada QCS-19 High Purity.

#### **Validación de los procedimientos.**

Para validar los procedimientos fueron determinados en cada caso los límites de detección, la incertidumbre combinada de cada procedimiento y el sesgo. Los detalles de cada determinación se muestran a continuación. Para la validación de los procedimientos se siguieron, en general, los métodos descritos en Harmonised Guidelines for the In-House Validation Methods (1999), IUPAC-ISO-AOAC.

**Tabla IV.- Parámetros de la regresión de las curvas de calibración de EAA.**



Ele- mento	Longitud de onda (nm)	Inter. cepto	Pen- diente	Coef. Correlac .	Ele- mento	Longitud de onda (nm)	Inter. cepto	Pen- diente	Coef. Correlac.
Ag	328.1	-0.00005	0.1407 0	0.9994	Mg	285.2	0.00865	0.0594 6	0.9992
As	193.7	-0.00592	0.0034 8	0.9979	Mn	279.5	-0.00053	0.1753 3	0.9988
Ba	553.6	-0.00151	0.0182 1	0.9999	Ni	232.0	-0.00115	0.0813 0	0.9900
Cd	228.8	-0.00186	0.3557 0	0.9998	Pb	217.0	0.00448	0.0434 2	0.9990
Cr	357.9	0.00018	0.0658 8	0.9983	Sb	217.6	0.10171	0.0141 8	0-9989
Cu	324.7	0.00141	0.1527 0	0.9996	Se	196.0	-0.04263	0.0050 0	0.9960
Fe	248.3	0.00025	0.0749 5	0.9993	Zn	213.9	0.00387	0.3388 3	0.9984
Hg	253.7	-0.04010	0.0097 0	0.9901	-	-	-	-	-

### Determinación de los límites de detección

Los límites de detección fueron calculados como la concentración correspondiente a 3 veces la desviación estándar ( $\sigma$ ) correspondiente a 20 repeticiones del blanco de muestra, evaluada a través de los gráficos de calibración de las Tablas II y IV. Los resultados obtenidos para cada elemento y método se muestran en la Tabla V.

**Tabla V.- Valores obtenidos de los límites de detección ( $\mu\text{g/L}$ )**

Elemento	LD ICP	LD EAA	Elemento	LD ICP	LD EAA
<b>Ag</b>	-	12.0	<b>Mg</b>	0.41	1.8
<b>As</b>	46	2.62	<b>Mn</b>	0.14	6.6
<b>Ba</b>	-	140.0	<b>Ni</b>	21.0	23.0
<b>Cd</b>	0.47	3.4	<b>Pb</b>	9.8	32.0
<b>Cr</b>	5.4	37.0	<b>Sb</b>	146.8	0.39
<b>Cu</b>	5.4	100.0	<b>Se</b>	-	2.32
<b>Fe</b>	4.1	19.0	<b>Zn</b>	0.83	6.8
<b>Hg</b>	-	1.53	-	-	-

Los elementos Ag, Ba, Hg y Se no fueron determinados por ICP-AES por las siguientes razones. La Ag no fue incluida en las calibraciones de ICP-AES porque para mantenerla en solución era necesario aumentar la acidez del medio para impedir su precipitación, lo que no era conveniente para el propósito de la determinación multielemental. En el caso del Ba, este se excluyó porque es solicitado en mucha menor medida que el resto de los elementos y resulta más económico realizar su determinación por EAA. El Hg y el Se mostraron límites de detección inaceptables por ICP para la mayoría de los objetivos que se persiguen en el análisis de este tipo de muestras.

Los valores de los límites de detección obtenidos son mucho mejores que los referidos en la literatura clásica sobre ICP-AES, por ejemplo en Lange's Handbook of Chemistry, pero las ventajas de los equipos desarrollados más recientemente, como el empleado en este trabajo, fueron ya discutidas con anterioridad por Pilon, quien demuestra que pueden ser alcanzados



límites de detección mucho mejores por las ventajas de la electrónica y por el empleo del enfoque axial, aunque en nuestro caso los valores no son tan bajos porque se trata de los Límites de Detección del procedimiento (no instrumentales) y por ello se tienen en cuenta todas las fuentes de variabilidad.

## Evaluación de la incertidumbre

Para evaluar la incertidumbre se siguieron las indicaciones referidas en la guía Quantifying Uncertainty y para ello se empleó un experimento repetido (15 réplicas) con dos muestras una de agua natural y otra de agua residual aplicándose ambos procedimientos. Los resultados de la **incertidumbre combinada (Uc)** y la **incertidumbre expandida (U)** (factor de cobertura = 2) se muestran en la Tabla VI y VII, para la muestra de agua natural y la de agua residual, respectivamente.

**Tabla VI.- Valores de la incertidumbre obtenidos para una muestra de agua natural (µg/mL).**

Elemento	Incertidumbre estándar combinada (Uc)		Incertidumbre expandida (U)	
	ICP-AES	EAA	ICP-AES	EAA
<b>As (µg/L)</b>	ND	6.03	ND	12.06
<b>Cu</b>	0.0084	0.011	0.017	0.022
<b>Fe</b>	0.026	0.050	0.052	0.10
<b>Mg</b>	0.15	0.14	0.30	0.28
<b>Mn</b>	0.0013	ND	0.0026	ND
<b>Ni</b>	0.0023	ND	0.0046	ND
<b>Zn</b>	0.0063	0.019	0.013	0.038

ND.- No Detectado.

Los elementos que no aparecen en la Tabla VI no fueron detectados por ninguna de las vías.

## Estudio del sesgo.

Debido a la dificultad de contar con muestras naturales certificadas de aguas y a la complejidad de la realización de estudios interlaboratorios se siguieron las orientaciones de Harmonised Guidelines for the In-House Validation Methods (1999), empleándose para los estudios la comparación de los resultados obtenidos por ambos métodos, de acuerdo a los procedimientos descritos en Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement (2000). Los resultados se muestran en las Tablas VIII y IX para el agua natural y la residual, respectivamente. En ella aparecen, además de los resultados obtenidos





**Tabla VII .- Valores de la incertidumbre obtenidos para una muestra de agua residual ( $\mu\text{g/mL}$ ).**

Elemento	Incertidumbre estándar combinada (Uc)		Incertidumbre expandida (U)	
	ICP-AES	EAA	ICP-AES	EAA
<b>Ag</b>	-	0.012	-	0.024
<b>As</b>	0.063	0.019	0.038	0.038
<b>Ba</b>	-	0.093	-	0.186
<b>Cd</b>	0.00095	0.0019	0.0038	0.0038
<b>Cr</b>	0.031	0.040	0.080	0.080
<b>Cu</b>	0.030	0.013	0.026	0.026
<b>Fe</b>	0.028	0.025	0.050	0.050
<b>Hg (<math>\mu\text{g/L}</math>)</b>	-	0.67	-	1.34
<b>Mg</b>	0.093	0.081	0.162	0.162
<b>Mn</b>	0.00086	0.008	0.016	0.016
<b>Ni</b>	0.019	0.0096	0.019	0.019
<b>Pb</b>	0.068	0.040	0.080	0.080
<b>Se (<math>\mu\text{g/L}</math>)</b>	-	2.18	-	4.36
<b>Sb</b>	0.017	0.006	0.012	0.012
<b>Zn</b>	0.017	0.014	0.028	0.028

por ambos métodos, los valores calculados de la t de Student y la significación o no de las diferencias encontradas para un 95 % de confiabilidad.

En la Tabla VIII se ve que solo 4 elementos pudieron ser comparados porque la mayoría no fueron detectados por alguna de las técnicas o por ninguna. En el caso del Mg se encontró una diferencia significativa, pero el valor de la diferencia es menor al 5% de la concentración del elemento y esto se considera satisfactorio para este tipo de análisis. Además, esta diferencia fue evaluada de acuerdo a la Norma ASTM:D1976-96, epígrafe 14 (Precision and Bias) y resultó satisfactoria.

**Tabla VIII.- Evaluación del sesgo. Muestra de agua natural. (Contenidos en  $\mu\text{g/mL}$ ).**

Elemento	Valor de EAA	Valor de ICP	t calculada	Signif.
<b>As (<math>\mu\text{g/L}</math>)</b>	21.82	ND	-	-
<b>Cu</b>	0.047	0.047	0.000	No
<b>Fe</b>	0.189	0.196	0.484	No
<b>Mg</b>	3.45	3.67	4.218	Si
<b>Mn</b>	ND	0.012	-	-



<b>Ni</b>	ND	0.0076	-	-
<b>Zn</b>	0.078	0.087	1.634	No

La Tabla IX por su parte muestra que no hay diferencias significativas entre los resultados obtenidos por ambos métodos para ninguno de los elementos analizados. En el caso de los elementos Ag, Ba, Hg y Se como no se empleó el ICP-AES para la determinación fue empleada para hacer el estudio del sesgo una prueba de recobrado, siguiendo las indicaciones de la bibliografía antes citada en este epígrafe. Los resultados se muestran en la Tabla XI. Los recobrados obtenidos para todos los elementos están dentro de los valores aceptados, por lo que podemos afirmar que no hay contribuciones significativas al sesgo.

**Tabla IX.- Evaluación del sesgo. Muestra de agua residual. (Contenidos en µg/mL).**

<b>Elemento</b>	<b>Valor de EAA</b>	<b>Valor de ICP</b>	<b>t calculada</b>	<b>Signif.</b>
<b>As (µg/L)</b>	0.432	0.414	0.826	No
<b>Cd</b>	0.048	0.048	0.000	No
<b>Cr</b>	1.044	1.014	1.759	No
<b>Cu</b>	0.493	0.473	1.844	No
<b>Fe</b>	0.203	0.216	1.040	No
<b>Mg</b>	3.127	3.049	1.876	No
<b>Mn</b>	0.058	0.060	0.787	No
<b>Ni</b>	0.535	0.537	0.287	No
<b>Pb</b>	1.055	1.081	1.408	No
<b>Sb (µg/L)</b>	0.413	0.419	0.999	No
<b>Zn</b>	0.213	0.206	0.932	No

**Tabla XI.- Evaluación del sesgo por pruebas de recobrado. (Contenidos en µg/mL).**

<b>Elemento</b>	<b>Contenido en la muestra (µg/mL)</b>	<b>% de Recobrado.</b>
<b>Ag (µg/mL)</b>	0.142	97.3
<b>Ba (µg/mL)</b>	2.57	100.3
<b>Hg (µg/L)</b>	8.96	97.8
<b>Se (µg/L)</b>	17.34	100.4

## Conclusiones

Para obtener resultados satisfactorios en este tipo de muestras de bajo contenido es necesario construir gráficos de calibración de solo un orden de magnitud de las concentraciones de los estándares en ICP-AES y menores en algunos casos para EAA.

Los gráficos de calibración obtenidos de esta forma mostraron siempre altos coeficientes de correlación y permitieron obtener valores similares a los correspondientes a una muestra certificada por ambos métodos.

Los límites de detección obtenidos por ICP-AES fueron mejores que los de EAA, excepto para los elementos As, Se y Sb que fueron analizados por EAA con generación de hidruros y para el Hg analizado por EAA con vapor frío.



Se obtuvo la incertidumbre combinada (Uc) y expandida (U) con factor de cobertura 2 para las dos muestras de aguas, por ambos procedimientos, y estas se consideran satisfactorias, teniendo en cuenta los contenidos a los que corresponden en cada caso.

No se observaron contribuciones significativas al sesgo en las determinaciones realizadas a ambos tipos de agua, para ninguno de los elementos, por lo que podemos asegurar que los procedimientos desarrollados son exactos.

## BIBLIOGRAFIA

- ASTM:D1976-1996: Standard Test Methods for Elements in Water by Inductively Coupled Argon Plasma Atomic Emission Spectroscopy.
- Dean, J.A. (1992): Lange's Handbook of Chemistry, 14 Edición, McGRAW-HILL, New York.
- Dobb D.E, J. Heitschmidt, T.M. Hal (1996): 'A Comparison of Radial and Axial-viewed ICP/AES Instruments for the Determination of As, Ag, Cd, Pb, Se and Tl in Environmental Samples'. The Pittsburgh Conference, Chicago, IL, March 5, Paper 238P.
- EPA/600/R-1994/111 (1994): Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometric Method for Trace Element Analysis of Water and Wastes.
- Harmonised Guidelines for the In-House Validation Methods (1999), IUPAC-ISO-AOAC, Analytical Chemistry Division.
- ISO 11885 : 1996.- Calidad Del Agua. Determinación de 33 Elementos por Espectroscopia de Emisión Atómica con Plasma Inductivamente Acoplado .
- Letourneau V.A., B.M. Joshi, L.C. Butler, (1987): Comparison of Furnace AA Spectral Interferences between a Continuum and Zeeman Background Correction Spectrometer. At. Spectrosc., 8 (5), 149).
- Meyer G. A (1987): A Review of Sequential and Simultaneous ICP Spectrometers for Trace Metal Analysis. Anal. Chem., 59, 1345A-1354A.
- Microwave Digestion Applications Manual (1994), Environmental EPA SW 846-3015; CEM Corporation, Printed in USA.
- NMX-AA-051-SCFI (2001): Análisis de agua. Determinación de metales por Absorción Atómica en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas. Método de prueba.
- Pilon M. J., Ronald L. Stux, and Robert W. Foster (2000): Achieving improved optical emission spectroscopy performance through advances in charge injection device detector technology. AMERICAN LABORATORY, Application Notes, 1-3.
- Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement (2000), EURACHEM/ CITAC Guide, second edition.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1998), 20<sup>th</sup> Edition, págs 2-36,2-37.
- Taylor B.N. and Chris E. Kuyatt, (1994 Edition): Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results. NIST Technical Note 1297.
- Villanueva M., M. Catasús, E. D. Salin, M. Pomares (2000): Study of mixed-matrix effects induced by Ca and Mg in ICP-AES, J. Anal. At. Spectrom., Vol. 15, No7, 877 – 882.
- Villanueva M., M. Pomares, M. Catasús, J. Díaz (2000): Application of the Factorial Design for the Description and Correction of Matrix Effect in ICP-AES, Química Analítica de España, Vol.19, No 1, 283-289
- Winge R.K., V.A. Fassel, R.N. Kniseley, E. Kalb, W.J. Haas, Jr, (1977): Determination of Trace Elements in Soft, Hard, and Saline Waters by the ICP Multi-element Atomic Emission Spectroscopic Technique. Spectrochim. Acta, Part B, 32, 327 – 345.



## TECNOLOGÍA DE MODIFICACIÓN TERMICA OXIDATIVA DE LA ESTRUCTURA DE LA ASFALTITA DE BAJA LEY

**MSc. Miguel Anaya Alfonso, Inv. Auxiliar, Ing. Anolan Díaz Fernández, Inv. Agregado**

Centro de Investigaciones para la Industria Minero Metalúrgica (CIPIMM)

### RESUMEN

La asphaltita de la provincia de Pinar del Río yacimiento Manuela esta catalogada como una asphaltita de baja pureza debido a que contiene hasta un cincuenta y cuatro por ciento de materia mineral. Por esta razón no ha sido atractiva para su utilización con fines industriales en la producción de compuestos asfálticos.

La tecnología desarrollada en el CIPIMM permite obtener un asfalto termoplástico para la confección de artículos fundidos en caliente y a presión, tales como: losas impermeabilizantes para techos, piscinas, cisternas, recubrimientos hidroaislante, discos para la práctica de tiro deportivo, etc. La posibilidad de fabricación de estos productos valoriza la asphaltita como materia prima.

La tecnología comprende la fundición de la asphaltita, adición de relleno y estabilizantes. Conformada la masa se homogenea y estabiliza el contenido de materias volátiles, así como su punto de reblandamiento. La masa se extrae del reactor depositándose en bandejas hasta su endurecimiento y se mide hasta una granulometría de 3 mm. El producto se envasa en sacos multicapas para su comercialización como materia termoplástica.

El trabajo comprende un análisis técnico económico ambos resultados muy satisfactorios.

## TECHNOLOGY TO THERMICALLY MODIFY LOW GRADE ASPHASTITE

### SUMMARY

In the Pinar del Rio Province there is a fairly large grahamite vein. This deposit has been reported as low grade asphaltite because it contains 50-57 per cent ash mineral matter. For this reason the ore is not economically attractive for the production of asphaltic compounds.

CIPIMM has developed a to obtain thermoplastic asphaltite which allows the production thermomoulded articles by pression, such as: impermeable roof coating compounds, swimming pools, cisterns, water tanks, etc., using the low grade ore.

This technology includes: fusion, filling and stabilizer addiction grinding and packing

The process is tecno-economic satisfactory.



## Introducción.

La asphaltita es una sustancia caracterizada por su elevado punto de fusión agrupándose en tres clases denominadas: gilsonita, pez lustrosa y grahamita. Esta diferenciación fue establecida por el científico H. Abraham [1] atendiendo a su diferenciación en el punto de fusión:

Tipo de asphaltita	Punto Fusión (a y b), °C	Carbón fijo, %
Gilsonita	132-204	10-20
Pez lustrosa	132-190	20-30
Grahamita	188-280	30-55

En Cuba existen dos variedades de asphaltita: brillantita cubana que esta clasificada como intermedia entre la gilsonita y la pez lustrosa y es una asphaltita selecta (contenido de ceniza < 1 %). Su explotación del yacimiento Crispin-Bellamota no es económica actualmente por ser una mina subterránea. La segunda variedad es la grahamita cubana y su yacimiento se encuentra en la Provincia de Pinar del Río donde se ubica la mina Manuela con explotación a cielo abierto y una reserva considerable. Estos aspectos hacen a esta mina atractiva económicamente.

Hasta hoy la grahamita se consideró un mineral con un bajo valor industrial debido básicamente a su contenido de materia mineral de hasta valores >54 %.

El objetivo de nuestro trabajo es valorizar comercialmente la “grahamita cubana” y diversificar la producción de productos asfálticos industriales empleándola como materia prima base.

## 2.0.0. Materiales y Métodos.

### 2.1.0. Materiales.

Asphaltita Manuela. Esta asphaltita de acuerdo a la clasificación establecida [1] es una grahamita. Los yacimientos de la provincia de Pinar del Río, se encuentran ubicados en la región comprendida entre Bahía Honda, Mariel y Artemisa, aunque los de mayor importancia se encuentran situados en la zona que va de Mariel a Cajayabos.

Su reserva estimada sobrepasa los 20 millones de toneladas. Es una materia de baja calidad por contener altos % de materia inorgánica y un punto de fusión inferior al punto de inflamación. Sus características son las siguientes:

Tabla I Características de la asphaltita Manuela.

Índices	Unidades	Valor
Punto de fusión (a y b)	°C	177-186
Punto de inflamación (copa abierta)	°C	244
Ceniza	%	40-45
Azufre	%	5-8
Carbón fijo	%	56-58
Solubilidad en CS <sub>2</sub>	%	56
Solubilidad en C Cl <sub>4</sub>	%	98-98.6
Pérdida a 161 °C	%	0.42
Humedad	%	3-4
Valor calórico	kJ	8300



**Estabilizadores.** Como estabilizadores de la degradación de las mezclas asfálticas se emplea el MAP (mezcla de ácidos grasos pesados y parafinas con longitudes de cadena que oscilan entre 16 y 34 átomos de carbono).

**Carbonato de calcio.** El carbonato empleado es el producido por la Empresa Geominera Habana y se utiliza como relleno de la asphaltita. Su granulometría es de 0.074 mm (200 mesh).

### 3.2.0. Métodos.

**Análisis químico.** Aplicación de las normas cubanas y las instrucciones técnicas elaboradas de acuerdo al Manual de Procedimientos del Dpto. AQ-CIPIMM.

- NC 54-80 Asfalto toma de muestras.
- NC 54-48 Determinación del punto de reblandamiento de anillo y bola, °C.
- NC 54-23 Determinación de la penetración.
- NC 54-25 Asfaltos oxidados.
- NC 54-79 Determinación del peso específico.
- NC 54-119 Determinación de la pérdida de peso por calentamiento.
- NC 54-79 Determinación de la solubilidad en Nafta 88°Be, bisulfuro de carbono y tetracloruro de carbono.
- DIN 55-928 Coating materials and protective septem.
- IT 1-89 Determinación de carbón fijo.
- IT 2-89 Determinación PPI
- IT 3-89 Determinación de viscosidad.
- IT 4-89 Determinación de densidad.
- IT 5-89 Determinación del contenido de agua en materiales asfálticos.

**Rayos X.** Mediante el análisis de rayos X se ha establecido que los asfaltenos tienen propiedades cristalinas débilmente acusadas. La estructura cristalina de los asfaltenos nos recuerda la red cristalina del grafito debido a la existencia de planos (capas) de ordenación bidimensional, pero se distingue por la ausencia de una ordenación tridimensional de las capas unas con respecto a las otras. Este sistema se denomina turbostrático y es característica también de la hulla y el lignito, el coque, etc.

En los ensayos de determinación del contenido de asfaltenos para determinar el grado de oxidación (NC 54-79) los difragnetogramas no muestran los puntos cristalinos debido a que los asfaltenos se obtienen como una masa amorfa [1,5] y compuestos volátiles no determinados.

**Espectroscopia infrarroja.** Este método nos permite determinar variaciones en el grupo carbonilo por la variación de la intensidad de sus bandas de absorción a este cambio se le ha denominado "índice de carbonilo". Y esta asociado con reacciones de oxidación, polimerización, dehidrogenación, volatilización y migración de aceites [1,5].

**Análisis térmico.** Mediante el análisis de los termogramas se determinó que la muestra de asphaltita Manuela tomada posee una fracción bituminosa correspondiente al 32 % en peso y que la fracción inorgánica es del 57 % con un 6 % de agua [1,5].





## Tecnología de obtención de la “asfaltita termoplastica”.

### Descripción de las operaciones del proceso tecnológico de obtención.

#### - Preparación del mineral.

La asfaltita se recepciona con una granulometría de 10 mm reduciéndola por molienda en un molino de rodillos corrugados a una granulometría de (-3.0 + 0.05) mm.

- Fundición. La asfaltita molida se funde en un reactor de 2 m<sup>3</sup> de capacidad a una temperatura de 230-250°C. Fundida la fracción bituminosa se agita la pasta hasta su homogenización.
- Estabilización. Homogenizada la asfaltita se mantiene con agitación durante 20 minutos inyectando aire para facilitar la evolución de los compuestos volátiles y oxidar el azufre.
- Mezclado. Estabilizada la masa de asfaltita fundida se adiciona carbonato de calcio en las proporciones calculadas sobre la base del contenido de sólidos en la masa (NC 54-79) hasta tener un contenido de sólidos del 70 %.
- Solidificación. La asfaltita estabilizada y reformulada se descarga en las cantaras de enfriamiento hasta su solidificación.
- Molienda y envase. Solidificada la mezcla se muele en el molino de rodillos corrugados hasta una granulometría de (-3,0, + 0.05) mm y se envasa en sacos multicapa conteniendo 50 kg/saco.

### 3.0.0.- Resultados y Discusión.

Tabla I. Análisis granulométrico de la asfaltita molida (molino de rodillos corrugados).

mm	%	% acumulado
- + 4.698	21.8	21.8
-4.698 + 3.327	10.82	32.62
-3.327 + 2.90	8.0	40.62
-2.90 + 1.00	17.02	57.64
-1.00 + 0.0589	18.78	76.42
-0.0589	23.58	100.00

Se evaluaron diferentes tipos de molinos con la condición de no mojar el mineral ya que conllevaría a un mayor gasto de energía en la fundición debido a la necesidad de vaporizar el agua que si adhiere a las partículas de mineral. Siendo el más eficiente el molino de rodillos corrugados donde el grado de fundición de la fracción bituminosa por efecto del calor liberado en la molienda es despreciable. Esta granulometría cumple con los requerimientos de la tecnología desarrollada.

Tabla II. composición de las asfaltita termoplástica.

Composición		Unidades	Valor
Asfaltita		%	30
Relleno		%	70
Temperatura Martens		°C	105
Resistencia Mecánica	compresión	kPa	150-370
	Flexión	kPa	60-105



La tecnología desarrollada utiliza el mineral que acompaña a la fracción bituminosa como relleno e incorpora aproximadamente entre un 20 y 30 % de carbonato de calcio para alcanzar el 70 % de relleno en la composición de la “asfaltita termoplástica” [2,4].

El % de carbonato a añadir a la formulación se calcula determinando el % en peso de la fracción mineral de una muestra representativa tomada del lote de asfaltita que se esté procesando. La determinación se realiza utilizando la NC-54-79. El relleno se adiciona a la mezcla tomando como base el contenido de bitumen en la asfaltita.

En la tabla II podemos apreciar que la temperatura de distorsión de la asfaltita termoplástica es de 105°C (temperatura según Martens), es decir que una barra de 10 cm x 1 cm comenzará a doblarse bajo una carga de 200 g situados a un extremo (brazo de 10 cm) a una temperatura de 105°C. Este valor nos da una idea de su resistencia mecánica a flexión bajo temperatura. Su resistencia mecánica estática bajo carga es de 370 kPa a compresión y de 105 kPa a flexión (valores máximos) para probetas de 2 cm de diámetro y 1 cm<sup>2</sup>. La resistencia mecánica puede ser incrementada de acuerdo a los requerimientos de la aplicación de la pieza conformada incrementando el espesor del artículo prensado [2,3].

Tabla III. % de variación en peso en función del tiempo de exposición en condiciones de intemperismo de la asfaltita termoplástica.

% $\Delta$ P	Punto 1				Punto 2				Punto 3			
Tiempo (meses)	6	12	18	24	6	12	18	24	6	12	18	24
ATP (sin MAP)	0.50	4.0	6.0	10.0	1.2	5.0	7.0	14.0	2.5	8.0	11.0	20.0
ATP (con MAP)	0.00	0.8	1.0	1.2	0.0	1.0	1.3	1.5	2.2	3.9	5.4	5.5

Punto 1: ambiente rural.

Punto 2: ambiente industrial.

Punto 3: ambiente salino.

Como podemos observar que la formulación que contiene el MAP presenta un grado de deterioro menor que la que no contiene el estabilizador. En los puntos 1, 2 y 3 se aprecia una tendencia hacia la estabilización en la ATP con MAP, mientras que en la formulación sin MAP hay un incremento ascendente en la variación de peso indicándonos un grado de deterioro en incremento. El punto 3 es el de mayor %  $\Delta$  P debido fundamentalmente al ambiente salino que es el más agresivo (rayos solares, sal, agua, partículas de arena, etc).

Donde:

$\Delta$ P: % de variación en peso.



Las aplicaciones realizadas fueron las siguientes:

Aplicación	Lugar	Tiempo de exposición
Losas de 20x20x2 cm (losas para los estanques de los cristalizadores de sal).	Salina Bidos	10 años
Losas de 10x10x2 cm (losas para el piso de los baños de los coches de ferrocarril climatizados)	Piso de vagones de ferrocarril climatizados	6 años
Tejas de 20x20x2 cm	Techo de edificaciones múltiple	6 años
Tejas de 20x20x2 cm	Piso de la planta de tratamiento de agua	3 años

#### Costo de producción de la asphaltita termoplástica.

**Costo estimado de producción de una tonelada de ATP fabricada a partir de la asphaltita Manuela.**

Materias primas	UM	NC	Precio	Costo
Asphaltita	TM	0.3	\$ 150.00	\$ 40.00
Carbonato	TM	0.7	80.00	56.00
Estabilizante	TM	0.015	180.00	2.70
			Sub-Total	\$ 98.70
Energía				8.55
Salario				32.55
Otros gastos				38.75
Depreciación				15.59
Costo unitario				194.14
Ganancia (20 %)				38.82
Precio				<u>\$232.97</u>

#### 4.0.0 Conclusiones.

La tecnología desarrollada permite la obtención de una asphaltita termoplástica que permite:

- Emplear integralmente la grahamita aprovechando la fracción inorgánica no utilizable hasta el momento.
- Ampliar la utilización del carbonato de calcio.
- Obtener artículos moldeados de alta resistencia mecánica y estables ante los efectos de degradación del intemperismo en diferentes ambientes.
- Emplear como agente estabilizante un desecho de la fabricación del PPG el MAP.



### **5.0.0. Bibliografía.**

1. Abraham H. (1948) Asphalts and allied substances. Fifth Edition. D. Van Nostrand Company, Inc., New Yorks, USA
2. Kyoichi, T (1995) Asphatts Composition. Nippon Elastomer KK Japan.
3. Mac Donald, J (1995) Proceso de modificación de rocas asfálticas Patente 5284015 USA.
4. Osamu, T. (1997) Asphalts Shut Susukui Motor Corp. Japan.
5. Velázquez, N (1972) Asfaltos. Ed. Revolución. Cuba.



## LOCALIZACION Y EVALUACION DE FUENTES NACIONALES PORTADORAS DE POTASIO PARA SU USO COMO FERTILIZANTES.

***Ing. Ma. Del Carmen Camporredondo Noval; MSc. Martha Velásquez Garrido; Téc. Ma. Lourdes Vivas Larrinaga; Ing. C. Rafael Casto Castillo; Ing. Rubén Aja Muñiz.***

*\*Centro de Investigaciones para la Industria Minero Metalúrgica (CIPIMM), Varona No. 12028 Km 1 1/2, Boyeros, Ciudad de La Habana CP 11800, Cuba, [cipimm@ip.minbas.cu](mailto:cipimm@ip.minbas.cu).*

### RESUMEN.

Como una vía de ampliación del aprovechamiento integral de nuestras fuentes portadoras de potasio minerales y vegetales, se realizó una búsqueda bibliográfica para localizar yacimientos minerales y subproductos de procesos industriales con altos contenidos de este elemento para ser utilizados como mejoradores de suelos y fertilizantes naturales imprescindibles en algunos cultivos.

Se obtuvo una muestra representativa del mineral del Yacimiento Hatillo con un contenido de 11.4 % de  $K_2O$ , se realizó la caracterización del mismo, se estudió la solubilización del potasio por varios métodos y se preparó una fórmula fertilizante NPK 2-7-2 usando mineral Hatillo, roca fosfórica Trinidad de Guedes Tipo III y zeolita Tasajeras obteniéndose un Fertilizante NPK mejorador de la calidad del suelo, de alta demanda en la agricultura.

Se localizaron y analizaron otras fuentes portadoras de potasio recomendadas en la literatura como son: polvos de crudo y cemento de los electrofiltros de cemento, muestras de bagazo y vinaza de centrales azucareros, hollejos de cacao y carbones primarios de coco y casuarina, obteniéndose que los de mayor concentración de potasio son las cenizas de hollejos de cacao, el polvo de crudo y de cemento y la vinaza.

Lo interesante de estos productos es que pueden ser utilizados como mejoradores del suelo sin necesidad de grandes inversiones para su procesamiento y aplicación.

As a way of widening the fact of taking an integral advantage of our mineral and vegetable potassium sources, a bibliographic research was made to locate mineral deposits and by-products of industrial processes with high contents of this element to be used as soil quality improvers and natural fertilizers, indispensable in agriculture.

## LOCATION AND EVALUATION OF NATIONAL SOURCES OF POTASSIUM CARRIERS TO BE USED AS FERTILIZERS.

### ABSTRACT

A representative mineral sample from Hatillo deposit was obtained with a  $K_2O$  content of 11.4 %. We also characterized it, studying the solubility of potassium by different methods preparing also a fertilizer formula NPK 2-7-2 using Hatillo mineral, Trinidad de Guedes phosphoric rock Type III and Tasajeras zeolite, obtaining a Complete Potassium-Phosphorus Fertilizer.

We located and analyzed other sources of potassium carriers, such as: crude and cement dusts from cement electrofilters, bagasse and vinasse samples from sugar refineries, cocoa hulls and coconut and casuarine charcoals, finding that ashes from cocoa hulls, crude and cement dusts and vinasse had the highest potassium content.

The most interesting aspect concerning these products is that they can be used as soil quality improvers without needs of great investments for its process and application.



## Introducción.

El objetivo de este trabajo es obtener fertilizantes o mejoradores de suelos ricos en potasio aprovechando fuentes minerales de poco uso y otras fuentes vegetales.

Uno de los elementos mas usados en los fertilizantes agrícolas es el potasio, en la actualidad y teniendo en cuenta la conservación del medio ambiente debemos evitar el uso de fertilizantes químicos sustituyéndolos por productos naturales.

El potasio aunque no interviene en la composición de los compuestos orgánicos de las plantas, juega un importante papel en el metabolismo de los carbohidratos y las proteínas, intensifica la utilización de nitrógeno en forma amoniacal, influye en el estado físico de los coloides de la célula, eleva la capacidad del protoplasma para retener el agua, la resistencia de las plantas al marchitamiento y deshidratación prematura, elevando al mismo tiempo su resistencia a los cortos períodos de sequía, aumentando la resistencia de la planta al frío debido a la acumulación de azúcares. Los cultivos más exigentes al potasio son: las viandas, las hortalizas, el girasol y el tabaco. En forma de sales, el potasio puede usarse como:

- Cloruro de potasio, que es el fertilizante fundamental, se puede aplicar a todos los suelos y en todos los cultivos excepto el tabaco.
  - Sulfato de potasio, soluble en agua, se usa para el tabaco, cítricos, viñedos y otros cultivos sensibles al cloro.
  - Sulfato potásico-magnésico, similar al sulfato, se usa en todos los suelos y cultivos, principalmente en el tabaco, la uva y la papa.
- Se usan también en grandes cantidades fertilizantes mixtos de N, P y K.

## Localización de la materia prima.

Se realizó una búsqueda bibliográfica detallada para localizar:

- Qué minerales en Cuba podían ser utilizados como fuentes de potasio, teniendo en cuenta su concentración, composición química y con qué reserva se cuenta, y
- Qué procesos industriales tienen como residuos sub productos o cenizas con altos contenidos de potasio.

## Resultados de la búsqueda bibliográfica efectuada.

Partiendo de una Reseña sobre Procesos de Obtención de Compuestos de Potasio y una Información sobre Fuentes de Potasio para la Agricultura realizados en el 2000, se hizo una búsqueda bibliográfica obteniendo que de los informes revisados los de mayor interés fueron:

- Fondo Geológico del MINBAS.

1. Inf. No. 4417- Tobas Zeolitizadas Olimpo (1995), objetivo paralizado, sin uso en la actualidad.

Se realizaron estudios de diferentes sectores, siendo de nuestro interés el del Sector San Miguel de los Baños en el que se encuentra el Yacimiento de Tobas Vitroclásticas de Hatillo, del que se tomaron muestras que fueron analizadas en el Laboratorio de Isaac del Corral y





en el Instituto de Geología y Paleontología obteniéndose que el contenido promedio de cada elemento en % es:

$\text{SiO}_2$  – 58.72 ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 16.89 ,  $\text{TiO}_3$  – 0.65 ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 5.13 ,  $\text{FeO}$  – 0.18 ,  $\text{SO}_3$  – 0.11 ,  $\text{Na}_2\text{O}$  – 0.91 ,  $\text{K}_2\text{O}$  – 10.71

Su capacidad de intercambio catiónico medio es:

$\text{Ca}^{+2}$  – 39.17 ,  $\text{Mg}^{+2}$  – 5.79 ,  $\text{Na}^{+1}$  – 31.04 ,  $\text{K}^{+1}$  – 7.29

Y que es un mineral Tipo Natural de Mena III. Este mineral se recomienda para ser usado en la construcción, en zeopónicos, preparación de cama animal, mejoramiento de suelos y como fertilizante.

2. Inf. 4977 (2000)- Reconocimiento para la localización y evaluación de menas de potasio en varios sectores de la Isla de la Juventud.

Este es un trabajo realizado por los Cros. de la Empresa Geominera Isla de la Juventud, la materia prima estudiada son Menas de Potasio y el uso industrial recomendado es como agromenas.

En la Isla de la Juventud hay materiales en los que resulta fácil extraer el potasio como  $\text{K}_2\text{O}$  ya que en la mayoría de los casos son subproductos de la minería y/o el beneficio de los caolines o se encuentran aflorando a la superficie por lo que son extraíbles con poco costo, son materiales deleznales por lo que se abarata su molienda y con un pretratamiento se puede solubilizar gran parte del potasio.

Los resultados mas interesantes se encontraron en el sector Lela con un contenido medio de un 3.98 % de  $\text{K}_2\text{O}$  y recursos de 226800 t.

Se recomienda su utilización como relleno mezclado con la adición de pequeñas cantidades de fertilizantes e incluso con la adición de otros aditivos y mejoradores del suelo.

3. Inf. 271/1974- Revisión de diferentes procesos para la recuperación del Mg, K y Br.

Se investiga la recuperación de estos tres elementos partiendo de agua de mar a 3.5° Bé con contenidos:

$\text{NaCl}$ - 29.25,  $\text{Mg}$ - 1.52,  $\text{K}$ - 0.38 y  $\text{Br}$ - 0.0635 ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ).

Los cálculos se realizaron para un 80 % de recuperación y se obtuvo que al año se obtendría:

$\text{NaCl}$ -160000,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ - 24500,  $\text{ClK}$ - 4340, 239 (TM/año).

- En otros documentos revisados encontramos que:

- El polvo de cemento, desecho de los electrofiltros de la industria del cemento (carente de cloro) se puede utilizar como fertilizante básico en suelos ácidos para cultivos susceptibles al cloro y mejora si se mezcla con turba en una pequeña proporción de 1:1.

- Las cenizas vegetales, los hollejos de cacao en polvo, y otros residuos vegetales poseen altos contenidos de potasio.

- Son portadores de potasio también los feldespatos y caolines, pero el tratamiento para solubilizar las sales es difícil.

## **Materiales y métodos.**

### **Materia prima.**

Este trabajo se desarrolló con mineral del Yacimiento Hatillo, del Sector San Miguel de los Baños ubicado en el Municipio de Jovellanos, el cual tiene un contenido de potasio como  $\text{K}_2\text{O}$  de 11.40 %, y una reserva de mas de dos millones de toneladas [1].



### Preparación de la muestra.

Se trabajó con una muestra representativa del mineral Hatillo de 1 t, la cual se molió, homogeneizó y cuarteó, hasta obtener una muestra de 100 kg con una granulometría de  $-1$  mm, de la cual se tomó 1 kg y se molió hasta 0.074 mm para su caracterización.

### Caracterización del mineral Hatillo.

Una muestra representativa del mineral se caracterizó en el Laboratorio Analítico y los resultados se muestran en la Tabla I

Tabla I Composición química del mineral Hatillo en %.

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
50.82	15.44	0.68	4.52	0.089	0.13	< 0.06	11.40

Se realizó también el análisis de Rayos X obteniéndose que el mineral Hatillo es un Feldespato Potásico, del tipo Sanidina Desordenada, su fórmula química es  $\text{KSi}_3\text{AlO}_8$  y posee además una pequeña cantidad de arcilla (montmorillonita).

### Pruebas de lixiviación del mineral hatillo.

Conociendo que el tratamiento para solubilizar las sales de los feldespatos es muy difícil, decidimos hacer una prueba preliminar de lixiviación con diferentes soluciones.

Teniendo en cuenta los resultados de esta prueba, el próximo paso será optimizar mediante un Diseño de Experimentos, parámetros como:

- Concentración de la solución lixiviadora.
- Relación líquido-sólido.
- Tiempo de contacto.
- Temperatura.

### Pruebas preliminares de lixiviación. Condiciones de trabajo.

- Lixiviación estática: en beakers de 1 litro de capacidad.
- Granulometría del mineral:  $-1$  mm
- Relación líquido/sólido: 5/1
- Concentración de las soluciones lixiviadoras: 10 %
- Tiempo de contacto: 24 horas
- Soluciones utilizadas: ácido fosfórico, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, sulfato de amonio, fosfato de amonio y fosfato monobásico de potasio ( se seleccionaron estas soluciones ya que sus sales tienen utilidad en la agricultura).

Una vez transcurrido el tiempo fijado, se separaron ambas fases por decantación y se analizaron los licores, los resultados se muestran a continuación en la Tabla II.



**Tabla II Resultados de la lixiviación del mineral Hatillo en g/L.**

Solución Lixiviadora	SiO <sub>2</sub>	FeO	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O
ClH	0.40	0.033	0.094	0.450	0.41	0.200
SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	0.20	0.033	0.160	1.000	3.29	0.200
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1.00	0.033	0.220	0.790	0.98	0.025
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	1.50	NSD	0.054	0.003	0.38	0.037
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NSD	NSD	0.063	0.002	3.64	0.180
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0.20	NSD	0.130	0.003	0.38	35.28

Leyenda: NSD, no se detecta.

Se calculó el porcentaje de recuperación de potasio como K<sub>2</sub>O sólo con el valor obtenido de la lixiviación con KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, ya que los demás están muy por debajo según se aprecia en la Tabla anterior, obteniéndose un 5.22 % de recuperación de K<sub>2</sub>O.

Como se observa la extracción del K<sub>2</sub>O en casi todos los casos es muy baja, por lo que no procede hacer el diseño de experimentos para optimizar la lixiviación. En el caso de la lixiviación con fosfato monobásico de potasio, se logra un valor de extracción considerable teniendo en cuenta la estabilidad del mineral, lo cual nos indica que es posible la solubilización del potasio y debemos realizar estudios posteriores variando los parámetros de lixiviación u otros tratamientos

### **Preparación de una fórmula fertilizante npk.**

Conociendo la importancia del uso de fertilizantes naturales para el cuidado del medio ambiente y la naturaleza en su totalidad y analizando los resultados obtenidos de la caracterización del mineral Hatillo, la recomendación de que puede ser usado en fertilizantes y mejoradores de suelos, y los resultados satisfactorios del uso de la zeolita amónica y de otros compuestos como los zeofert en la agricultura, se decide preparar una fórmula fertilizante NPK [2,4] utilizando:

- Mineral Hatillo, con 11.40% de K<sub>2</sub>O
- Roca Fosfórica Trinidad de Guedes, Tipo III, con 14 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [3]
- Zeolita Tasajeras en forma amonio, como portadora de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (la zeolita fue tratada con solución de sulfato de amonio 64 g/L en una relación L/S = 0.65 durante 72 horas, condiciones tomadas de trabajos anteriores que garantizan un 2 % de NH<sub>4</sub> en la zeolita)

### **Estudio de la solubilidad potasio y del fósforo.**

Teniendo en cuenta la poca solubilidad del mineral Hatillo y de la roca fosfórica, se decide realizar un estudio cinético de desorción del potasio y del fósforo con la fórmula fertilizante NPK preparada, bajo las siguientes condiciones:

Fórmula NPK = 2-7-2

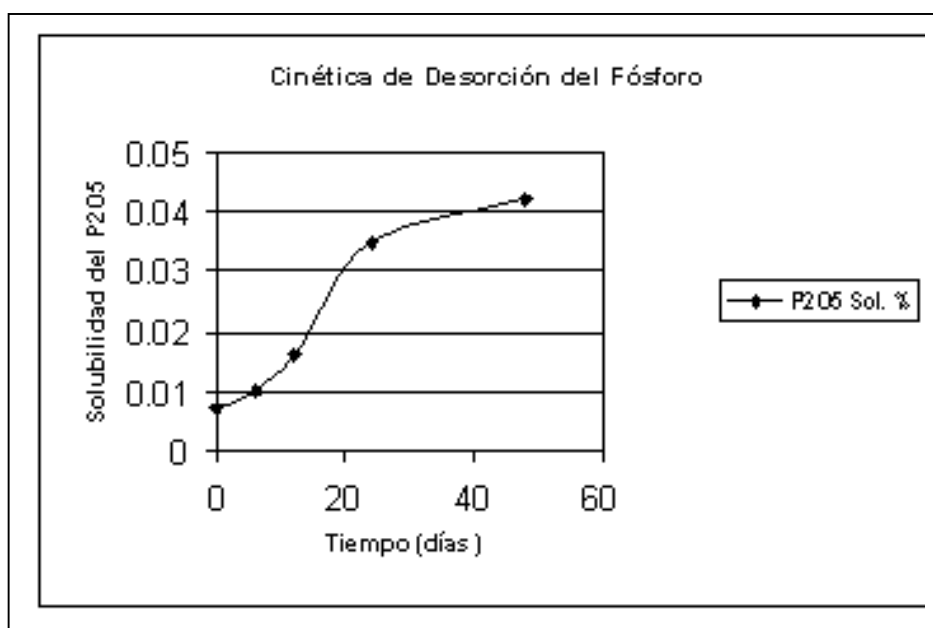
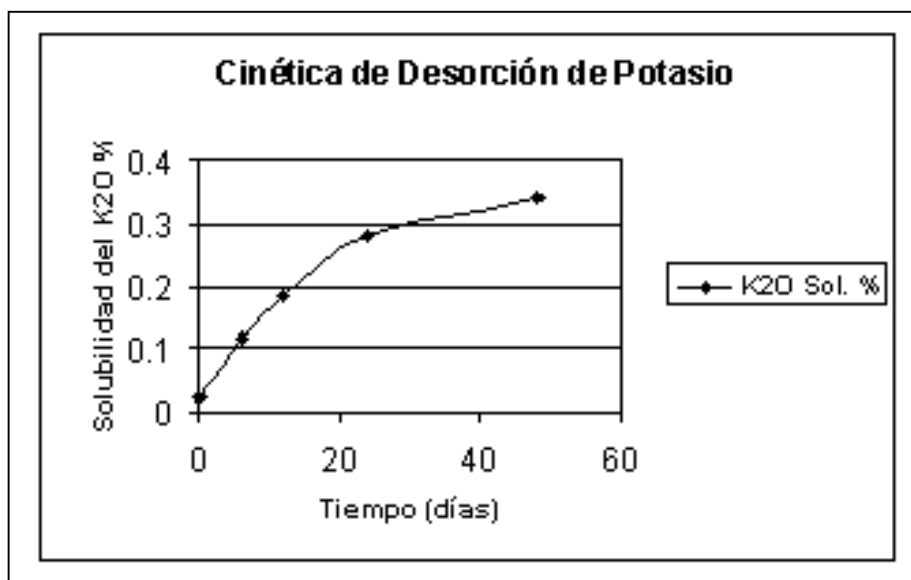
Relación Z/RF: 3.5

Tiempos de contacto estudiados: 0, 6, 12, 24 y 48 días

A las muestras NPK (homogeneizadas en seco) se les añadió agua que es la que sirve de vehículo para el proceso de reacción (transferencia de cationes, reacción química, sorción) y se



fueron tomando muestras hasta los 48 días. A las muestras sólidas, secas y molidas, se les determinó el contenido de potasio y de fósforo solubles en %, los resultados se muestran a continuación en los siguientes gráficos.





De acuerdo a los resultados de la cinética de desorción estática realizada con la formulación preparada, se observa que la liberación del potasio y del fósforo ocurre lentamente lo cual es recomendable para su mejor asimilación por las plantas. Estos resultados serán corroborados con las pruebas agronómicas que se están efectuando actualmente por un grupo de investigadores del Instituto de Suelos.

### Otras fuentes de Potasio.

La caracterización de las otras fuentes de potasio reportó los siguientes contenidos de  $K_2O$ :

Polvo de crudo de los electrofiltros de cemento	0.47 %
Polvo de cemento los electrofiltros de cemento	0.77 %
Cenizas de hollejos de Cacao	2.97 %
Cenizas de carbón primario de Coco	0.30 %
Cenizas de carbón primario de Casuarina	0.014 %
Bagazo de Caña de Azúcar	0.076 %
Vinaza	4.18 g/L

De las fuentes estudiadas las de mayor contenido de potasio son : las cenizas del hollejo de cacao, el polvo de cemento y el crudo de los electrofiltros de cemento y la vinaza , por lo que en la continuidad del trabajo se definirán claramente la caracterización total de las mismas y las reservas y aseguramientos de éstas para el estudio de factibilidad de las tecnologías o alternativas tecnológicas a emplear .

### Conclusiones.

1. Es factible obtener un Fertilizante NPK mejorador de la calidad del suelo, utilizando Zeolita Tasajeras en medio amonio y recursos minerales nacionales de poco uso en la actualidad, como son el mineral del Yacimiento Hatillo portador de Potasio (11.4 % como  $K_2O$ ) y Roca Fosfórica Trinidad de Guedes Tipo III portadora de Fósforo (14 % como  $P_2O_5$ ).
2. Se logra la solubilización del potasio y del fósforo en un proceso lento, al realizar la mezcla utilizando la zeolita en forma amonio.
3. Se realizan pruebas de lixiviación de potasio con el mineral Hatillo y soluciones de diferentes ácidos y sales, resultando las eficiencias de extracción muy bajas, debido a que es un feldespato potásico muy cristalino, estable y muy difícil de lixiviar. Sólo en el caso de la lixiviación con fosfato monobásico de potasio se alcanza una extracción de un 5,22 % , lo cual debe tenerse en cuenta para estudios posteriores.
4. De las fuentes de potasio analizadas, las de mayor contenido de potasio son las de hollejos de cacao, los polvos de crudo y de cemento y la vinaza.



## Referencias bibliográficas.

1. Cruz F., 1995, Informe del objetivo paralizado E.O.D Tobas Zeolitizadas Olimpo.
2. Romero J.C., M. Velázquez, 1998, Estudio de la solubilidad de fósforo en mezclas de rocas fosfóricas con zeolitas naturales modificadas a sus formas  $H^+$  y  $NH_4^+$ .
3. Velázquez M. y col., 2001, Obtención de un producto de alto valor agregado (Zeofert-p) a partir de zeolitas y roca fosfórica de baja ley.
4. Velázquez M. y col., 2002, Estudio de la obtención de nuevos fertilizantes minerales NPK a partir de materias primas nacionales.





## DETERMINACIÓN DE LAS ASOCIACIONES MINERALÓGICA DE LA Ag EN LOS DEPÓSITOS I, II, III, IV DEL YACIMIENTO SANTA LUCÍA COMO FUENTE DE MATERIA PRIMA.

Ileana Cabrera Díaz<sup>(1)</sup>, Mercedes Hernández<sup>(2)</sup>, Joelis Rodríguez<sup>(3)</sup>, Jose A. Alonso<sup>(4)</sup>, Enrique Torres<sup>(5)</sup>, Antonio Águila<sup>(6)</sup>, Lazara Pacheco<sup>(7)</sup>, Malvis Jarrosa<sup>(8)</sup> and Genoveva Zanbrana<sup>(9)</sup>.

(1),(2),(3),(4),(6),(7),(8),(9) *Centro de Investigaciones para la Industria Minero Metalúrgico CIPIMM, Carretera de Varona No. 12028, Boyeros, Ciudad de La Habana .Email: [cipimm@ip.minbas.cu](mailto:cipimm@ip.minbas.cu)*  
(5) *CIMAV México, [enrique.torres@cimav.edu.mx](mailto:enrique.torres@cimav.edu.mx)*

### RESUMEN.

El estudio de la composición sustancial de las muestras de la Zona Redepositada del yacimiento Santa Lucía recibidas en el CIPIMM, se realizó sobre la base de análisis minerográfico, mineralógicos, granulométricos y de fases, lo cual nos permitió profundizar en el conocimiento de las características mineralógicas y la distribución granulométrica de los principales minerales portadores de Plata en los Depósitos I, II, III, IV, la diferencia mineralógica entre ellos esta dada por el contenido de sus minerales siendo una Mena sulfurosa oxidada, se observa que una parte importante del materia se encuentra por debajo de los 0.074 mm donde se concentran los mayores contenidos de minerales de sulfurosos, Galena, Esfalerita, y minerales secundarios del grupo de la Jarosita – Plumbojarosita y posiblemente Argentojarosita.

En general con este estudio se determino que el contenido de los minerales sulfurosos como portadores de plata no son altos y se pudo conocer que donde existe mayor contenido de los minerales del grupo de la jarosita fundamentalmente la Plumbojarosita nos encontramos con que la concentración de Plata es menor ejemplo de esto tenemos en el Depósito I por lo tanto como único razonamiento básico podemos decir que en algunos de los Depósitos estudiados el porcentaje mayor de plata se encuentra dentro de la red cristalinas de algunos minerales sulfurosos.

### ABSTRACT

The substantial composition study of the samples received at CIPIMM from the redeposit zone of the Santa Lucia deposit, was made by the use of miner graphic, mineralogical, granulometric and phase analysis. These methods helped us to deepen into the knowledge of the mineralogical characteristics and particle size distribution of the main silver bearing minerals in the deposits I, II, III and IV. Being a sulphurous oxidized ore, the mineralogical differences among them is given by their mineral content. It was observed that an important part of the material is below 0,074 mm where are concentrated the highest sulphurous mineral contents: Galena, Sphalerite and secondary minerals from the group of the Jarosite-Plumbusjarosite and possibly Argentojarosite.

In general, it was determined with this study that the content of sulphurous minerals as silver bearers, is not high and it was known that where there is a higher content of the minerals from the jarosite group, mainly Plumbusjarosite, the silver concentration is low. And example of this may be found at Deposit I. Therefore, we can say, that in some of the deposits studied, the higher silver percent is found inside the crystalline network of some of the sulphurous minerals.

### Introducción

Desde el año 1982 el yacimiento Santa Lucía ha sido objeto de estudiado con vista a su aprovechamiento industrial por los innumerables minerales útiles que la componen portadores de Zn, Pb, BaSO<sub>4</sub>, Au, Ag etc. Este yacimiento se ha dividido en varias etapas y depósitos



según los intereses. En esta etapa de investigación el interés de estudio son los depósitos de la zona redepositada con contenidos aprovechables de Plata en la cual su mineralogía es muy análoga a los resultados anteriormente obtenidos solo variando en sus contenidos.

Las menas del yacimiento Santa Lucía de acuerdo a estudios anteriores son complejas y poseen un alto grado de entrecrecimiento estrecho entre sus minerales y el interés económico por el aprovechamiento industrial de las mismas es el objetivo por lo que se hace necesario el estudio mineralógico y para determinar su composición sustancial para ello aplicaron las técnicas DRX, DTA, Mineralógico y Análisis Químico.

## **Materiales y Métodos**

En nuestro laboratorio de análisis de Fases se realizó el estudio de la composición mineralógica de la Zona Redepositada oxidada del Yacimiento Santa Lucía según pasaporte el material fue extraído de diferentes pozos criollos a una profundidad de 3 – 4 m. se conforman 4 Depósitos I, II, III, y IV, con un peso de 800 Kg cada uno, con la siguiente composición ; Matriz areno – arcillosa con fragmentos de Barita, Limonita, arenisca cuarzosa, oxidadas y en menor grado Menas sulfurosas primarias ( mineral Pirítico).

Las muestras fueron recibidas en el laboratorio de Análisis de Fases en sobres pequeños en concordancia con el análisis granulométrico ( fracción 12.7 mm a - 0.074 mm ) las misma fueron homogenizada y cuarteada para los diferentes ensayos, ATD, RX, las técnicas empleadas para la caracterización de las muestras fueron: análisis de fases (DRX, y ATD), análisis mineralógico para determinar la composición sustancial de la misma.

Los análisis de fases consistieron en análisis de Difracción de rayos-x y análisis térmico diferencial, los resultados de RX de dos de los Depósitos se observan en las figuras 1 y 2. El análisis se realizó por difracción de rayos x mediante el método de polvo, empleando un Difractómetro philips pw 1710 con radiación  $k\alpha$  del fe y filtro de mn, en el intervalo de  $6^\circ$  a  $60^\circ$  en  $2\theta$ . y por análisis térmico empleando un derivatógrafo mom q- 1500d, con registro simultáneo de las curvas TG (análisis termogavimétrico), t (temperatura), y DTG (análisis termogavimétrico diferencial); bajo las siguientes condiciones experimentales:

- Atmósfera : aire
- Velocidad de calentamiento:  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .
- Sustancia inerte: alúmina calcinada
- Crisoles de cerámica
- Sensibilidad: TG (200 mg), DTG (1mv)
- Temperatura inicial:  $27^\circ\text{C}$
- Temperatura final:  $1000^\circ\text{C}$
- Masa inicial: 530 y 887 mg

Las características petrográficas y mineragráficas se determinaron a través de secciones delgadas y pulidas confeccionadas en el CIPIMM donde fueron analizadas en el microscopio polarizador JENAPOL con la video cámara SONY modelo SSC-C 370 con interfase YS- W150. utilizando el analizador de imágenes ( software Digipat ) ; las muestras mineralógicas fueron tomadas del análisis granulométrico y a las mismas se le realizó separación magnética con el imán de mano, la composición mineralógica se determinó sobre la base del conteo de partículas



bajo el microscopio binocular Hund Wetzlar y el cálculo de la proporción en peso de los diferentes minerales para las fracciones por encima de 0.074 mm, Para el calculo de la fracción por debajo de 0.074 mm fue necesario los análisis de DRX y ATD y confección de briquetas las cuales fueron analizadas en el Microscopio Electrónico de Barrido marca JEOL, modelo JMS5800LV y 15 KV, con un detector de electrones secundarios con el que se obtiene las imágenes y un detector de rayos X para realizar los microanálisis.

## Resultado y Discusión

En el estudio óptico apoyado por los análisis de RX ( Figura 1 y 2 ) y ATD se identificaron los siguientes minerales Pirita, Esfalerita, Galena, Barita, Hematita, Goethita, Limonita, Magnetita, minerales del grupo de la Jarosita - Plumbojarosita, posiblemente Argentojarosita, Cuarzo, fragmento de Esquistos carbonosos, con los cuales se encuentra asociado el mineral de Plata esta, no se pudo observar en ninguna sección ni se detecto por DRX, esto nos demuestra que los contenidos de la misma son muy bajos, (Ramdohr, 1980 ).

A continuación le hacemos una breve referencia de los minerales estudiados.

Pirita.- Este mineral se encuentra en las fracciones finas muy fragmentado relictica (Figura 3 ), forma granos idiomórficos aislados con un tamaño que oscila de 0.074 – 1.1 mm algunos cristales presentan alteración secundaria a marcasita su contenido no es muy alto menor de 2.7 %.

Esfalerita. - Este mineral no se encuentra con frecuencia se encuentra principalmente en las fracciones finas – 0.1 mm en granos irregulares (Figura 4), en ocasiones junto con la galena formando manchas y por los estudios realizados el contenido de zinc pertenece solamente a la esfalerita, su contenido en los depósitos estudiados es menor de 0.27 %.

Galena.- Se encuentra en forma de granos irregulares frecuentemente junto con esfalerita su forma se observa en la ( Figura 5 ), su tamaño es muy pequeño – 0.1mm y su contenido es muy bajo menos de 1%, según estudios realizados sobre la mena primaria ( Haber 1972 ); se señala la presencia de inclusiones de plata en la galena.

Barita.- Es un mineral bastante abundante en todos los Depósitos se encuentra no solamente en las fracciones finas, sino también en los fragmentos gruesos, su tamaño alcanza algunos cms y forma agregados casi puros, los cuales se entrecrecen fundamentalmente con cuarzo, en ocasiones presenta impregnaciones de Hematita, se encuentra como mineral mayoritario en los diferentes Depósitos ( 22.52 – 39.96 % ) excepto en el Depósito I ( 7.12 % ), (Figura 6 ), Betejtin A, (1970 )..

Goethita.- Se encuentra fundamentalmente en los fragmentos oxidados asociado a la Hematita y Barita, se presenta con estructura porosa y generalmente como agregados su tamaño es variado y se encuentra en todas las fracciones desde cms hasta micras predominando en las finas –0.074, su contenido es significativo desde 11.18 – 18.19%.

Hematita.- Es uno de los principales minerales de hierro que componen las muestras, se observa con mayor frecuencia en las fracciones gruesas independientemente que es abundante en las fracciones finas muy entrecrecido con la Goethita y Limonita, presenta textura de corrosión y su tamaño es variable.

Limonita.- Se presenta en agregados amarillos pardos blandos muy entrecrecida con la Goethita y la Hematita predominando en las fracciones finas, su contenido no es muy elevado.

Magnetita.- Su contenido no es significativa se presenta en las fracciones finas +0.074 mm entrecrecido con los minerales de hierro y la Barita.

Cuarzo.- Es un mineral mayoritario en los depósitos estudiados su contenido es elevado oscilando entre 20.82 – 35.30 %, se observa en granos irregulares corroídos y asociado a la Barita, se presenta en todas las fracciones aumentando su contenido en la fina –0.074 mm.

Plumbojarosita.- Este mineral fue identificado por DRX y calculado por el análisis de ATD y contenidos químicos, se encuentra en forma de agregados de granos pequeños formando una



mezcla con hidróxidos de hierro, Barita y Cuarzo. presenta contenidos significativos en las fracciones finas – 0.074 mm oscilando entre los 9.03 – 14.61 % y se estima que es uno de los principales minerales portadores de Plata, pero esto es imposible de afirmar sin análisis de microsonda, Dadak,1987.

Argentojarosita.- Es un mineral que no ha sido posible identificarlo por DRX y ATD por los bajos contenidos en que se encuentra, solamente se tiene referencia de el en estudios anteriores, ( Dadak 1987 ). Argentojarosita se encuentra en el orden de las micras. Según los análisis químicos de las fracciones finas ( - 0.074 y +0.074 mm ), las diferencias en el contenido de plata son significativos y uno de las respuesta puede encontrarse en la presencia de este mineral por la posibilidad de su asociación con la Plumbojarosita y la Jarosita en la zona de oxidación.

A continuación se muestran los resultados de la composición mineralógica por el análisis granulométrico y el rendimiento de la fracción de los Depósitos I, II, III, y IV se muestran en las tablas I, II, III y IV.

**Tabla I. Composición Mineralógica del Depósito – I**

MINERAL	+ 12.0	+ 6.35	+ 3.5	+1.00	+0.074	-0,074	Total(%)
Hoetita	1.34	4.35	2.97	3.61	3.07	2.85	18.19
Cuarzo	1.05	4.68	2.91	2.80	8.88	14.97	35.30
Hematita	0.66	3.97	1.92	2.34	0.39	2.09	11.36
Barita	0.59	1.82	1.72	1.91	0.33	0.75	7.12
Galena	0.00	0.34	0.21	0.02	0.09	0.19	0.86
Limonita	0.13	1.41	0.50	0.91	1.41	3.75	8.12
Magnetita	0.00	0.00	0.00	0.00	1.15	0.00	1.15
Muscovita	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.12	0.19
Esfalerita	0.00	0.00	0.00	0.04	0.10	0.12	0.26
Esquisto carbonoso	0.05	0.23	0.00	0.00	0.07	0.00	0.35
Pirita	0.00	0.00	0.00	0.15	1.09	1.07	2.31
Jarosita- Plumbojarosita	0.00	0.34	0.32	0.62	2.00	11.52	14.79
<b>SUMA</b>	<b>3.82</b>	<b>17.15</b>	<b>10.56</b>	<b>12.39</b>	<b>18.65</b>	<b>37.43</b>	<b>100.00</b>

Como resultado del estudio de las diferentes fracciones obtenidos de la clasificación granulométrica se puede observar las siguientes características entre los diferentes Depósitos. El análisis granulométrico nos demuestra como ya se pensaba por las características del yacimiento que los mayores rendimientos en peso se encuentran en la fracción mas fina – 0.074 mm, paralelo a esto se observo que en la composición mineralógica los mayores contenidos de minerales portadores de plata se encuentran en esta fracción, ( ver Tabla I,II,III,IV )

Los minerales mayoritarios en estos depósitos son el Cuarzo y la Barita a excepción del depósito I donde nos encontramos los contenidos mas bajos de Barita 7. 12 % ( Tabla I ).

En las tablas I, II, III y IV se puede observar que en general el contenido de los minerales sulfurosos es muy bajo y estos se encuentran distribuidos por casi todas las fracciones granulométricas por esta causa podemos afirmar que los mayores portador de plata son los minerales del grupo de la Jarosita ( Plumbo y Argentojarosita ) donde los contenidos son



significativos en todos los depósitos 9.03 – 14.61, estos contenidos son producto del calculo resultado de los análisis de DRX, ATD y análisis químico.

**Tabla II. Composición Mineralógica del Depósito – II**

MINERAL	+ 12.0	+ 6.35	+ 3.5	+1.00	+0.074	-0,074	Total(%)
Goetita	0.23	1.14	1.08	0.95	1.19	2.80	7.38
Cuarzo	1.60	7.04	3.45	3.64	3.93	10.27	29.93
Hematita	0.29	0.60	1.28	0.71	1.32	2.19	6.39
Barita	2.98	11.87	5.57	7.66	6.26	5.62	39.96
Galena	0.00	0.00	0.00	0.04	0.12	0.00	0.16
Limonita	0.00	1.42	0.56	0.11	0.74	1.04	3.87
Magnetita	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	0.06
Muscovita	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.03	0.06
Esfalerita	0.00	0.00	0.00	0.04	0.04	0.15	0.24
Esquisto carbonoso	0.00	0.66	0.15	0.38	0.03	0.00	1.22
Pirita	0.00	0.71	0.12	0.42	0.30	0.15	1.70
Jarosita- Plumbojarosita	0.00	0.24	0.00	0.14	0.74	7.91	9.03
<b>SUMA</b>	<b>5.10</b>	<b>23.68</b>	<b>12.21</b>	<b>14.10</b>	<b>14.75</b>	<b>30.16</b>	<b>100.00</b>

Otra características que presentan estos depósitos es que en aquellos donde el contenido de Barita es bajo la suma de los contenidos de los Óxidos de Hierro es mayor al igual que el contenido de los minerales del grupo de la Jarosita (Tabla I y III fundamentalmente).

**Tabla III. Composición Mineralógica del Depósito – III**

MINERAL	+ 12.0	+ 6.35	+ 3.5	+1.00	+0.074	-0,074	Total(%)
Goetita	0.59	2.32	1.99	2.98	3.30	4.92	16.11
Cuarzo	1.24	4.63	2.57	3.38	3.43	11.91	27.15
Hematita	0.39	1.14	1.32	1.54	0.93	3.82	9.14
Barita	1.00	5.36	2.64	4.74	4.71	4.08	22.52
Galena	0.04	0.09	0.00	0.01	0.16	0.31	0.61
Limonita	0.24	1.09	1.29	1.19	1.39	4.03	9.24
Magnetita	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.02
Muscovita	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	0.06
Esfalerita	0.00	0.00	0.05	0.03	0.01	0.06	0.15
Esquisto carbonoso	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.02
Pirita	0.00	0.00	0.00	0.42	0.91	0.77	2.10
Jarosita- Plumbojarosita	0.11	0.11	0.07	0.44	2.85	8.58	12.15
<b>SUMA</b>	<b>3.78</b>	<b>15.11</b>	<b>10.08</b>	<b>14.74</b>	<b>17.80</b>	<b>38.49</b>	<b>100.00</b>

**Tabla IV. Composición Mineralógica del Depósito – IV**



MINERAL	+ 12.0	+ 6.35	+ 3.5	+1.00	+0.074	-0,074	Total(%)
Goetita	0.14	1.19	1.72	2.24	2.49	3.40	11.18
Cuarzo	0.84	5.30	2.33	3.66	3.89	4.80	20.82
Hematita	0.18	0.97	2.04	4.16	1.93	2.76	12.04
Barita	1.98	8.13	4.84	4.10	4.40	9.56	33.00
Galena	0.00	0.00	0.00	0.08	0.14	0.17	0.39
Limonita	0.00	1.05	1.19	0.82	1.93	2.15	7.14
Magnetita	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.07	0.13
Muscovita	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.04
Esfalerita	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.25	0.26
Esquisto carbonoso	0.00	0.49	0.15	0.44	0.03	0.00	1.12
Pirita	0.00	0.35	0.12	0.00	0.53	0.93	1.93
Jarosita- Plumbojarosita	0.00	0.00	0.00	0.82	2.11	9.02	11.94
SUMA	3.13	17.47	12.39	16.33	17.57	33.11	100.00

## Conclusiones

- Los Depósitos I, II, III, IV que conforman la zona Redepositada Oxidada del yacimiento Santa Lucía se comportan muy similares desde el punto de vista del análisis granulométrico y mineralógico.
- Una parte importante del materia se encuentra por debajo de los 0.074 mm donde se concentran los mayores contenidos de minerales de sulfurosos, Galena, Esfalerita, y minerales secundarios del grupo de la Jarosita – Plumbojarosita y posiblemente Argentojarosita.
- El mineral pirítico por lo general se distribuye por las diferentes granulometría y sus contenidos son variables pero no significativos.
- En general los contenidos de los minerales sulfurosos como portadores de plata no son altos y donde existe mayor contenido de los minerales del grupo de la Jarosita fundamentalmente la Plumbojarosita nos encontramos con que la concentración de plata es menor ejemplo de esto tenemos en el Depósito I por lo tanto como único podemos afirmar cuales son los mayores minerales portadores de plata es utilizando análisis mas avanzados como la Microscopia Electrónica y Microsonda.

## Bibliografía

- Betejtin A, (1970 ). Curso de Mineralogía segunda edición, Moscú. p 445,720.
- Dadak, Vladimir, ( 1987 ).Informe, Descripción mineralógica de la mena oxidada del yacimiento Santa Lucía, muestra M – 20 y M – 21.
- Ivanoba B. (1974 ) Análisis Térmico de Yacimientos y Minerales, Leningrado, URSS. (traducción) p .
- Kerr. Paul, ( 1984 ). Mineralogía Óptica Primera edición Cubana, Editorial Pueblo y Educación pag 212 – 222.
- Kulinob. B. (1985). Manual de Mineralogía tecnología aplicadas al Beneficio. Leningrado URSS. p 156, 215, 223, 246,
- Ramdohr Paul, ( 1980 ), The Ore Minerals and their intergrowths volumen 2, Second Edition pag. 639 – 657.



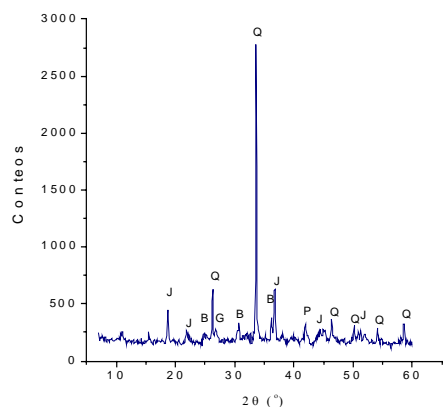


Figura 1.-Difractograma Dep. I, de la fracción – 0.074 mm;  
q- cuarzo, j- jarrosita, b - barita, p- pyrita, g- goethita,  
posible presencia de mica.

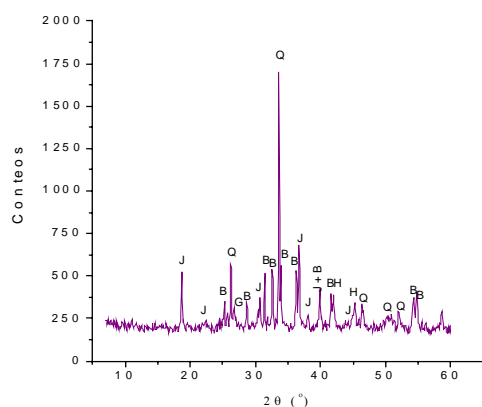


Figura 2.- Difractograma , Dep. IV de la fracción –0.074 mm  
Q- Cuarzo, J-Jarrosita, B- Barita, H- Hematita, G- Goethita, M- Magnetita.



Figura 3. – Cristal fragmentado de Pirita, aumento 100<sup>x</sup>, Nicoles X

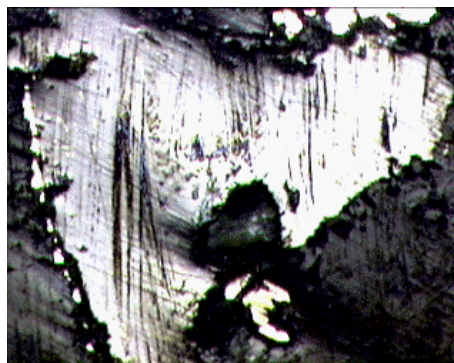


Figura 4.- Cristal irregular de Esfalerita, aumento 200<sup>x</sup>, Nicoles X

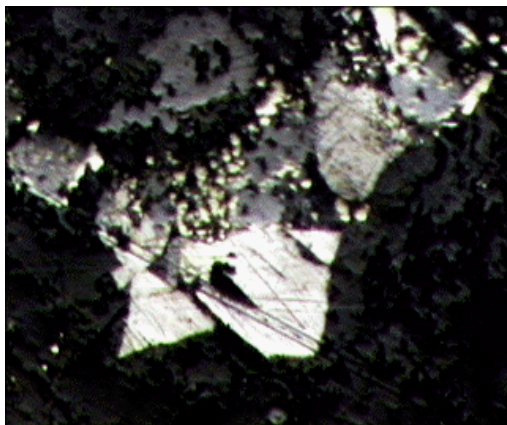


Figura 5.-Cristal de Galena (color blanco) asociado a la Esfalerita aumento 200 Nicoles X

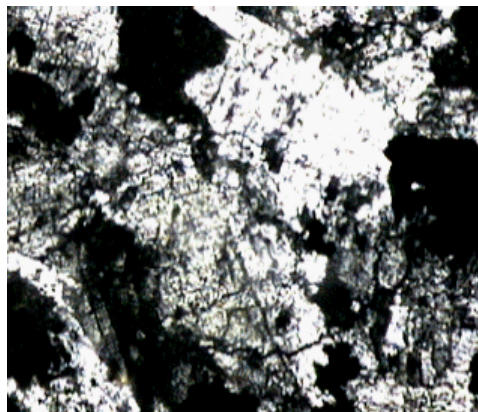


Figura 6.- Agregado granular de Barita. Nicoles //



## RETOS Y OPORTUNIDADES DEL PROCESO ACIDO A PRESION

**Dr. José Castellanos Suárez; Ing. Aurora Picayo Flores**

Centro de Investigaciones para la Industria Minero Metalúrgica (CIPIMM), Varona No. 12028 Km 1 1/2 , Boyeros, Ciudad de La Habana CP 11800, Cuba, [cipimm@ip.minbas.cu](mailto:cipimm@ip.minbas.cu).

### RESUMEN

El crecimiento de la producción de níquel se ha basado y se proyecta mediante la aplicación del proceso de Lixiviación Ácida a Presión (HPAL), primero a lateritas tropicales y actualmente también a minerales nontroníticos y serpentínicos.

Así, los nuevos proyectos (Goro, San Felipe, Ravensthorpe y otros) contemplan procesar menas mezcladas (limoníticas + serpentinas) y menas arcillosas (minerales del grupo smectita y serpentinas).

En todos los proyectos un punto crítico y decisivo es la preparación de la pulpa con alto porcentaje de sólidos para alimentar los autoclaves. De las plantas en operación sólo Moa opera con 44 - 47% sólidos, las restantes (Cawse, Bulong y Murrin Murrin) sólo logran 30-40% sólidos.

Un incremento del porcentaje de sólidos de la pulpa de alimentación los autoclaves representa un aumento de productividad de las plantas en operación o una inversión menor en las nuevas plantas en proyección de lixiviación ácida a presión, así como en las plantas de recuperación y la separación de los metales y las instalaciones para el tratamiento de residuales y su conservación sin impacto ambiental. Un aumento del porcentaje de sólidos en la pulpa espesada incrementa la viscosidad y disminuye la fluidez, por lo que alcanzar esta meta significa además mejorar las propiedades reológicas de la pulpa. El precalentamiento de la pulpa, cuyas propiedades reológicas cambian al operar con alto % sólidos constituye otro reto para el éxito de la tecnología HPAL.

La composición del mineral y las condiciones de lixiviación determinan las propiedades de sedimentación de los sólidos lixiviados, problema actual y que requiere de soluciones no convencionales.

En este trabajo se discuten estos aspectos que deciden en gran medida el proyecto de la planta HPAL, las posibles soluciones y los nuevos aspectos tecnológicos que requieren creatividad e innovaciones para su solución a corto plazo.

### ABSTRACT

#### CHALLENGES AND OPPORTUNITIES OF THE ACID PRESSURE PROCESS.

The increase of nickel production is based and projected through the application of the Acid Pressure Leaching process (HPAL), first to tropical laterites and also to nontronitic and serpentinitic minerals.

So, the new projects (Goro, San Felipe, Ravensthorpe and others) contemplate the mixed ore processing (limonites + serpentines) and clay minerals (smectite and serpentine group minerals).

All projects have a critical and decisive point which is pulp preparation with a high % solid to feed the autoclaves. Of all the plants working only Moa works with 44-47% solid, the rest (Cawse, Bulong and Murrin Murrin) only achieve 30-40% solid.

An increase in the % solid in the pulp feeding the autoclaves represents an increase in productivity in plant operation or a lower investment in new plants regarding the projection of acid pressure leaching, and the recovery of plants and the separation of metals and the facilities to treat residues and their conservation without an environmental impact. An increase in the % solid in the thickened pulp increases viscosity and diminishes fluidity so achieving this goal means to improve the rheological properties of the pulp. The pre-heating of the pulp, which rheological properties change when operating with a high % solid constitutes another challenge for the success of the HPAL process.

Mineral composition and leaching conditions determine the settling properties of the leached solids, a present problem that requires non conventional solutions.

This work discusses these aspects that decide to a great extent, the project for the HPAL plant, the possible solutions and the new technological aspects which require creativity and innovations for solutions at a short time.



## Introducción.

El crecimiento de la producción de níquel se prevé a partir de las lateritas de níquel cuyas reservas superan los 10000 millones de toneladas (Figura No.1).(Bacon G.,Dalvi,A.and others,ALTA1999).

El proceso ácido a presión para los minerales lateríticos de níquel se ha convertido en una tecnología de nivel mundial por su alta eficiencia para la recuperación de níquel y cobalto a muy bajo costo, poca consumidora de energía y con un impacto ambiental que puede ser controlado a un costo determinado.

La tecnología HPAL se emplea en Moa desde el año 60 y en la actualidad operan 3 plantas más en Australia y hay tres proyectos en desarrollo con menas lateríticas (Tabla No.1). Moa procesa minerales limoníticos con muy bajo contenido de arcilla y de magnesio (Tabla No.2).

La preparación de la pulpa se hace mediante un proceso convencional de disgregación y lavado. La pulpa (con 25% sólidos) se envía a la sedimentación alcanzando entre 45 y 47% sólidos (pulpa espesada) en función del contenido de arcilla y de serpentina del mineral.

En las plantas Australianas se procesan menas niquelíferas caracterizadas por un elevado contenido de minerales arcillosos (40-45% de minerales del grupo de smectita), serpentina (40% en peso) y en menor cuantía otros minerales del grupo de la cromita.

La composición mineralógica de estas menas hacen compleja su preparación. El esquema convencional de preparación de pulpa sólo permite obtener pulpas con 30 - 35% sólidos mediante la sedimentación ( Cawse y Bulong,Mayze,R.,Bateman Brown&Root,1999, Burvil, D. and White,D.,1999, Frampton,G. L.,1999 ), por lo que se ha pasado a la preparación directa de pulpas con alto % de sólidos ( 30 – 40%), por ejemplo Murrin Murrin (Kyle,J.A.,1996).

Existe una dependencia entre el % de sólidos de la pulpa( preparación directa por disgregación) y el contenido de arcilla del mineral (Figura No.2).(Castellanos,J.,CIPIMM,2002).

Tabla No.I. Composición de menas mezcladas de níquel(Czerny,C.,Whittington,B.,1999)

Elemento, wt %	Laterita de Australia (nontronita)	Laterita Tropical	Moa (Limonita)	San Felipe (nontronita)
Ni	1,54	1,64	1,30	1,33
Co	0,13	0,1	0,13	0,054
Fe	21,6	48,2	48,0	19,6
Cr	0,66	1,70	2,0	0,9
Al	5,00	2,64	4,5	2,0
Mn	0,32	0,84	0,76	0,45
Mg	2,64	0,71	0,45	3,4
Si	18,4	2,4	2,4	21,0
Fe:Al	4,3:1	18,3:1	10,7:1	10:1



Tabla No.II. Composición Mineralógica

Mineral	Laterita Australia(a) %	Laterita Tropical(a) %	Moa, %(b)	San Felipe, %(c)
Limonita (goethita)	15	70	70-75	10-18
Arcillas (smectitas)	40-45	10	10	35-60
Menas saprolíticas	40	2-3	2,5	1-15
Otros (silica, talco, magnesita, etc.)	<5	8-10	10	20-32

Fuentes:a) (Czerny,C.,Whittington,B.,ALTA1999.,b)Sobol,I.,1999 y CIPIMM,2002.c)Castellanos,J.Alvarez,A y otros,2001.

### Preparación de las menas níquelíferas.

El esquema usado en Moa es típico para el beneficio y preparación de pulpa mediante disgregación y clasificación (Chalkley,M,Balan,R. y others,1996). Los equipos principales son parrillas vibratorias, tambor lavador, lavadora de paleta y zarandas. La pulpa final contiene de 25 a 30% de sólidos y el rechazo (fracción serpentínica) por diseño es 15% en peso.

La pulpa así preparada, por gravedad se transporta hasta la planta, donde mediante un distribuidor se envía a 4 sedimentadores que operan en paralelo.

El flujo de fondo (pulpa espesada) de los sedimentadores se bombea al precalentador que puede recibir hasta 47% sólidos. Como resultado de la dilución total de la pulpa las pachucas operan con 32-35% sólidos.

Las características reológicas de diferentes pulpas espesadas (lateríticas y arcillosas) se reportan en la Tabla No.III, siendo una pulpa con características adecuadas para su bombeo y agitación.

Tabla No.III. Menas nontroníticas de níquel (menas arcillosas)

PREPARACION DE LA PULPA								
Descripción	% Sólido Máximo final	% Sólido Pulpa final	Esfuerzo cortante (Pa)		Viscosidad (Pa.s)		Esfuerzo cortante histéresis	
			Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
Tecnología I								
Test No.1	40	38,3	15,6	83,9	2,89	0,96	62,20	83,9
Test No.2	39	38,0	6,22	136,8	0,54	1,56	80,9	130,6
Test No.3	39	38,5	3,11	83,9	0,57	0,96	56,0	83,9
Tecnología II								
Test No.4	60	52,5	0,64	13,9	0,04	0,05	4,45	13,9
Test No.5	60	50,5	0,64	9,53	0,02	0,04	4,45	9,53
Test No.6	60	54,0	3,11	43,5	0,58	0,49	31,11	43,5
Test No.7	60	51,5	12,7	12,6	0,43	0,03	5,57	12,7
Pulpa limonítica espesada (bombeable)								
A	-	44,0	18,7	49,7	3,45	1,02	31,1	49,7
B	-	47,5	1,24	27,9	0,13	0,96	34,2	43,5
C		48-50						





En las plantas de Cawse y Bulong se usa también un esquema convencional de preparación de pulpa, alcanzando solamente 31-35% de sólidos (Kyle, J.H., 1996).

La planta de Murrin Murrin (MM) introdujo la preparación directa de pulpa al punto de ebullición del agua (Kyle, J.H., 1996).

La pulpa final con alto % de sólidos contiene de 31 a 42% sólidos, teniendo en cuenta la reología de las pulpas para su transportación y alimentación al autoclave.

Las menas nontroníticas de San Felipe, mediante el uso del esquema convencional de preparación de pulpa, reportó 30% de sólidos y menos. La aplicación de nuevas tecnologías y/o aditivos permitió alcanzar pulpas hasta con 35% sólidos (Castellanos, J., Álvarez, A y otros, 2001).

Tecnologías desarrolladas por el CIPIMM (Centro de Investigaciones para la Industria Minero-Metalúrgica) para menas arcillosas y limoníticas son prometedoras (estando en fase de estudios piloto), logrando obtener pulpas mediante la preparación directa con 38-60% sólidos, con propiedades reológicas adecuadas para el proceso ácido.

Resultados similares (% sólidos 48-54% en peso) mediante la preparación directa de la pulpa se han reportado para las menas limoníticas y lateríticas (mezcla de limonita y serpentina) de Moa.

Resultados similares se han obtenido con minerales nontroníticos de Murrin Murrin.

Está claro que aunque la operación unitaria de preparación de pulpa no es el corazón del proceso, puede ser una parte decisiva desde el punto de vista de productividad (producción Ni+Co), de la inversión (nuevos proyectos) y de los costos de operación.

Una mejora sustancial en las plantas en operación y proyectos en estudio se pudiera lograr mediante:

Obtención de pulpas con alto % de sólidos para alimentar a los autoclaves.

Desarrollo de tecnologías de preparación de pulpa con poca dependencia de la composición mineralógica, que asimile la variabilidad de la calidad del mineral minado.

Empleo de aditivos y modificadores de propiedades que permitan obtener pulpas con alto % de sólidos con buenas propiedades reológicas.

Mejoramiento de la composición de la pulpa que eleve el coeficiente de transferencia de calor de la misma.

En los próximos años se requiere de nuevos desarrollos tecnológicos e implementación de la innovación tecnológica en la etapa previa al proceso de lixiviación a presión con el objetivo de una disminución significativa de los costos/lb Ni.

Las nuevas tecnologías y las existentes mejoradas tienen que tener en cuenta el efecto potencial del cambio en la composición iónica de la pulpa sobre la cinética de lixiviación, la formación de incrustaciones en los autoclaves y tuberías y las propiedades de sedimentación de los sólidos lixiviados.





## **Lixiviación a presión (HPAL).**

Las condiciones moderadas de lixiviación de las limonitas de Moa (245°C, 0,275 t ácido/t mena y un tiempo de lixiviación de 90 minutos) reportan una recuperación de Ni y Co de 95%, con una disolución controlada de los metales restantes.

Los principales elementos consumidores de ácido son el aluminio y el magnesio.

Las condiciones de lixiviación favorecen la formación de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y de alunita. El ácido libre está entre 30-35 g/L. Los sólidos lixiviados sedimentan bien, posiblemente por la morfología de la hematita precipitada (Rubisov, D.H. and others, 2002).

El tiempo de residencia de la pulpa en los autoclaves es suficiente para la precipitación de la mayor parte del hierro y el aluminio.

La introducción de aditivos durante la preparación de la pulpa, pueden mejorar o empeorar el proceso de disolución de los metales dentro de determinados límites, pero pueden afectar sensiblemente las propiedades de sedimentación de los sólidos lixiviados. Por ejemplo el uso de agentes reductores como  $\text{H}_2\text{S}$ , previo a la lixiviación ácida provoca un cambio de las características de los sólidos lixiviados (mala sedimentación bajando el espesamiento de la pulpa).

La no precipitación completa del hierro puede incrementar las pérdidas de Ni y Co en lavadero (circuito CCD) donde normalmente de 1 a 1,5% Ni+Co es readsorbido y retenido por las colas, no pudiendo ser re-extraído durante el lavado.

Aunque un incremento del % de sólidos en la pulpa a alimentar a las pachucas pudiera aumentar la producción de la planta con una disminución de los costos, no se dispone de información suficiente de la dinámica de agitación dentro de la pachuca, de la transferencia de masa y de la formación de incrustaciones.

Se conoce que un aumento de temperatura y de flujo de sólidos favorecen la formación de las costras, por lo que este tema debe ser estudiado con más detalles.

Si hasta hace unos pocos años el procesamiento de las menas de níquel por el proceso ácido estaba limitado a minerales con 1% Mg o menos, hoy esto no es un sueño, pues operan tres plantas (Cawse, Bulong y Murrin Murrin) con menas nontroníticas y serpentínicas con 2-3% Mg y están en fase de estudio nuevos proyectos como Goro, Ravensthorpe y San Felipe.

Los parámetros fundamentales de las plantas en operación se reportan en la Tabla No.IV.



Tabla No.IV. Condiciones del Proceso de Lixiviación a Presión

(Kyle,J.H.,1996).

Planta	Temp. °C	Tiempo Hr.	Ácido Kg/t	Ácido Libre	Fe (s/n) g/L	Recuperación, %	
						Ni	Co
Moa	246	2,00	270	30	-	95	95
Bulong	250	1,25	500	35-40	-	96,5	96
Cawse	250	1,75	375	35-40	3-5	97	96
Murrin Murrin	250	1,50	400	35-50	1-2	95	93
Syerston	230	3,00	200	34	0,2	98	89
Proyectos Australianos. Data Económica comparativa							
		Bulong	Cawse	Murrin Murrin	Syerston	Yakabindie	
Alimentación autoclave, m/tpa		1,25	0,5	3,75	1,00	0,165	
Costo capital, US		223	132	675	200-230	480	
Costo operación, US/lb Ni		<2,06	1,90	1,57	<3,00	1,80	
Después del crédito Co		>1,00	0,0 (años 1-2)	0,60	>2,85	1,50	
Ingreso, US m/año		135	105	380	108	158	
Recuperación, años		3-4	2	3,7	4	5,8	
Comentario: m – millones							

El empleo de agua salina en el proceso (plantas de Cawse y Bulong ) es un hecho y aunque las condiciones de corrosión y abrasión requirieron materiales especiales, se reivindica una cinética más rápida, extracciones altas de Ni y Co y una mejora sustancial en la sedimentación(Kyle,J.H.,1996)..

En general el procesamiento de menas nontroníticas y serpentínicas se caracterizó por una disolución alta de magnesio (70-96%), aluminio (15-25%) y hierro (10-20%) y se prevé que la formación de costras (incrustaciones) se incremente en 1,8 veces con respecto a Moa (~300 mm/año).

En los estudios de planta piloto se ha observado que la velocidad de formación de incrustaciones en el compartimiento No.1 del autoclave (Czerny,C,Whittington,B,1999) es la siguiente:

Pulpa de laterita arcillosa (nontronita) – 167 mm/año

Pulpa de limonita (tropical) – 90 mm/año.

Las condiciones de lixiviación para algunas lateritas se reportan en la Tabla No.V.

Tabla No.V. Parámetros de Lixiviación de Lateritas

(Kyle,J.H.,1996).

	Laterita nontronítica Australia	Laterita Tropical	Moa	Proyecto San Felipe
Licor alimentado	Agua salada	Agua de presa	Agua	Agua
% Sólidos alimentación	22,4	28	47	35
Temperatura	250-265	250	245	250
Acido/mineral kg/t	~500	290	225	300-350
Tiempo de residencia (min)	81 (250°C)	77	90	55 (extrapolado)
Ácido libre (g/L)	39 (promedio)	32,5 (promedio)	30-35	35



La necesidad de disminuir los costos y de mantener una posición adecuada en el mercado ha hecho que las compañías productoras de níquel (Billiton, INCO, Sherritt y otras) planifiquen a mediano plazo una ampliación de la producción de Ni + Co, ya sea en las plantas existentes o mediante la puesta en operación de nuevos productos a mediano plazo.

El crecimiento de la producción de Ni + Co a más bajo costo requiere de mejoras significativas en el proceso, tales como:

Aumento de la eficiencia del calentamiento de la pulpa minimizando la dilución de la misma..  
Evaluación y desarrollo del calentamiento indirecto de la pulpa o mejoras ingenieriles en el calentamiento directo (Tran, G.K. and others, 1999).

Uso de aditivos y modificadores de la composición iónica de la pulpa y de la fluidez, tal que mejoren la cinética de disolución del Ni y Co, minimizando la disolución de otros metales, que favorezcan la formación de hematita con mejores propiedades de sedimentación y que permitan el control de la formación de costras (incrustaciones).

Desarrollo de aditivos que favorezcan la disolución de las costras y reduzcan el tiempo de paro para la limpieza de las costras.

Soluciones técnicas para el lavado de los sólidos lixiviados y re-extracción de Ni y Co readsorbido por los sólidos lixiviados.

Uso de proceso más simples y con esquemas cortos que permitan separar el Ni y Co en forma de productos finales.

Soluciones tecnológicas para la recirculación total de los residuales líquidos y aprovechamiento de los residuos sólidos y su almacenamiento seguro.

Desarrollar el proceso SX aplicado directamente a la pulpa lixiviada (sólidos lixiviados con licor preñado).

Desarrollo de Resina en pulpa para la extracción del níquel y cobalto.

## **Investigación I+D.**

La lucha por la posición en el mercado, la producción a bajo costo y la necesidad de tener una Tecnología propia, eficiente, competitiva ha hecho que las compañías planifiquen altos gastos en I+D.

El desarrollo de Tecnología incluye no solo las investigaciones a escala de banco, sino la realización de pruebas continuas en plantas piloto. Un hecho que confirma esto es que cada compañía ha invertido en el uso de instalaciones piloto (de diferentes compañías tales como : INCO; DYNATEC, Sherritt; Qrestec, Quesland Nickel).o construcción de una planta piloto propia (Proyecto Goro, QNI, etc).

De esta manera la carrera en estudios particulares de I+D, sin usar la propiedad intelectual de otras firmas se ha intensificado y constituye una realidad que diferencia a cada compañía.



Los conocimientos, propiedad intelectual, secreto industrial y patentes que tendrán las compañías extranjeras y nuestros socios nos ubican en una posición débil, defensiva, y dependiente ante las inversiones extranjeras.

Enfrentar este reto no es posible si no se unen los diferentes Centros y empresas ingenieriles que trabajan en el sector del níquel.

Los gerentes, investigadores y empresarios deben hacer una “Alianza Estratégica” y establecer un plan de medida a corto y mediano plazo que contemplen los objetivos principales del desarrollo del níquel.

Un objetivo – que no puede esperar- es la construcción de una planta piloto PAL en Cuba, que contemple el esquema completo de producción de níquel y cobalto debiendo ser flexible, tal que permita evaluar diferentes variantes tecnológicas para separar el Ni y Co.

### **Conclusiones.**

La tecnología ácida (PAL) con 4 plantas en operación de procesamiento de los minerales de níquel y cobalto se ha convertido en un proceso probado y seguro que se extiende rápidamente por el mundo.

En general la eficiencia total del proceso es de 88-92% y los costos en 0,9 y 1,60 D/lb después del crédito de cobalto.

Se pronostica un alto crecimiento de la producción de Ni+Co a mediano plazo fundamentalmente usando la tecnología ácida a presión.

Las grandes compañías están haciendo grandes gastos en I + D con vista a desarrollar y perfeccionar su propio proceso PAL, buscando una tecnología económica y menos contaminantes.

La obtención de metales Ni y Co se harán por las tecnologías conocidas a partir de sulfuros mixtos (Moa Nickel, Murrin Murrin), precipitación de hidróxido (Cawse, Bulong, QNI) , aplicación de SX y otras en desarrollo. .

La separación clara entre los intereses de cada Compañía para disponer de una tecnología propia de punta, pone en una situación débil a nuestro país en el control, dominio y participación tecnológica en la explotación de los yacimientos de níquel cubanos.

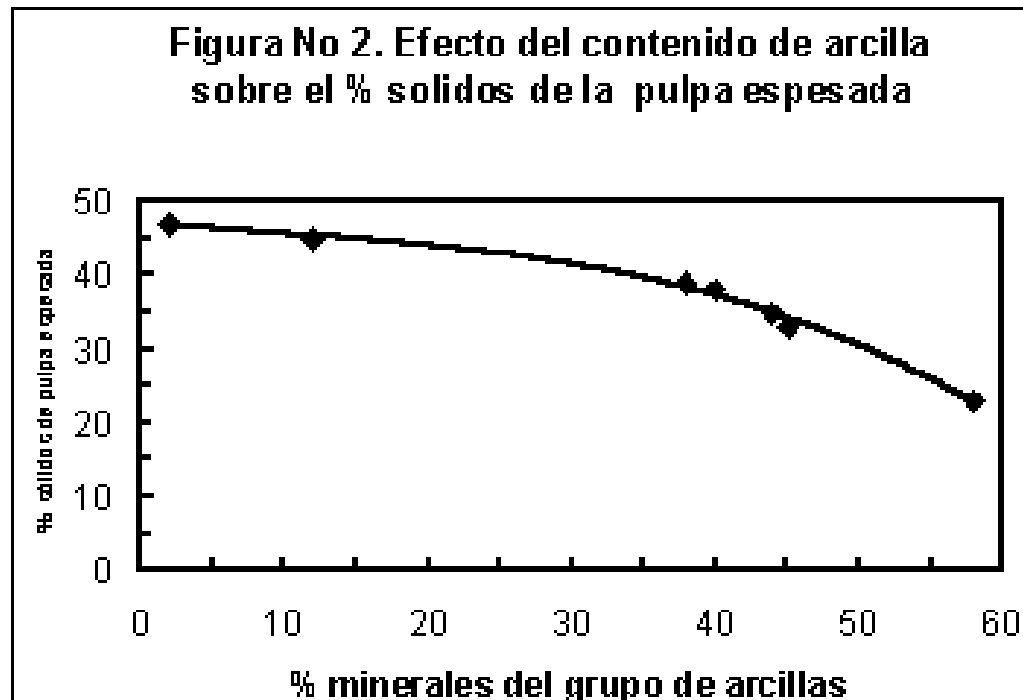
Es necesario establecer una Alianza Estratégica” entre las instituciones y empresas cubanas relacionadas con la industria del níquel con vista a proponer un plan de acciones para enfrentar desarrollo de propiedad intelectual privado, que es una nueva forma de dependencia económica.

### **Bibliografía consultada.**

Bacon, G. y otros 1999,. World Nickel Outlook: 5 and 10 years, ALTA, Australia  
Burvil D., White, D. ,1999.Engineering aspects of the Cawse nickel/cobalt Laterite Project. ALTA,Australia.  
Czerny, C.J. ,1999.Scale Formation in the pressure acid Leach Process, ALTA. Australia.



- Chalkley, M. Balan, R. y otros. 1996. The Acid Pressure Leach Process for Nickel, Cobalt Laterite: A Review of Operation a Moa Nickel S.A.ALTA, Australia.
- Frampton, Gary L. 1999. Experiences during early commissioning of the Bulong Nickel Operation, ALTA, Australia.
- Kyle, J.A. 1996. Pressure Acid Leaching of Australian Nickel /Cobalt Laterites .Nickel, Kalgoorlie pp245-250.,
- Mayze,R.,Bateman Brown&Root, 1999. An engineering comparison of the three treatment flows sheets in WA Nickel laterite Projects. ALTA,.
- Sobol, S.I. 1968. Mineral composition of the Moa Bae, Laterites and its influence on the leaching process by Sulphuric Acid in autoclaves, Revista Tecnológica, Vol.6, No. 5-6, , pect of acidity at temperature on the morphology of precipitates and scale during sulphuric acid pressure leaching of laterites. CIM Bulletin, Vol. 93, No. 10411, pp. 131-137.
- Tran, G.K. y otros. 1999. Indirect heat exchangers for lateritic slurries, ALTA Australia.







## TRATAMIENTO DE SOLUCIONES CON DIFERENTES CONCENTRACIONES DE PLOMO, MEDIANTE CLINOPTILOLITA NATURAL.

***Ing. Blasa Delgado, MSc. Martha Velázquez, Dr. Ventura Herrera Juver, Téc. Aracelis Samá Joubert,***

*Centro de Investigaciones para la Industria Minero-Metalúrgica (CIPIMM) Varona 12028, km. 1.5. Boyeros, e-mail [cipimm@ip.minbas.cu](mailto:cipimm@ip.minbas.cu)*

### RESUMEN

Las zeolitas dadas sus magníficas propiedades de absorbentes e intercambiadores iónicos se han empleado con éxito a lo largo de muchos años en la industria. Ellas son empleadas como adsorbentes tanto en procesos de purificación como en procesos de separación.

Dentro de sus principales aplicaciones en estos dos campos están:

- Purificación de gases industriales.
- Anticontaminantes industriales
- Adsorción de  $\text{NO}_x$  y  $\text{SO}_x$  provenientes de la combustión de gasolina.
- Eliminación de metales pesados.
- Eliminación de compuestos orgánicos de residuales industriales y aguas superficiales
- ( etilbenceno, etc.)
- Eliminación de  $\text{NH}_4$  de aguas servidas.
- Soporte de fertilizantes y drogas medicinales, etc.

En el trabajo se emplearon Zeolitas Naturales del Yacimiento Tasajeras, las cuales fueron puestas en contacto con soluciones contentivas de metales pesados específicamente el plomo en un amplio rango de concentraciones será el elemento objeto de nuestra valoración en cuanto a la efectividad de remoción del mismo con zeolitas naturales tipo clinoptilolita. El estudio de la carga se realizó con soluciones simuladas a diferentes concentraciones en condiciones estáticas y dinámicas.

El control del proceso se lleva a cabo mediante determinaciones químicas de las diferentes niveles de carga tanto en los licores como en la zeolita.

Se demuestra que la zeolita estudiada presenta una gran afinidad por el plomo, tanto en niveles bajos de concentraciones del plomo como para altos niveles, obteniéndose los mejores resultados en condiciones dinámicas, definiéndose ecuaciones que relacionan las concentraciones de plomo en la solución inicial como en la concentración final.

### ABSTRACT

For many years industry has successfully used zeolites because of their magnificent properties as absorbents and ionic interchangers. They are used as absorbents either in purification processes or in separation processes.

Among their main applications in both fields we have:

- . Industrial gas purification.
- . Industrial anti-pollutants.
- .  $\text{NO}_x$  and  $\text{SO}_x$  adsorption from gasoline burning.
- . Heavy metals removal.
- . Organic compounds from industrial residues and superficial waters removal.
- . (ethylbenzene, etc.)
- .  $\text{NH}_4$  removal from waste water.
- . Fertilizers and medical drugs support, etc.

Natural zeolites from the "Tasajeras" deposit were used for the study and they were put in touch with solutions containing heavy metals, specifically lead in a very wide range of concentrations. This was the object of our



evaluation regarding the effect of natural zeolites type clinoptilolite as a removal agent. The study about the charge was carried out with simulated solutions at different concentrations under static and dynamic conditions. The control of the process was done through chemical determinations of the different charge levels in liquors and in zeolite.

It was demonstrated that the zeolite studied presents a great affinity for lead, either in low lead concentration levels or in high ones, obtaining the best results under dynamic conditions. Equations defining the lead concentrations either in the initial solution or in the final concentration were obtained.

## INTRODUCCIÓN

Las Zeolitas Naturales son Aluminosilicatos, con una estructura tridimensional de tetraedros de  $\text{SiO}_4$ , cuyo núcleo queda cargado negativamente, al sustituirse algunos de los átomos de sílice por Aluminio trivalente, formándose así el esqueleto estructural de las zeolitas. La molécula de las Zeolitas equilibra su carga iónica con iones mono, bi y hasta tri- valentes./1/

Por sus características estructurales las Zeolitas intercambian o adsorben selectivamente algunos cationes; además, permite el paso de algunos iones atrapando otros y he aquí las tres características principales que hacen que este mineral posea un campo de aplicación prácticamente ilimitado:

- Intercambio iónico reversible.
- Capacidad de adsorción.
- Tamiz molecular.

El comportamiento de **intercambio iónico** en las zeolitas depende de varios factores que determinan una mayor *selectividad* en las zeolitas a determinados cationes:

- Naturaleza de los cationes: tamaño, carga iónica, forma.
- Temperatura
- Concentración de los cationes en solución.
- Aniones asociados con los cationes en solución.
- Solvente -agua, solventes orgánicos-
- Estructura de la zeolita -topología de la red, densidad de carga de la red.

Por sus propiedades adsorptivas, su capacidad de intercambio iónico reversible y su alta selectividad por algunos cationes, dentro de los cuales se encuentra el Amonio, metales alcalinos y alcalinos- terreos; y otros iones metálicos como Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Cd, las Zeolitas Naturales, han encontrado una excelente aplicación en el tratamiento de aguas industriales, municipales y aguas residuales.

Desde el punto de vista del control ambiental mediante la eliminación de contaminantes la gran mayoría de los autores coinciden en la superioridad de las zeolitas naturales atendiendo a:

- bajo costo de extracción y acondicionamiento para el intercambio,
- disponibilidad de grandes volúmenes,
- excelente estabilidad a los procesos químicos y térmicos que permite su reactivación y utilización en varios ciclos. /2/

La creciente aplicación de las zeolitas en la agricultura, alimentación animal y más recientemente el desarrollo de productos que tienen relación directa con el hombre, como es su aplicación en la rama de la medicina, ha motivado la preocupación de algunos especialistas, debido a la presencia en su composición de metales que son clasificados como nocivos en ciertos límites como son Pb, Cd, As, Ag y Al. El metal plomo puede ocasionar envenenamiento



al exponerse una persona cierto tiempo en contacto directo con el, provoca una enfermedad conocida con el nombre de saturnismo. /4,5/. Referente a la contaminación por metales pesados se puede decir que de los 110 elementos químicos conocidos, 84 se clasifican como metales, y de estos 69 son metales pesados (densidad superior a  $5\text{g/cm}^3$ ). Según la EPA se consideran muy peligrosos; estos son: Sb, Be, Cd, Cu, Cr, Sn, Hg, Ni, Pb, V y Zn. /6/ ya que el plomo de las baterías de automóvil representa el 60% del consumo mundial de este metal.

Sobre este tema han trabajado otros autores, pero este trabajo tiene la novedad de tratar elevadas concentraciones de plomo en el rango de hasta 50 g/l, que en trabajos anteriores no se han reportado por ejemplo la referencia /1, 2/ trabaja con concentraciones de metales pesados en el orden de 0.1 g/l.

El presente trabajo tiene como objetivo el estudio de la capacidad de carga de zeolitas naturales para un rango amplio de concentraciones de plomo de forma tal que sea factible la remoción de este metal tóxico y nocivo de plantas de tratamiento de residuales industriales y aguas y además de la posibilidad de su uso en la construcción, como pigmento y otra vía pudiera ser la recuperación del plomo.

## **MATERIALES Y MÉTODOS**

Para el desarrollo del presente trabajo se llevó a cabo el estudio de la capacidad de adsorción de metales pesados y específicamente el plomo por parte de las zeolitas naturales. Este estudio se llevó a cabo empleando zeolitas del Yacimiento Tasajeras en una granulometría de  $(-3+1)\text{mm}$ , poniéndolo en contacto ya sea por vía estática o dinámica con soluciones de nitrato de plomo. En otros trabajos previos se ha evaluado la zeolita Castilla y Piojillo. En este caso se empleó Tasajeras como yacimiento más estudiado y en explotación.

Para ello se emplearon soluciones de plomo con diferentes concentraciones y variados tiempos de contacto, para distintas relaciones líquido-sólido.

Para la evaluación dinámica de la remoción del plomo presente en las soluciones, se empleó una columna de intercambio cargada con las zeolitas anteriormente mencionados y se procedía a la recirculación de la solución hasta la saturación de la zeolita en el ión plomo a través de la recirculación con bombas que garantizaban un flujo estable y diferente de acuerdo a la concentración de plomo en la solución.

### **Pruebas Estáticas.**

Con el objetivo de definir hasta que nivel de concentración del plomo es factible emplear la zeolita como adsorbente del metal, para la remoción del mismo de soluciones donde las concentraciones superan los valores reportados por la literatura publicada sobre este tema hasta el momento, se inicia un estudio preliminar que abarca un rango amplio de concentración desde 0.008 g/l de plomo hasta 50 g/l. El tiempo de contacto fue de 72 horas en un reactor convencional. Los resultados alcanzados aparecen en la Tabla 1.

**Tabla I. Estudio preliminar de remoción del plomo en condiciones estáticas.**

Pb inic (g)	Zeolita (g)	Distr. Pb final		% Pb en Sólido	% de Pb Intercambiado	Ri (Pb/Zeol.)
		Licor (ml)	Sólido (g)			
50	2000	0.58	49.42	2.47	98.8	0.025
50	1000	5.2	44.8	4.48	89.6	0.05
2.73	40	1.07	1.66	4.15	60.8	0.06825
2.78	40	1.07	1.71	4.28	61.5	0.0695
1.37	40	0.039	1.33	3.33	97.1	0.03425
1.39	40	0.012	1.378	3.44	99.1	0.03475
0.606	100	0.00685	0.6001	0.60	99	0.00606
0.008	100	0.012	0.0788	0.08	98.5	0.0008
0.04	100	0.0014	0.0386	0.04	96.5	0.0004
0.016	100	0.0016	0.0144	0.014	90	0.00016
0.008	100	0.0018	0.0062	0.006	77.5	0.00008

Los resultados alcanzados en la remoción del plomo para las condiciones valoradas permitió definir las siguientes ecuaciones:

$$\% P_{\text{solido}} = 51.04 R_s^{0.85} \quad r=0.982 \quad (1)$$

$$\% Pb_{\text{solido}} = 8.62 + 1.574 \ln R_s \quad r=0.984 \quad (2)$$

donde: Ambas relacionan el plomo removido con el peso de zeolita a través de  $R_s$ , relación entre el plomo removido y el peso del sólido empleado ( $R_s$ ), con un alto grado de confiabilidad. Podemos apreciar que para valores de  $R_i$  hasta  $< 0.05$  y  $> 0.0001$ , los valores de eficiencia de remoción del plomo alcanzan un rango de 90.0 y 99.0 %, estando el óptimo alrededor  $R_i = 0.03 - 0.05$

( $R_i$  es la concentración de plomo del licor entre el peso de la zeolita).

En la Tabla 2 se muestran los resultados de la remoción de plomo a partir de soluciones de diferentes concentraciones de plomo, puestas en contacto durante 72 horas con zeolitas Tasajeras en una relación de 1/1 (100 gramos de zeolita con 100 mililitros del licor).

**Tabla II. Remoción de plomo a partir de soluciones de diferentes concentraciones.**

Pruebas	Pb inic (g/l)	Pb Final	% Efic. Rem. Pb
		Real	
1	2.30	0.0049	99.8
2	2.71	0.0048	99.8
3	3.15	0.0065	99.8
4	3.61	0.0075	99.8

Para el rango de concentración evaluado la eficiencia de remoción de plomo es prácticamente del 100 %, según resultados de la tabla 2; donde se determina la siguiente ecuación que relaciona el contenido de plomo tanto en la solución inicial y el plomo removido.



$$R_s = 0.996 R_i^{0.0007} \quad r=0.999999 \quad (3)$$

Donde:  $R_s$  es la relación de gramos de plomo captado en el sólido entre el peso de zeolita.  
 $R_i$  es la concentración de plomo del licor entre el peso de la zeolita.

En la tabla 3 se continua estudiando la relación optima entre cantidad de sólido necesario de acuerdo a la concentración inicial de plomo en la solución, evaluándose un rango de concentraciones de plomo 10 veces mayores al anterior.

**Tabla III. Carga de plomo con zeolitas naturales con diferentes concentraciones.**

Pruebas	Pbi (g)	P zeol (g)	Ri	Rs	% Efic. Rem. Pb
1	1.7250	50	0.0345	0.03120	90.4
2	2.0325	60	0.03387	0.03125	92.2
3	2.3625	70	0.03375	0.03129	92.7
4	2.7075	80	0.03384	0.03183	94.0

Tomando el promedio de los  $R_i$  de estas pruebas  $R_i = 0.03399$  y  $R_s = 0.03139$  y con los resultados de las pruebas de la Tabla 2 y Tabla 3 se obtuvieron las siguientes ecuaciones.

$$a.....R_s = 0.8333 R_i^{0.9692} \quad r=0.99999$$

Con todos los datos de las pruebas 1-8.

$$b.....ppm Pb_{\text{licor agotado}} = 31319.15 R_i^{1.4895} \quad r=0.999$$

Combinando (a) y (b) obtenemos la ecuación (c).

$$ppm_{\text{licor agotado}} = \frac{31319.15 R_s^{1.5162}}{0.7580} \quad (4)$$

Esta ecuación (4) relaciona el contenido de plomo requerido para verter con la relación entre el plomo removido y el peso del sólido empleado ( $R_s$ ). Esta ecuación nos facilita conocer el volumen de sólido necesario para lograr un contenido del metal plomo requerido según las normas de vertimiento y poder pasar al dimensionamiento de las columnas de intercambio o de otro sistema de acuerdo al volumen del residual a tratar.

## PRUEBAS DE CARGA DE PLOMO CON RECIRCULACIÓN

Se prepararon soluciones de plomo de diferentes concentraciones las cuales fueron puestas en contacto con zeolitas Tasajeras en una columna de recirculación durante 6 h.

Los resultados se muestran en la tabla 5. En este caso se pasó por la columna un volumen de 900 mls para los primeros 5 valores de la tabla y para los dos restantes 750 mls por 40 gramos de zeolita respectivamente.



Tabla IV. Carga de plomo en columnas de recirculación.

Muestra	Pbi	P zeol (g)	Tiempo (h)	Licor agotado Pb (g/l)
1	1.089	40	6	0.0028
2	1.719	40	6	0.025
3	2.817	40	6	0.24
4	3.517	40	6	0.92
5	4.221	40	6	1.31
6	4.965	40	6	1.40
7	5.211	40	6	1.74

En la Tabla 5 aparece un resumen de las pruebas estáticas fundamentales realizadas y a continuación aparecen los resultados.

Tabla V. Resumen de las pruebas de carga estáticas estudiadas.

Licor inic. de Pb. (g)	Vol Licor (ml)	Peso Zeo (g)	Estática		% Pb Zeol	Efic.	Ri	Rs
			T (h)	L.final Pb (ppm)				
0.23	100	100	72	4.9	0.2295	99.8	0.0023	0.002295
0.271	100	100	72	4.8	0.2705	99.8	0.00271	0.002705
0.315	100	100	72	6.5	0.3143	99.8	0.00315	0.003143
0.361	100	100	72	7.5	0.3603	99.8	0.00361	0.003603
1.725	750	50	72	220	3.12	90.4	0.0345	0.0312
2.0325	750	60	72	220	3.11	91.9	0.0339	0.0311
2.3625	750	70	72	220	3.14	93.0	0.03375	0.0314
2.7075	750	80	72	220	3.18	93.9	0.03384	0.0318

De estas pruebas obtenemos la ecuación 5

$$ppmPb = 317845.59Ri^{1.4721} \quad r=0.9999 \quad (5)$$

Para las siguientes consideraciones donde:

**Licor residual** = 0.5 ppm tenemos y 100 gramos de zeolita y una cantidad de plomo inicial igual a 0.0556 g.

$$Ri^{1.4721} = \frac{0.5}{31785.59} = 0.00001573304$$

$$1.4721 \ln Ri = \ln 0.00001066395$$

$$Ri = 0.000546$$

**Para 1 ppm en licor residual,**



$$\frac{1}{31785.59} = Ri^{1.4721}$$

$$\ln Ri = \frac{\ln 0.000031461}{1.4721}$$

Ri = 0.00087 para 100 g Zeol, el plomo inicial es igual a 0.0876 Pb

Resultando como expresión de calculo la siguiente:

$$ppm_{\text{licor residual}} = 4417660141 Ri^{4.6818} \quad r=0.99999 \quad (6)$$

En la tabla 6 aparece un resumen de los resultados de las pruebas dinámicas y a continuación una serie de ecuaciones que establecen correlaciones entre las pruebas estáticas y dinámicas.

**Tabla VI. Resumen de las pruebas de carga dinámica estudiada.**

Licor inic. de Pb (g)	Vol Licor (ml)	Peso Zeol (g)	Tiempo (h)	L. Final Pb (ppm)	% Pb Zeol	Efic.	Ri	Rs
1.089	900	100	6	2.8	1.086	99.8	0.01089	0.01086
1.719	900	100	6	25	1.694	98.5	0.01719	0.01694
2.817	900	100	6	240	2.601	92.3	0.02817	0.02601
4.221	900	100	6	920	3.393	80.4	0.04221	0.03393

$$\frac{ppmLRDin}{ppmLREst} = \frac{4417660141 Ri^{4.6818}}{31785.59 Ri^{1.4721}}$$

Donde: LR Din = Licor residual pruebas en columnas  
LR Est = Licor residual pruebas estáticas

Simplificando tenemos

$$\ln \frac{ppmLRDin}{ppmLREst} = 11.842 + 3.2997 \ln Ri$$

Cuando Ri = 0.0087

$$\ln \frac{ppmLRDin}{ppmLREst} = -3.3862$$





$$\frac{ppmLRDin}{ppmLREst} = 0.03384 \quad (7)$$

Si  $ppmLRDin = 1$  entonces  $ppmLREst = \frac{1}{0.03384} = 29.6$

Si calculamos ppm LR Estática por la ecuación

$$ppmLREst = 31785.59 Ri^{1.4721}$$

Tenemos

$$pmLREst = 31785.59 (0.0087)^{1.4727}$$
$$ppmLREst = 29.4$$

Quedó demostrado que la relación establecida entre el resultado de las pruebas estáticas y dinámicas es real en la ecuación 7 con un resultado prácticamente idéntico al calcularse de forma independiente.

### **BENEFICIO ECONÓMICO:**

A través de una tecnología sencilla es factible tratar residuales líquidos altamente contaminados con plomo ( por ejemplo si se produce un derrame de soluciones de plomo con elevadas concentraciones del mismo) y lograr garantizar los niveles permisibles para su vertimiento según las Normas establecidas, evitando los graves problemas que ocasionan la contaminación por este metal ya sea para el hombre como para el medio ambiente en general.

- Aprovechamiento de las grandes reservas que tiene el país del mineral zeolítico que asciende a millones de toneladas y nos sitúa entre los primeros productores a escala mundial.
- Este mineral cargado con plomo es utilizable como relleno en la construcción.
- Es transformado una vez cargado en un producto adsorbente y ornamental.
- El resultado del trabajo posibilita la adecuación de la tecnología en plantas de tratamiento de residuales o en aguas residuales con contenidos desde 8-50 000 miligramos de plomo

### **SOLUCIONES QUE BRINDA**

Entre las posibilidades que brinda la tecnología se destacan:

- Preservar la vida del hombre, el cuál al ingerir una cantidad de plomo en dosis mayor de 1 mg, le provoca un envenenamiento metabólico general y acumulativo, además de trastornos neurofisiológicos.
- Tratamiento de los aguas residuales para su vertimiento.

### **CONCLUSIONES**

Este estudio demostró:

- La zeolita tasajera usada en la investigación demostró tener una alta eficiencia (>99 %) en la remoción de plomo en el amplio rango de concentración valorado desde 0.008 gramos de plomo hasta 50 gramos por litro.



- Se definieron ecuaciones que relacionan las concentraciones deseadas en el residual final para su vertimiento con la cantidad de adsorbente necesario para esto.
- Se definió una ecuación importante para la concentración en el licor final tanto en condiciones estáticas y dinámicas.
- El objetivo del trabajo fue cumplido al ser evaluadas la remoción de amonio, mediante el empleo de zeolitas naturales en un amplio rango de concentración de plomo en los residuales.

## RECOMENDACIONES

Por los resultados interesantes alcanzados en el desarrollo del trabajo se recomienda evaluar otros parámetros y un estudio a escala ampliada que incluya otras zeolitas.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Chabalina L., P. G. Díaz Díaz, 1997. Estudio del intercambio de equilibrio de metales pesados en zeolitas naturales cubanas. *Instituto de investigaciones del transporte* ( La Habana),
2. Rodríguez G, I Rodríguez, Eliminación de metales tóxicos mediante zeolitas naturales. *Inst. Superior Minero Metalúrgico* ( Moa),
3. Patente 0 279 964 A2 Procesos para la remoción de metales, en particular metales pesados de las aguas residuales, 1987.
4. Borup R, H Levin, 1947. Testing Materials, *Proc. Am. Soc.* Vol (47): 1010.
5. US. Pat. 1,6664,021 (mar. 27, 1928). W.s. Calcott, A. E. Parmelee, y F. R. Lorrinan (para Du Pont).
6. Sabatn, C. y otros, 1998. Tecnologías de eliminación y de recuperación de metales pesados en residuos. *Revista Minería y geología*. ISSN 0258 5979 ( 2).



## CARACTERÍSTICAS MINERALÓGICAS DE LOS RESIDUALES NO LIXIVIADOS DEL PROCESO CARON, EN MOA, HOLGUÍN, CUBA\*

**Arturo Rojas Purón<sup>(1)</sup>, Alberto Turro Breff<sup>(2)</sup>, Mikhail Stroumov<sup>(3)</sup>**

<sup>(1)</sup>: Departamento de Geología, Facultad de Geología y Minería del ISMM, Moa, Holguín, Cuba. [artrojaspuron@ismm.edu.cu](mailto:artrojaspuron@ismm.edu.cu).

<sup>(2)</sup>: Departamento de Mecánica, Facultad de Metalurgia y Electromecánica del ISMM, Moa, Holguín, Cuba. [aturrob@ismm.edu.cu](mailto:aturrob@ismm.edu.cu)

<sup>(3)</sup>: Centro de Investigación de Metalurgia. Universidad de Michoacán. México. [ostroum@yahoo.com](mailto:ostroum@yahoo.com)

### RESUMEN.

Se caracteriza química y mineralógicamente los residuales sólidos obtenidos después del proceso de lixiviación y recuperación de amoníaco en la tecnología CARON de la empresa Ernesto Guevara, Moa, Cuba, empleando técnicas de difracción de rayos - x, espectroscopía de absorción atómica y fluorescencia de rayos-x. Las colas obtenidas se caracterizan por presentar una granulometría predominantemente fina, menor de 325 mesh, representando alrededor del 66 % en peso de la muestra. No existen diferencias significativas en la composición química entre las colas del proceso de lixiviación y la de recuperación de amoníaco, detectándose determinadas fluctuaciones en los valores de la sílice, Fe, Co, Mn y Ni en los residuos de la etapa de lixiviación. Los óxidos de Fe representado por maghemita - magnetita, fases cristalinas isoestructurales, constituyen las fases minerales principales que componen estas colas, con un cuadro difractométrico bien definido, tanto en los residuos de la etapa de lixiviación como recuperación de amoníaco. La fase maghemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) fue establecida, según criterio difractométrico, donde los valores del reflejo  $d_{220}$  tienden a 2,95 Å y no 2,96 Å en nuestras muestras. La confirman además resultados de ensayos térmicos, la cinética química de las reacciones que tienen lugar durante el proceso metalúrgico. Por otra parte, es significativa la existencia de las fases de cromoespinelas: Mg cromita ((Mg,Fe) Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) en estas colas. En los residuos de la etapa de recuperación de amoníaco se encuentran como fases mineralógicas secundarias el cuarzo y silicatos de Fe y Mg de la serie del olivino (fayalita-Mg).

### ABSTRACT.

It is characterized chemistry and mineralogical the residual solids obtained after the leaching process and recovery of ammonia in the technology CARON of the company Ernesto Guevara, Moa, Cuba, using technical of diffraction of rays - x, spectroscopy of atomic absorption and fluorescence of ray-x. The obtained tailing are characterized to present a mainly fine grain, smaller than 325 mesh, representing around 66% in weight of the sample. Significant differences don't exist in the chemical composition between the tailing of the leaching process and that of recovery of ammonia, detecting you certain fluctuations in the values of the silica, Fe, Co, Mn and Ni in the residuals solids of the leaching stage. The oxides of iron represented by maghemite - magnetite, phases isoestructural crystalline, constitute the main mineral phases that it composes these tailing, with a patterns diffractometric are very defined, so much in the residuals of the leaching stage like recovery of ammonia. The phase maghemite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) it was established, according to approach diffractometric, where the values of the reflection  $d_{220}$  spread 2,95 Å and not 2,96 Å in our samples. Also confirm it results of thermal analysis, the chemical kinetics of the reactions that it take place during the process metallurgist. On the other hand, it is significant the existence of the Cr-spinels phases: Mgcromita ((Mg, Fe) Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in these tailing. In the residuals solids of the stage of recovery of ammonia are presented same phases mineralogical secondary the quartz and silicates of Fe and Mg of the series of the olivine (fayalita-Mg).



## Introducción

El proceso hidrometalúrgico carbonato amoniacal (CARON) para la obtención de concentrado de níquel a partir del material laterítico que utiliza la industria niquelera actual presenta aún deficiencias que reportan elevado consumo energético y altos costos de producción lo que involucra, al parecer de manera significativa, la calidad de la materia prima mineral y los residuos que se obtienen durante dicho proceso. Esto incluye la transportación de las llamadas colas, o residuos lixiviados, que constituyen como especies de hidromezclas de sólidos en suspensión en soluciones amoniacales con gases disueltos, que en la práctica acarrea dificultades en el transporte del flujo del material, debido a la viscosidad y la temperatura de la mezcla, lo que pueden llegar a ocasionar daños y averías que afectan la durabilidad del equipamiento, además de elevar el consumo energético y los costos de producción. Se evidencia la necesidad de conocer la naturaleza química y mineralógica de las colas que puede influir en la efectividad de su transporte, pues involucra factores tales como la resistencia hidráulica y propiedades superficiales de la hidromezcla que están íntimamente asociado a composición de los residuos sólidos transportados.

El presente trabajo constituye una caracterización químico - mineralógica de los residuales sólidos obtenidos después del proceso de lixiviación y recuperación de amoníaco que finalmente se transportan en forma de pulpa concentrada a una distancia de 3 a 5 kilómetros para su almacenamiento final en depósitos de colas, lo cual puede ser utilizado en el futuro por la industria metalúrgica cubana.

Sobre la mineralogía de las colas o material residual del proceso carbonato amoniacal existen pocos trabajos publicados en Cuba, entre los que se destacan: Ponce (1979) que estudió la mineralogía y composición sustancial de las colas de los depósitos de Nicaro de tecnología CARON, empleando Difracción de Rayos – X, Microscopía Óptica y Ensayos Térmicos, cuyos resultados resultan útiles en la actual determinación mineralógica. Trabajo parecido en depósitos de colas en Moa, fueron realizados por Ponce et al. (1986) donde trata la mineralogía y análisis granulométrico de los residuos del proceso industrial del níquel. Existe un reporte de Rodríguez et al. (1996) donde estudiando el transporte de residuos sólidos en la zona saturada y la formación de fisuras en residuos mineros, de corte hidrogeológico, exponen datos de la composición mineralógica de estos materiales, lo que puede servir de referencia.

Una fase mineral importante en la composición de las colas del proceso CARON lo constituye la fase  $\gamma$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , maghemita. La presencia de la maghemita en las lateritas, en particular en los horizontes superiores de los perfiles lateríticos, ha sido reportada por diferentes investigadores, así tenemos a Robertson (1996) que detecta maghemita en los nódulos lateríticos y pisolíticos en el cratón Yilgarn, Australia; Perez-Rodriguez et al (1996) en suelos del suroeste de España junto con talco, los cuales poseen alto contenido de Fe; Djemai y Soubies (1996) establecen a la maghemita como un marcador paleoambiental en áreas de Salitre, Minas Gerais, Brasil, tal vez la encuentren como una fase muy sensible a los cambios climáticos relacionado con su carácter metaestable de existencia. En los productos de meteorización sobre basalto, en un clima seco y frío, Bender-Koch et al. (1995) han encontrado un material rojo parduzco compuesto por magnetita-maghemita, donde la hematita no pudo ser detectada. Taylor y Schwertmann, (1974a y b), realizan un estudio pormenorizado de la presencia de la maghemita en los suelos australianos, donde ha existido un alta meteorización con una proporción variable de hematita y ocasionalmente goethita, aquí el cuadro difractométrico y los bajos contenidos de  $\text{Fe}^{+2}$  (4 a 15 % de Fe total) da una fase magnética identificada como  $\gamma$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , maghemita donde los datos de IR y DTA lo confirman.



Merece un tratamiento aparte la identificación de la maghemita ante la magnetita, dado su parecido físico y estructural, ya Taylor y Schwertmann, (1974a) han expuesto que la diferencia está dada además de los contenidos de  $\text{Fe}^{+2}$  más bajo los reflejos difractométricos  $d_{220}$  para la maghemita es de 0,2950 nm, en tanto para la magnetita tiende hacia 0,2967 nm, siendo además ligeramente soluble en ácido oxálico la maghemita. Da Costa et al. (1996) han caracterizado la maghemita empleando Espectroscopia Mosbauer, la cual el Fe es sustituido en buena medida por Al. Con esta misma técnica Hunt et al. (1995) han valorado el efecto del tratamiento con citrato-bicarbonato-ditionita en granos de maghemita. Trabajos parecidos con dichas técnicas analíticas y extracciones selectivas para maghemita y ferrihidrita con la adsorción de metales pesados han sido obtenidos con buenos resultados en suelos (Rivas-Ramos et al. , 1995; Singer et al., 1995). Sun et al. (1995) en muestras de suelos chinos han detectados la fase maghemítica, valorando las propiedades magnéticas de las partículas, además con técnicas de extracción selectiva para granos de magnetitas y maghemitas han asociado la correlación entre las cantidades de estas dos fases de hierro a cambios paleoambientales.

El presente trabajo pretende exponer los resultados de la determinación de las fases minerales que componen el residuo sólido no lixiviado (colas) de la Empresa Comandante “Ernesto Che Guevara”, en el cual se registra, por primera vez para los depósitos cubanos, como fase mineral principal en la composición de las colas la fase de maghemita, una fase con aspectos cristalquímicos interesante, debido a considerarse una fase mineral metaestable (Sobol, 1968), pudiendo repercutir su presencia en la necesidad de realizar estudios medio ambientales en estos depósitos de colas.

## **Materiales y métodos**

Se estudiaron, 11 muestras industriales representativas del material residual, que transita por los procesos de lixiviación y recuperación de amoníaco del proceso CARON empleado en la industria Ernesto Guevara de Moa.

Las muestras utilizadas se tomaron del residuo sólido obtenido de la planta de lixiviación y recuperación de amoníaco, figura 1, con el objetivo de conocer las características químicas y mineralógicas del material residual, denominadas colas en la industria.

Como método fundamental para las determinaciones mineralógicas se utilizó la técnica de Difracción de Rayos – X, según método policristalino, utilizando un difractómetro alemán del tipo HZG – 4; con una radiación de  $\text{CoK}\alpha$ , mediante un régimen de procesamiento de 30 Kv, 20 mA,  $2\theta$ : 5 a  $80^\circ$ , un generador de voltaje TUR M–62, empleando los Softwares ANALIZE y AUTOQUAN, de la SEIFERT X - Ray Technology Versión 2.26 de la República Federal de Alemania, 1999, para el registro y tratamiento de los datos roentgenométricos.

Las características químicas de las muestras se evaluaron empleando técnicas de Fluorescencia de Rayos-X para la determinación del Ni, Co, Fe, Mg, Cr, Al y Mn, y Espectroscopia de Absorción Atómica (espectrofotómetro CDN-18) para la determinación de la sílice.



Las muestras investigadas responden a: muestras representativas de los residuos lixiviados en la etapa de lixiviación y muestras representativas de los residuos lixiviados en la etapa de recuperación de amoníaco.

En el diagnóstico y selección de las muestras se empleó el microscopio binocular, tipo Stereomikroskop Technival, lo que permitió precisar las características físicas como color, compactación, magnetismo y brillo.

La composición granulométrica de las muestras de colas fueron realizadas según método de tamizado, por vía húmeda de acuerdo a los tamices: 0.175 mm, 0.147 mm, 0.074 mm y 0.044 mm, obteniéndose las fracciones granulométricas siguientes: f.1: + 0.175 mm; f.2 : - 0.175 + 0.147 mm; f.3 : - 0.147 + 0.074 mm; f.4: - 0.074 + 0.044 mm; f.5 + 0.044 mm.

## Resultados y discusión

### Granulometría de los sólidos no lixiviados

Granulométricamente las colas obtenidas en el proceso de recuperación de amoníaco, se caracterizan por presentar 3 grupos granulométricos principales: una fracción granulométrica muy fina, menor de 325 mesh representando alrededor del 66 % en peso de la muestra, constituyendo la fracción granulométrica principal. Un grupo de clases granulométricas que se encuentran en el orden de un 11 % en peso de la muestra: f.1, f.3 y f.4, representando todas ellas alrededor de un 33 % en peso, y una clase granulométrica, f.2, mas bien gruesa, que representa cerca del 2,7 % en peso de la muestra.

Características granulométricas parecidas presentan las colas obtenidas en la etapa de lixiviación, donde se pueden distinguir también tres grupos clases granulométricas principales, tales como: la fracción más fina, menor de 325 mesh, que sigue siendo la predominante en la composición del material, representando alrededor del 65 % en peso de la muestra, ligeramente en menor cantidad que en las colas de recuperación. Un segundo grupo, formado por las clases granulométricas: f.1, f.3 y f.4, que representan alrededor de un 11 a 14 % en peso de la muestra.

Existiendo además, la fracción f.2 (-0.175 + 0.147 mm), que abarca un rango de contenido entre 2,8 a 3,12 % en peso de la muestra, un tanto ligeramente superior que en las colas de recuperación, por lo que se puede establecer que las diferencias granulométricas entre las colas obtenidas en ambas etapas del proceso carbonato amoniacal, están dada en la proporción en que se encuentran las fracciones f.5 y f.2.

Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Ponce (1979) donde expone que la granulometría de las colas de Nicaro la constituye fundamentalmente la fracción menor de 63 micrones la cual representa el 74,28 % en peso.

### Características químicas de los sólidos no lixiviados

Los residuos sólidos no lixiviados obtenido durante el proceso carbonato amoniacal son materiales esencialmente ferrosos, tabla 1, presentando además contenido significativo de sílice, en el orden de un 12 %, y los óxidos de Mg de un 7 %, Cr 5 % y de 3,4 % de Al. Con cantidades menores de 1 % de Mn, Ni y Co.





Tabla I.  
Composición química de los residuos lixiviados en lixiviación  
y recuperación de amoníaco.

Muestras	Contenido de los óxidos de los componentes en %.							
	NiO	CoO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO
R-1	0,38	0,10	68,02	7,13	12,45	3,37	5,11	0,97
R-2	0,36	0,10	68,02	7,13	12,44	3,45	4,78	0,97
R-3	0,36	0,10	68,02	6,88	11,29	3,44	5,00	0,85
R-4	0,36	0,10	68,02	6,96	11,91	3,42	5,20	0,89
R-5	0,37	0,10	67,31	7,31	11,42	3,34	4,89	0,92
R-6	0,37	0,10	68,31	7,21	12,51	3,37	5,29	0,88
L-1	0,33	0,09	68,31	6,88	11,89	3,45	5,04	0,79
L-2	0,41	0,10	68,31	7,96	12,15	3,50	5,03	1,28
L-3	0,37	0,09	68,31	6,88	10,64	3,49	4,79	0,79
L-4	0,22	0,03	55,87	6,86	11,87	3,44	5,42	0,89
L-5	0,39	0,10	68,31	7,10	12,15	3,62	5,04	0,96
L-6	0,36	0,09	68,31	7,11	12,15	3,49	5,19	0,97

Observaciones: Las muestras designadas con R-1, ..., R-6, corresponden a sección de recuperación de amoníaco. Las muestras designadas con L-1, ..., L-6, corresponden a sección de lixiviación.

Químicamente no existe una marcada diferencia entre las colas del proceso de lixiviación y la de recuperación de amoníaco, pues sólo se nota determinadas fluctuaciones, de forma puntual, en los valores de la sílice, Fe, Co, Mn y Ni en los residuos de la etapa de lixiviación, haciéndola más heterogénea con relación a los residuos de recuperación de amoníaco. Las diferencias resultan ser más significativa en la composición mineralógica de estos productos.

### Mineralogía de los sólidos no lixiviados.

Las características mineralógicas de los sólidos no lixiviados puede ser expresada por la presencia de las siguientes fases minerales:

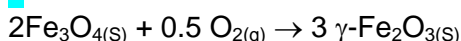
- maghemita ( $\gamma$  Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).
- magnetita (Fe Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).
- Mg cromita ((Mg,Fe) Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).
- cuarzo (SiO<sub>2</sub>).
- fayalita (Fe, Mg)<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>).

Los óxidos de Fe representado por maghemita – magnetita, fases cristalinas isoestructurales, constituyen las fases minerales principales que compone estas colas, con un cuadro difractométrico bien definido que es predominante en todas las muestras analizadas, tanto en los residuos de la etapa de lixiviación como recuperación de amoníaco. Estos sólidos no



lixiviados se presentan como un material de color negro, brillo semimetálico, de fina granulometría y predominantemente magnético.

La materia prima mineral inicial que se suministra al proceso CARON en la metalurgia del níquel cubana es laterítico. Este material está compuesto fundamentalmente por óxidos de Fe: goethita, hematita, maghemita y en cantidades subordinadas hidróxidos de Al (gibbsita) y Mn (asbolanas), además de componentes silicatados como cuarzo, olivino y serpentina (Rojas Purón y otros, 1993). De modo que al encontrarse sometido estas fases minerales a un régimen de reducción de alta temperatura (alrededor de 720 a 820 °C) para obtener hierro y níquel metálico, el componente ferroso puede dar como resultado fases de la solución sólida maghemita-magnetita, pues en una posterior e inevitable etapa de oxidación en los turboaireadores, puede propiciar la existencia de la fase  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, maghemita, con mayor rigor que la magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). La oxidación e hidrólisis de los iones de hierro, como demuestra Chang (2000) transcurren por reacciones químicas que reflejan la génesis de los principales sólidos formados durante el proceso con los cuales están relacionadas las pérdidas de Co y Ni. La presencia de oxígeno en forma de O<sub>2(g)</sub> en el ambiente oxidante existente en las etapas posteriores al proceso de reducción de estas menas oxidadas favorece a que se verifique con mayor frecuencia la ecuación:



existiendo mayor probabilidad de la formación de la fase maghemita que magnetita. No se debe descartar la existencia primaria de maghemita en el material laterítico inicial suministrado a los hornos y su confirmación a partir de la oxidación de la magnetita en las etapas tardías del proceso CARON.

Nuestros resultados establecen con mayor confirmación la fase maghemita (( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), de acuerdo al criterio difractométrico donde el reflejo d<sub>220</sub> tiene valores tendente a 0,295 nm en nuestras muestras y no 0,296 nm. Por otra parte, las curvas de ATD de colas de estos depósitos en Moa (Ponce y otros, 1986), exponen picos exotérmicos alrededor de los 780 °C, atribuibles a la transformación de la fase  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Cuando se valora los difractogramas de rayos – x en el cálculo cuantitativo de las fases maghemita y magnetita empleando el software AUTOQUAN (1999) se observa que los reflejos de maghemita son más ajustado a los picos difractométricos principales que presentan las muestras de colas que los de magnetita, pues los de esta última fase poseen cierto corrimiento hacia la izquierda, evidenciando más una fase de tipo maghemita que magnetita para estos residuos sólidos.

Ozdemir y Banerjee (1984) exponen el hecho que la fase  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se mantiene aún a temperaturas de hasta 610 °C pues la transformación de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no fue lograda aún a esa temperatura y el producto final obtenido fue una mezcla de dos fases con un 65 % de maghemita. Además reportan que el punto de Curie está próximo a los 645 °C.

Ya Campbell et al. (1997) establecen la formación de una fase cúbica: magnetita y/o magnetita/maghemita a partir del calentamiento por encima de 300 °C de la ferrihydrita (Fe<sub>5</sub>HO<sub>8</sub>.4H<sub>2</sub>O) en presencia de carbón vegetal y glucosa. Donde exponen que el Fe<sup>II</sup> puede ser parcial o completamente reoxidado formando maghemita y hematita, añaden que la ocurrencia de maghemita, pero no de magnetita, en suelos donde la vegetación ha sido quemada, sugiere que ha existido suficiente oxígeno con temperatura elevada, verificándose la oxidación de magnetita a maghemita.



Ya Sobol (1968) había detectado maghemita analizando la pulpa laterítica cubana durante el proceso de lixiviación ácida a presión, registrándola como una fase metaestable, colectora de algunos metales como el  $\text{Ni}^{+2}$  y  $\text{Co}^{+2}$  para alcanzar mayor estabilidad cristalina, isoestructural con magnetita y cromoespinelas.

La maghemita es una fase más propicia en los horizontes superiores de los perfiles lateríticos que la magnetita, pues constituye una de las formas mineralógicas del Fe en su proceso de formación a fases de oxihidróxidos de Fe, como la goethita ( $\alpha$  FeOOH) y ferrihidrita ( $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) para estos ambientes tropicales húmedos de la región de Moa, a partir de un substrato de rocas ultrabásicas y básicas (Taylor y Schwertmann, 1974a).

Van Oorschot (2001) presenta información, sobre los ambientes y procesos responsables de la formación de estos óxidos de Fe: maghemita y magnetita, en los que se evidencia la existencia de maghemita en condiciones oxidantes comparables con las condiciones en que existen los perfiles lateríticos de la región de Moa.

La similitud entre las fases magnetita y maghemita por sus propiedades físicas, magnetismo y su determinación por Difracción de Rayos – X y Espectroscopia Mossbauer es declarada por Van Oorschot (2001) donde expone la necesidad de emplear, para discriminar entre estas dos fases de óxidos de hierro, nuevas técnicas para rocas magnéticas desarrolladas recientemente: Análisis de las curvas de primer orden reversibles (conocidas en inglés por las siglas FORC) y los análisis de los componentes de las isothermas de magnetización remanente (IRM en inglés).

Al valorar las fases minerales secundarias presentes en las colas de las etapas de lixiviación (figura 5a y b) y recuperación de amoníaco (figura 6a y b), es notorio la existencia de la fase de silicato de Fe y Mg, fayalita ( $(\text{Fe}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4$ ), del tipo fayalita-magnesiana, con un contenido alrededor de un 12 %. Además la presencia de las cromoespinelas: Mg cromita ( $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), en un rango de contenido de un 5,5 a 8 % en estas colas. El cuarzo está presente en estas colas llegando a alcanzar hasta un 2,6 % en algunas muestras.

La fase fayalita ha sido detectada difractométricamente según los reflejos difratométricos principales: 0,354 nm; 0,281 nm; 0,25 nm; 0,1769 nm, correspondiendo más al tipo fayalita-magnesiana según la tarjeta ASTM 31- 633. En tanto la espinela presenta como principales reflejos: 0,250 nm; 0,207 nm; 0,160 nm; 0,146 nm, atribuibles a la Mg-cromita, según la tarjeta ASTM 10 - 351, donde además no se descarta la presencia de cierta cantidad de donathita  $((\text{Fe}, \text{Mg})(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_4)$ , como fases isoestructural de este grupo de las espinelas cromíferas. La fase de cuarzo se detecta según los reflejos: 0,34 nm y 0,160 nm, no descartable el 0,425 nm aunque con poca intensidad, avalando esta fase además del contenido de hasta 12 % de  $\text{SiO}_2$  que llegan a contener muchas de estas muestras.

Al valorar las cantidades de las distintas fases minerales en los residuos de cada proceso, tabla II y III, los óxidos de hierro: maghemita – magnetita se presenta en buena cantidad, constituyendo ambas entre un 84 y 88 % en las muestras. En un segundo orden de importancia, aparece la fase de olivino, fayalita magnesiana en un contenido alrededor del 12 %. Las espinelas (Mg cromita-donathita), en cantidades de un 5,2 a un 8 %. Y la fase de cuarzo está en poca cantidad que no supera el 2,6 % en las muestras.



Tabla II.  
Composición mineralógica cuantitativa de las colas  
de lixiviación, , según recálculo mineralógico.

Mineral	Contenido en % por muestras.					
	Lix1	Lix2	Lix3	Lix4	Lix5	Lix6
Fayalita	10,18	11,30	12,17	12,22	11,10	12,59
Maghemita	36,50	37,10	36,85	34,52	38,20	35,85
Magnesiocromita	7,87	5,54	8,85	7,59	5,98	5,20
Magnetita	42,80	45,40	41,03	43,97	44,20	43,69
Cuarzo	2,63	0,66	1,11	1,70	0,48	2,67
Total	99,98	100,00	100,01	100,00	99,96	100,00

Observaciones: Lix: muestras del proceso de lixiviación.

Mineralógicamente los residuos sólidos de la etapa de lixiviación se distinguen de los de recuperación de amoníaco, por presentar una mejor distinción entre los contenidos de maghemita con relación a magnetita (tabla II y III), pues los residuos de lixiviación poseen contenidos de maghemita tendente a un 35 % siendo los de magnetita del orden del 45 %, en tanto los residuos de recuperación tienen contenido de maghemita y magnetita parecidos tendentes al 40 %, aunque en esta última ligeramente superiores a este valor. Es decir, es más apreciable las diferencias en el contenido de estas dos fases en los residuos de lixiviación que en los de recuperación de amoníaco.

Por otra parte, en las colas de lixiviación la fase de espinela se encuentra en mayor cantidad pero más heterogéneamente distribuida que en recuperación. Las colas de recuperación poseen más bajo contenido de cuarzo y más alto contenido de fayalita (tabla II y III).

Tabla III.  
Composición mineralógica cuantitativa de las colas  
de recuperación de amoníaco, según recálculo mineralógico.

Mineral	Contenido en % por muestras.				
	Rec1	Rec3	Rec4	Rec5	Rec6
Fayalita	12,34	11,71	11,25	13,62	12,55
Maghemita	37,78	39,60	38,70	38,50	38,69
Magnesiocromita	6,81	6,81	6,50	6,45	6,78
Magnetita	42,27	41,80	43,30	40,30	41,88
Cuarzo	0,80	0,12	0,26	1,14	0,10
Total	100,00	100,04	100,01	100,01	100,00

Observaciones: Rec: muestras del proceso de recuperación de amoníaco.

## Conclusiones

Granulométricamente las colas obtenidas en el proceso CARON a partir de menas lateríticas de Ni se caracterizan por presentar 3 grupos granulométricos principales: una fracción granulométrica muy fina f.5, menor de 325 mesh, que es predominante en la composición del material, representando alrededor del 66 % en peso de la muestra, constituyendo la fracción granulométrica principal. Un grupo de clases granulométricas que se encuentran en el orden de un 11 % en peso de la muestra: f.1, f.3 y f.4, representando todas ellas alrededor de un 33 % en



peso, y una clase granulométrica, f.2 ( $-0.175 + 0.147$  mm), mas bien gruesa que representa cerca del 2,7 % en peso de la muestra.

No existe una marcada diferencia en la composición química entre las colas del proceso de lixiviación y la de recuperación de amoníaco, pues sólo se detecta determinadas fluctuaciones, de forma puntual, en los valores de la sílice, Fe, Co, Mn y Ni en los residuos de la etapa de lixiviación.

Los óxidos de Fe representado por maghemita – magnetita, fases cristalinas isoestructurales, constituyen las fases minerales principales que compone estas colas, con un cuadro difractométrico bien definido que es predominante tanto en los residuos de la etapa de lixiviación como recuperación de amoníaco. Estos sólidos no lixiviados se presentan como un material de color negro, brillo semimetálico, de fina granulometría y predominantemente magnético. La fase maghemita ( $\gamma$  Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) fue establecida, según criterio difractométrico, donde los valores del reflejo d<sub>220</sub> tiendan a 0,295 nm y no 0,296 nm en nuestras muestras. La confirman además: los resultados de ensayos térmicos de colas de estos depósitos, por otros investigadores (Ponce y otros, 1986), la cinética química de las reacciones que tienen lugar durante el proceso metalúrgico de estos residuos sólidos (Chang, 2000) y la formación de maghemita por la oxidación de magnetita en suelos que presentan materia orgánica y han estado sometido a procesos térmicos con temperatura superior a 300 °C (Campbell y otros, 1997).

## Referencias bibliográficas

- ANALIZE (1999). SEIFERT X - Ray Technology Versión 2.26 de la República Federal de Alemania. 299 p.
- AUTOQUAN (1999). SEIFERT X - Ray Technology Versión 2.26 de la República Federal de Alemania. 62 p.
- Campbell A.S, Schwertmann U., y Campbell P.A. (1997): Formation of cubic phases on heating ferrihydrite. *Clay minerals*, 32, pp. 615 – 622.
- Chang A. (2000): ¿Cómo extraer más cobalto sin afectar níquel en la lixiviación carbonato amoniacal de menas lateríticas reducidas?. *Revista Minería y Geología*. Vol. XVII, No. 2. pp. 47-53.
- Costa-G-M; Laurent-C; De-Grave-E; Vandenberghe-R-E (1996): A comprehensive Moessbauer study of highly-substituted aluminum maghemite. *Special Publication - Geochemical Society*. 5, pp 93-104.
- Djemai-A; Soubies-F (1996): Aluminous maghemite as palaeoenvironmental marker in lateritic soils; the case study of the Salitre areas, Minas Gerais, Brazil. Univ. Paul Sabatier, Lab. Mineral., Toulouse, France. In: *Seventh international meeting; Eurolat' 96. Geociencias (Aveiro)*. 10; 1. pp 25-30.
- García J. D. (1988) Estudio preliminar de la obtención de un concentrado de cromita a partir de las colas de Nicaro. Trabajo de diploma. Facultad de metalurgia y electromecánica. ISMM, Moa.
- Garrels R.M.; Christ C.L. (1965): *Solutions, minerals and equilibria*. ISBN-0-87735-333-6. Ed. Freeman, Copper and Company. pp 327-330.
- Hunt-C-P; Singer-M-J; Kletetschka-G; TenPas- J; Verosub-K-L (1995): Effect of citrate-bicarbonate-dithionite treatment on fine-grained magnetite and maghemite. *Earth and Planetary Science Letters*. 130; 1-4. pp 87-94.
- Le Borgne, E. (1955): Susceptibilité magnétique anormale du sol superficiel. *Annales De Geophysique*, 11. pp. 399-419.
- Maher, B.A. (1998): Magnetic properties of modern soils and Quaternary loessic paleosols: paleoclimatic implications. *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology*, 137. pp 25-54.
- Mullins, C.E. (1977): Magnetic susceptibility of the soil and its significance in soil science- A review. *Journal of Soil Science*, 28. pp 223-246.



- Ozdemir, O. and Banerjee, S.K. (1984): High temperature stability of maghemite .  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Geophysical Research Letters, 11(3). Pp. 161- 164.
- Perez-Rodriguez-J-L; Maqueda-C; Rodriguez-Rubio-P; Jimenez-de-Haro-M-C (1996): Occurrence of talc in soils with high iron content from the south-west of Spain. Universidad de Sevilla, Instituto de Ciencia de Materiales, Seville, Spain . Australian Journal of Soil Research. 34; 5. pp 635-651.
- Ponce, N.-Altarriba, I.-Carrillo, D (1986): Composición Sustancial Del Yacimiento Artificial "Colas De Moa". Revista Tecnológica Serie Geológica-16-2, La Habana. Pp. 66-75.
- Ponce, N. (1979): Mineralogía Y Composición Sustancial Del Yacimiento Artificial "Colas De Nicaro". La Minería En Cuba-5-3-La Habana. Pp. 30-36.
- Rivas-Ramos-J-M; Cala-Rivero-V(1995): Adsorption of maghemite and ferrihydrite containing heavy metals. Sociedad Española de la Ciencia del Suelo. Madrid, Spain. 1995. Edafologia. 1; 1. 75-82.
- Robertson, I-D-M (1996): Ferruginous lag geochemistry on the Yilgarn Craton of Western Australia; practical aspects and limitations. CSIRO Division of Exploration and Mining, Australia. Journal of Geochemical Exploration. 57; 1-3. pp 139-151.
- Rojas Purón A, Lapin A., Fernández M.( 1993): Valoración Mineralógica del material procesado en la fábrica Ernesto Guevara. revista Minería y Geología. No.2/93.
- Singer-M-J; Bowen-L-H; Verosub-K-L; Fine-P; TenPas-J (1995): Mossbauer spectroscopic evidence for citrate-bicarbonate-dithionite extraction of maghemite from soils. Clays and Clay Minerals. 43; 1. pp. 1-7.
- Sobol S.I. (1968): Composición de la lateritas de Moa y su influencia sobre los procesos de lixiviación de minerales por ácidos sulfúrico en autoclaves. rev. tecnológica No. 5 y 6.
- Sun-W; Banerjee-S-K; Hunt-CP (1995): The role of maghemite in the enhancement of magnetic signal in the Chinese loess-Paleosol sequence; an extensive rock magnetic study combined with citrate-bicarbonate-dithionite treatment.. Earth and Planetary Science Letters. 133; 3-4. pp 493-505.
- Taylor y Schwertmann, U. (1974a): Maghemite in soils and its origin I: Properties and observations on soil maghemites. Clay Minerals. 10. pp 289-298.
- Taylor y Schwertmann, U. (1974b): Maghemite in soils and its origin II: Maghemites syntheses at ambient temperature and pH 7. Clay Minerals. 10. pp 299-308.
- Toro Chaveco, A (2001): Recuperación de cobalto mediante la lixiviación con ácido sulfúrico de las colas de la tecnología carbonato amoniacal. Trabajo de diploma del Departamento de metalurgia-ISMMM. Moa, Holguín , Cuba. 46 p.
- Van Oorschot I.H.M (2001): Chemical distinction between lithogenic and pedogenic iron oxides in environmental magnetism. Thesis of doctoral. Utrecht University. 197 p.





## COMPORTAMIENTO DE MUESTRAS OXIDADAS DE PLATA DURANTE LA LIXIVIACIÓN EN PILA.

***Ing. Mercedes Hernández Pedro, Lic. Mirta López, Ing. Marlon Cañizares, Ing. Mailene Duménigo Rodríguez.***

Centro de Investigaciones para la Industria Minero Metalúrgica (CIPIMM), Varona No. 12028 Km 1 1/2, Boyeros, Ciudad de La Habana CP 11800, Cuba, [cipimm@ip.minbas.cu](mailto:cipimm@ip.minbas.cu).

### RESUMEN

La tecnología lixiviación en columna inundada (lixiviación Vat) generalmente es empleada en los minerales que presentan una rápida cinética de disolución, requiriendo flujos altos de irrigación. Esta tecnología tiene como bondad incrementar la recuperación de los metales con costos aceptables.

Las menas oxidadas de plata Santa Lucía, reúnen condiciones idóneas para este proceso con relación a la cinética de disolución. En el estudio realizado a las menas oxidadas de plata se comprobó la factibilidad de emplear la tecnología de lixiviación en pila, en la que disponemos amplia experiencia.

**Las menas de plata de la zona oxidada de Santa Lucía evaluadas se caracterizan por tener una alta porosidad, siendo las rocas y partículas accesibles a la cianuración.**

Las condiciones de la aglomeración que reportaron los mejores índices de estabilidad y resistencia del pelet fueron 9 kg /t de cemento y 3,5 kg/t de cal para un flujo alto de irrigación del mineral aglomerado.

Los ensayos de botella demostraron que el Depósito IV reportó la recuperación de plata más alta (75,6 % Ag) y las pruebas en mini columnas indicaron la posibilidad de alcanzar una disolución de la plata de 68-70 % en peso.

Los resultados de los ensayos de minicolumnas reportaron una extracción de plata de 61,2 % y 68,3 % de oro cuando se trabajó con un flujo 50 L/ m<sup>2</sup>.h y una concentración de 0,5 g/L de NaCN y 6 mm. La operación a 12 mm produjo una extracción de plata de 59,6 % y 69,9 % de oro a un flujo de 50 L/m<sup>2</sup>.h y 1 g/L de NaCN.

### ABSTRACT

The technology of leaching in inundated column (leaching vat) is generally employed to treat ores which have a fast kinetic of dissolution requiring high flows of irrigation. This technology increases the recovery of metals with acceptable costs.

The oxidized ores of silver "Santa Lucía" have eminently good conditions for this process in relation to the kinetic of dissolution. They were studied and it was confirmed the factibility to employ the technology of heap leaching. With regard to this technology we have a wide experience.

The evaluated silver ores have a high porosity and their sizes are suitable for leaching.

The best indicators of stability and pellet resistance were reported by the following agglomeration conditions: cement 9 kg / t and lime 3,5 kg / t for high flow of irrigation over agglomerated ores.

Bottle roll tests demonstrated that Deposit IV reported the highest silver recovery (75,6 %) and minicolumn tests showed possibilities to achieve 68 – 70 % in weight of silver in dissolution.

Results of minicolumn tests reported recoveries of 61,2 % and 68,3 % for silver and gold respectively, flow 50 l /m<sup>2</sup>, NaCN concentration 0,5 g / l and 6 mm. Operation at 12 mm gave recoveries of 59,6 % and 69,9 % for silver and gold respectively, flow 50 L/m<sup>2</sup>, NaCN concentration 1 g/L.

### Introducción

El objetivo del trabajo fue probar la factibilidad de procesar las muestras de plata por la tecnología de lixiviación en pila, determinar la máxima extracción de plata y obtener parámetros óptimos de operación para su procesamiento industrial. Y de esta forma para dar respuesta



para el aprovechamiento de nuestros recursos minerales con utilización de la experiencia adquirida por los especialistas y técnicos de la planta productora de oro existente en el país.

El estudio fue solicitado por la Empresa Geominera Pinar.

La tecnología lixiviación en pila está ampliamente difundida para los minerales de oro de baja ley (Barrot, D. and Mc Eiron, 1990; Haws, S. 1996). Para los minerales de plata (Mac. Q., 1975 y Castellanos, S. y colab., 1998), se han desarrollado tecnologías para minerales con alta ley del metal y con flujos ascendente e inundado con buenas recuperaciones de plata.

La lixiviación vat tiene la ventaja de incrementar la recuperación del mineral con costos aceptables. (Hernández, P.M. Castellanos, J.; y otros, CIPIMM, 2000), por tal motivo se estudió en el presente trabajo su uso y comportamiento.

La investigación se realizó con 4 muestras de plata del yacimiento, utilizando las técnicas propuestas (Zyl, 1985) para el estudio de la aglomeración (Willigan D, 1984), ensayos de botellas y minicolumnas. Se realizó la caracterización química y mineralógica de las muestras.

Para la investigación se tomaron en cuenta los resultados obtenidos de investigaciones anteriores (Hernández, P.M. Castellanos., 2000).

La composición mineralógica de los minerales en los cuatro Depósitos fue muy similar. En general las menas son porosas lo que favoreció al proceso de cianuración.

Los resultados de los ensayos de minicolumnas corroboraron el comportamiento en la extracción de plata por tamaño de roca y de acuerdo al contenido de plata en los Depósitos.

El sistema de lixiviación en pila con flujos de irrigación mayores a 25 L/m<sup>2</sup>.h respondió satisfactoriamente al procesamiento de las menas de plata de Santa Lucía.

### **Muestras tecnológicas y métodos utilizados**

Se recibieron cuatro muestras de la Zona Oxidada (Sombrero de Hierro) del Yacimiento Santa Lucía, para el estudio tecnológico.

La composición química de cada Depósito aparece reportada en la Tabla No. I. El análisis químico se realizó en los laboratorios del CIPIMM.

El contenido de las impurezas en general, fue alto en los cuatro Depósitos, sobresaliendo los contenidos de S y Pb.

Tabla No. I Composición química de los depósitos, Santa Lucía.

Deposito	CIPIMM									
	Au,g/t	Ag,g/t	S,%	SiO <sub>2</sub> ,%	Pb,%	Ba,%	Fe,%	Zn,%	SO <sub>4</sub> ,%	Cu %
D I	0,21	111	3,66	36,9	5,2	3,9	22,8	0,098	10,8	0.03
D II	1,12	142,1	7,14	30,7	1,9	25,7	9,2	0,21	21,8	0.04
D III	1,07	134,1	4,75	26,4	2,3	16,8	20,6	0,043	14,3	0.05
D IV	0,65	182,6	5,64	19,1	2,2	20,6	22,3	0,042	17,1	0.04



## Caracterización mineralógica

De acuerdo a los estudios realizados anteriormente, a muestras del yacimiento se observó que las mismas son muy complejas y poseen alto grado de entrecrecimiento en sus minerales.

La composición mineralógica de la Zona Redepositada oxidada del Yacimiento Santa Lucía, presentó una matriz areno – arcillosa con fragmentos de Barita, Limonita, arenisca cuarzosa, oxidadas y en menor grado menas sulfurosas primarias ( mineral pirítico), con un alto grado de entrecrecimiento en sus minerales.

Los Depósitos I, II, III, IV que conformaron el yacimiento Santa Lucía se comportaron muy similar desde, el punto de vista del análisis granulométrico y mineralógico.

La mayor parte del material se encontró por debajo de 0,074 mm donde se concentraron los mayores contenidos de minerales de sulfuros, Galena, Esfalerita, y minerales secundarios del grupo de la Jarosita – Plumbojarosita y posiblemente Argentojarosita.

El mineral pirítico por lo general se distribuyó en las diferentes granulometría y sus contenidos fueron variables pero no significativos.

En general los contenidos de los minerales sulfurosos como portadores de plata no fueron altos y se caracterizó que donde existió mayor contenido de los minerales del grupo de la Jarosita fundamentalmente la Plumbojarosita existió menor contenido de plata Depósito I

## Preparación del mineral

El porcentaje en peso en la fracción +12,7 mm en todas los Depósitos fue muy bajo, entre 3 y 5 %. En la distribución de la plata en las diferentes granulometrías es muy similar en los cuatro Depósitos, apareciendo la mayor cantidad en la fracción fina (-0.074 mm)

## Desarrollo experimental y resultados

Con el objetivo de la evaluación de las menas de plata, la extracción de plata, los parámetros tecnológicos y el comportamiento del material aglomerado durante la operación de lixiviación se planificaron los estudios siguientes:

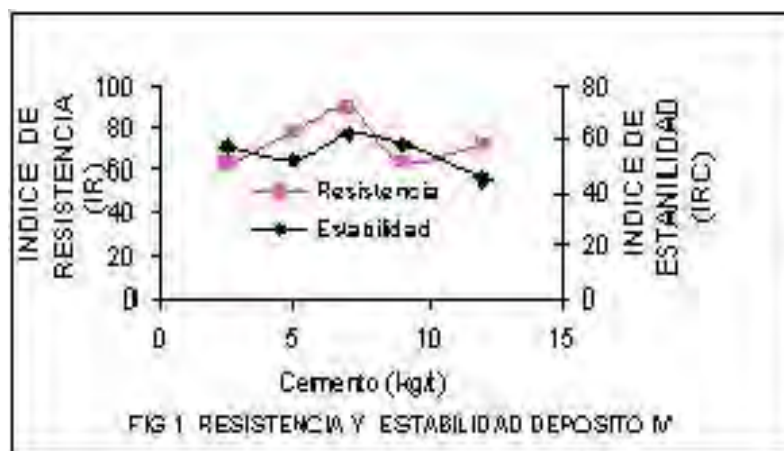
- ◆ Estudio de aglomeración
- ◆ Ensayos de botella
- ◆ Ensayos de percolación y lixiviación vat

## Estudio de la aglomeración

Las pruebas de aglomeración se llevaron a cabo en un peletizador de disco (diámetro 300 mm y una altura 100 mm) con una capacidad de 60 kg/hr en el que se realizaron una serie de ensayos variando la velocidad y ángulo de inclinación y se observó la calidad del material aglomerado. Tomando en consideración la calidad del material aglomerado se seleccionaron las condiciones de peletización.



El material se sometió al ensayo de estabilidad y resistencia del aglomerado curado mostrándose los resultados en la Fig. 1 .



Los resultados de los ensayos de laboratorio de resistencia y estabilidad del mineral aglomerado y curado mostraron una dosificación óptima de cemento de 7 kg/t y 3.5 kg/t de cal, recomendado para flujos bajos de precolación.

### Ensayos de botellas

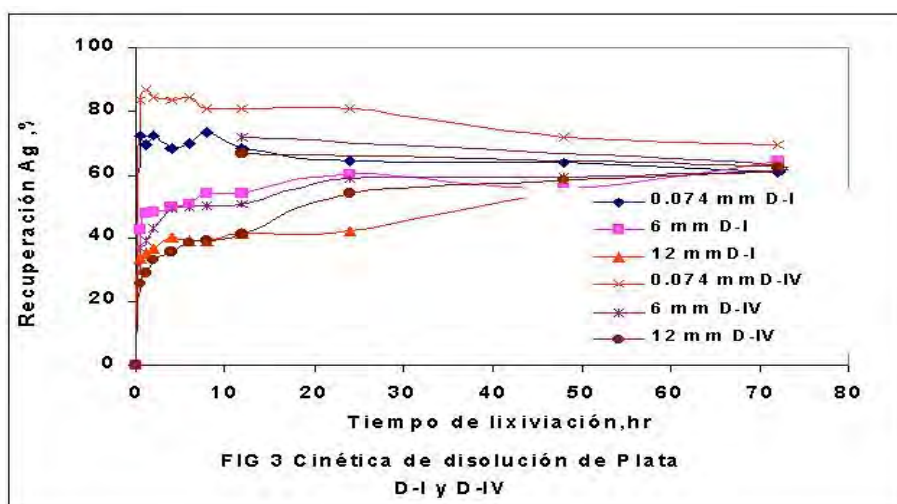
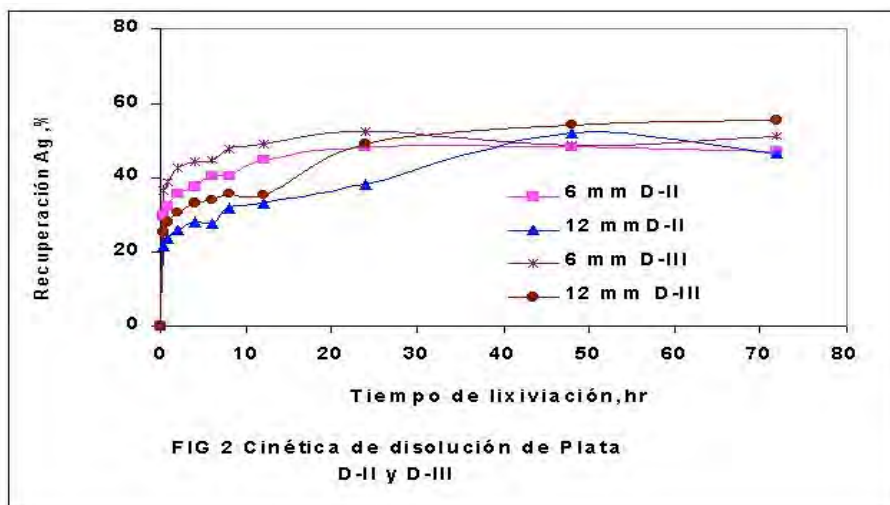
Los ensayos de botella se realizaron con el mineral de los 4 Depósitos ,tritutados a diferentes tamaño de roca con 2 g/L de cianuro ,basado en los resultados del Informe Preliminar de plata Santa Lucia, CIPIMM, 2000.

Las condiciones de los ensayos e índices principales de consumo se reportan en la Tabla No. II La cianuración se realizó en un tiempo de 72 hr, muestreándose el licor periódicamente para análisis.

Tabla No. II Condiciones e índices principales de los ensayos de botellas, Depósitos i –iv.

Deposito	No. test	Tamaño, mm	NaCN, g/L	Ley ,Ag g/t	cola, g/t	Consumo, kg/t		Extracción Ag, %
						NaCN	cal	
D-I	1	0,074	2	111	32,6	5,34	2,88	64,4
	3	6	2		35,9	2,02	11,01	62,4
	7	12	2		44	3,98	4,63	49,2
D-II	5	6	2	142,1	59,8	4,13	1,54	49,3
	8	12	2		60,5	4,58	1,05	45,4
D-III	6	6	2	134,1	52,9	3,36	2,82	54,1
	9	12	2		62,1	3,28	3,54	48,8
D-IV	2	0,074	2	182,6	38,9	3,88	2,43	75,6
	4	6	2		57,2	3,55	2,93	67,3
	10	12	2		64,8	3,18	4,44	65,2

El Depósito II recuperó de 49,3 % y 45,4% de plata para 6 y 12 mm respectivamente. En los Depósitos -III y IV la extracción para 6 mm fue entre 54,1,% y 67,3% y con 12 mm la extracción fue entre 48,8% y 65,2 %. Las Fig 2 y 3 muestran la cinética de los ensayos realizados.



Se observó una mayor recuperación de plata en el Depósito IV independientemente del tamaño de roca.

La plata se lixivió con rapidez, pero co-precipita posteriormente y no pudo ser extraída en la etapa de lavado, afectando la recuperación final.

El consumo de cianuro fue alto (2,02-5,34 kg/t) siendo el valor más alto en el D-II, fundamentalmente por el alto % de S, en el mineral.

### Ensayos de minicolumnas

Teniendo en cuenta que la cinética de disolución de plata y las recuperaciones reportadas en los ensayos de botellas se tomó el Depósito IV para el estudio de percolación en minicolumnas.

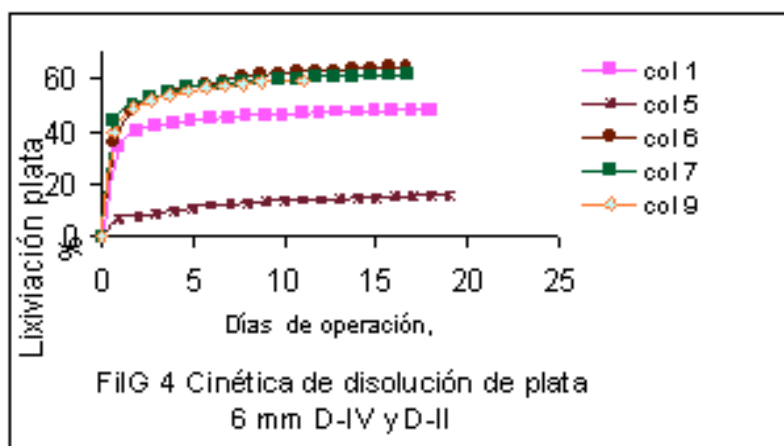


El mineral se aglomeró con los parámetros de 7 y 9 kg/t de cemento y 3,5 kg/t de cal; con el propósito de observar el comportamiento del pelet en la operación a altos flujos. Los ensayos se efectuaron en columnas de cristal de 1 m de altura y 10 cm de diámetro.

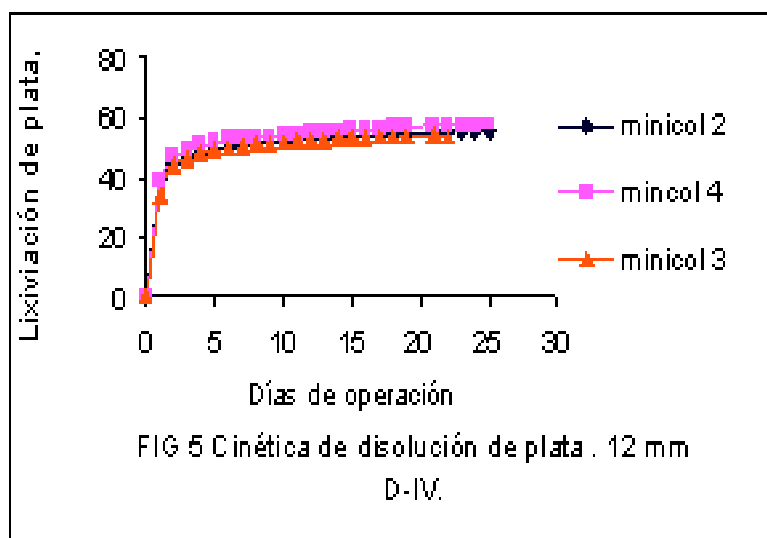
Los parámetros de operación de los ensayos y el resumen de los resultados aparecen en las Tabla No. III Tabla No. IV respectivamente. Las curvas cinéticas se muestran en la Fig 4 y 5.

Tabla No. III Condiciones de aglomeración y parámetros de operación los ensayos de las minicolumnas, D-IV

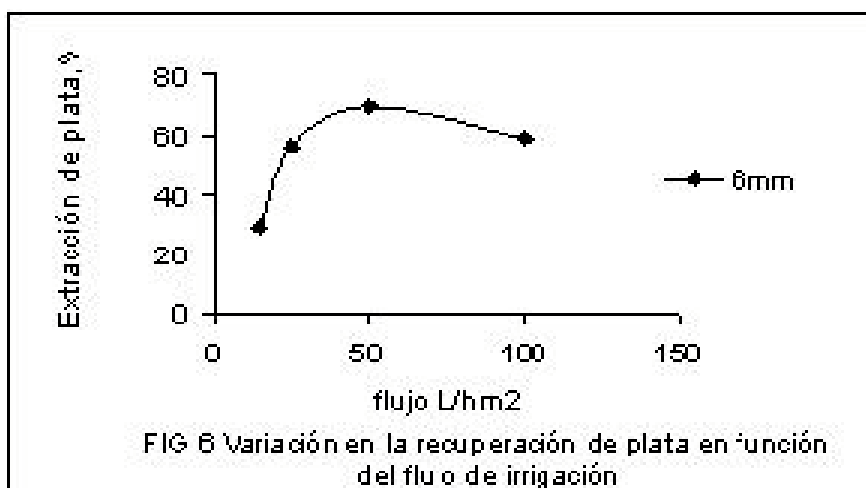
No.Ensayo	cemento, kg/t	cal, kg/t	Tamaño, mm	Flujo L/hm <sup>2</sup>	Flujo	NaCN g/L
5	9	3,5	6	15	Percolación	2
1	9	3,5	6	25	Percolación	2
6	7	3,5	6	50	Percolación	1
7	7	3,5	6	100	Percolación	1
9	7	3,5	6	50	Percolación	0,5
2	9	3,5	12	25	Percolación	2
4	7	3,5	12	50	Percolación	2
3	7	3,5	12	50	Vat	2







Como resultado de la lixiviación de la mena triturada y aglomerado a 6 mm con diferentes flujos de irrigación ;se obtuvo que un valor de flujo de 50 L/m<sup>2</sup>.h reportó extracciones de Ag de 59,6% Fig 6.



Del análisis de los resultados (Tabla No. IV, Fig 6,)de los ensayos 3 (vat) y 4 (percolación) mostraron que la recuperación total de plata fue 53,9 % (ensayo 3) ,en un tiempo total de 21 días, con un volumen de solución de 22,8 m<sup>3</sup>/t y un concentración media total de plata en el licor de 3,4g/m<sup>3</sup>; mientras que la recuperación en el ensayo 4 ,percolación fue 57,7 % ,en un tiempo de 25 días y un volumen de solución de 28,8 m<sup>3</sup>/t y la concentración media de Ag fue de 3,3g/m<sup>3</sup> . El análisis comparativo de estos ensayos en condiciones de operación similares, indicó poca diferencia los tiempo de operación y en los valores de extracción de plata, .Por lo que las ventajas planteadas con el uso de la lixiviación vat, no se mostraron en la muestra D-IV.

Una disminución en la concentración de NaCN (0,5 g/L y 1 g/L ) reportó recuperaciones de plata de 59,6 % y 61,2 % con el mineral triturado a 6 mm.

De acuerdo a las curvas cinéticas (Fig. 4 y 5) y los datos de los balances metalúrgicos (Hernández ,P.M., CIPIMM,2002) pudiera reducirse el tiempo de operación a 8 días de



lixiviación y 4 días de lavado e incrementar el contenido de plata en los licores ricos que pasan a precipitación .

Teniendo en consideración este análisis , los licores ricos duplicaron el contenido de plata y el índice de recuperación de la plata se mantuvo a niveles similares a los alcanzados con 21 días de operación.(Tabla No. V)

Tabla No. IV Resultado de los ensayos e índices de consumo.

Deposito	No. Ensayo	Tamaño (mm)	Flujo (L/m <sup>2</sup> .h)	CN <sup>-</sup> (g/L)	Consumo, (kg/t) (A)		Extrc Ag, (%)	Extrac. Au, (%)	Tiempo Días	V solu/t (total) m <sup>3</sup> /t
					NaCN	cal				
D-IV	5	6	15	2	0,2	0,2	28,9	79,6	22	10,2
	1	6	25	2	0,3	0,2	56,3	46,9	21	11,8
	6	6	50	1	0,2	0,4	59,6	69,9	21	18,4
	7	6	100	1	0,5	1	59,1	77,3	21	35,3
	9	6	50	0,5	0,1	0,7	61,2	-	26	45,1
	2	12	25	2	0,2	0,1	55,5	64,9	25	10,9
	4	12	50	2	0,7	,4	57,7	57,1	25	28,5
	3	12	50	2	0,5	0,8	53,9	70,8	21	22,8

**Nota (A):** Considerando la recirculación después de la precipitación  
La recuperación de oro final en las colas estuvo entre 46,9 % y 77,3%.

TABLA No .V Comparación de los contenidos de plata y volumen de solución /t de 25 y 12 días de operación.

Mincolumna	Operación de 21-25 días Lixiviación total (Lix+Lav)			Operación de 8-12 días Lixiviación total (Lix+Lav)		
	Licor a pp Ag, (g/m <sup>3</sup> )	Volumen de solución /t, (m <sup>3</sup> /t)	Extracción Ag (%)	Licor a pp Ag, (g/m <sup>3</sup> )	Volumen de solución /t, (m <sup>3</sup> /t)	Extracción Ag (%)
5	2,6	10,2	28,9	1,8	5,5	23,9
1	7,3	11,8	56,3	12,2	6,8	53,3
6	6,0	18,4	59,6	11,4	9,2	56,2
7	3	35,3	59	5,8	17,5	56,3
9	2,4	45,0	61,2	5,8	27,7	54,7
2	6,7	10,9	55,5	12,3	5,5	51,2
4	3,3	28,5	57,7	6,2	14,3	53,5
3	3,4	22,8	53,9	0,7	13,7	50,8

Se observó que al trabajar con flujos de irrigación mayores de 25 L/m.<sup>2</sup>.h en la lixiviación donde el mineral fue aglomerado con una dosificación de cemento de 7 kg/t; concluido el proceso de lixiviación y lavado el pelet no presentó buena calidad, observándose un reblandecimiento de la cama aglomerada ; tal fue el caso del ensayo No.7 donde se usó un flujo mayor (100L/m<sup>2</sup>.h), provocando la inundación en la columna. Mientras que el material aglomerado con 9 kg/t de cemento presentó buena calidad de pelet final. Estos resultados nos indicaron que pudiera



producirse en la operación industrial, un reblandecimiento de la cama de mineral; si el mineral es aglomerado con 7 kg/t de cemento y 3,5 kg/t de cal y se opera a flujos mayores de 25 L/m<sup>2</sup>.h; flujos no usuales en la operación de lixiviación en pila.

### Precipitación de la plata con polvo de Zn

Se realizaron pruebas de precipitación con diferentes adiciones de zinc. El licor rico, con la dosificación establecida de acetato, se mezcló y filtró, adicionando el polvo de zinc en una corriente de gas inerte, la cual se mantuvo durante todo el período de prueba. Se muestreó la solución a intervalos de tiempo. Los licores y el sólido (cemento de Zn) se reportan en las Tablas No. VI y VII. Se observó que la dosificación de Zn fue de kg Zn/ kg Ag y un 10 % de acetato de plomo. La dosificación de Zn se planteó con un exceso para garantizar la máxima precipitación de la plata.

Tabla No. VI Caracterización del licor antes y después de la precipitación

	Antes de la precipitación	Después de la precipitación (15min)
Ag, mg/L	31,55	0,02
Au, mg/L	0,31	0,09
S <sup>0</sup> , g/L	0,081	0,15
Zn, g/L	0,05	0,5
Cu, g/L	9,5*10 <sup>-3</sup>	3,5
As, g/L	4,14*10 <sup>-5</sup>	0,1
Sb, g/L	5*10 <sup>-5</sup>	ND
Pb, g/L	9,1*10 <sup>-5</sup>	0,6

La precipitación de la plata fue superior al 99 % con un consumo de 10 g Zn/kg Ag.

Tabla No. VII Caracterización del cemento de zinc.

Ag, %	Au, %	S, %	Zn, %	Pb, %
0,075	1,6x10 <sup>-3</sup>	0,2	94,2	0,06

### Discusión de los resultados

La composición mineralógica de los cuatro Depósitos fue similar. La fracción -0,074 mm fue mayoritaria peso. Los minerales de sulfuros, galena, esfarelita y minerales secundarios del grupo de la jarosita están distribuidos en todas las fracciones analizadas.

El contenido de cuarzo y barita fue alto en los Depósitos excepto en el Depósito D-IV y distribuidos parcialmente en todas las fracciones.

En general el contenido de azufre fue alto en los cuatro Depósitos.

Los ensayos de botella (Tabla No. III) demostraron que las menas del Depósito D-IV se lixivian más fácilmente y la máxima recuperación de plata que se obtuvo para cada tamaño de roca fue 75,6 % (0,074 mm), 67,3 % (6 mm) y 65,2 % (12 mm).



Para el Depósito D-I se obtuvo una lixiviación de la plata de 64,4 % , con el mineral triturado a 0,074 mm, para el mineral triturado a 6 mm se alcanzó una recuperación de Ag de 62,4 % y 49,2 cuando se lixivió el mineral triturado a 12 mm.

En los Depósitos D-II y D-III para la mena triturada a 6 mm , se alcanzaron recuperaciones de 49,3 % y 54,1 % . Cuando se trituró a 12 mm las extracciones fueron de 45,4 % y 48,9 % respectivamente.

Se observó durante la lixiviación, que prácticamente la totalidad de la plata se lixivia en las primeras horas (Fig 3 y 4) y la recuperación final no corresponde con las curvas cinéticas ; por lo que se supone que ocurra un fenómeno de co-precipitación.

La practica indicó que en la percolación de las menas oxidadas de plata Santa Lucia para flujos altos de irrigación ( $>50 \text{ L/m}^2.\text{h}$ ) la cantidad de cemento a utilizar en la aglomeración debe ser 9 kg/t , y para flujos bajos ( $< 50 \text{ L/m}^2.\text{h}$  ) pudiera usarse 7 kg/t.

Un flujo de  $50 \text{ L/m}^2.\text{h}$  y una concentración de cianuro de 1 g/L, con el mineral triturado a 6 mm y aglomerado reportó una recuperación total de plata 59,6 % en 21 días de operación y un volumen de solución de  $18,4 \text{ m}^3/\text{t}$  ; para una concentración de 0,5 g/L de cianuro la recuperación de plata total fue de 61,2 % en un tiempo de operación de 26 días y un volumen de solución de  $45,1 \text{ m}^3/\text{t}$  .

La operación en las minicolumnas con lixiviación vat y un flujo de irrigación de  $50 \text{ L/m}^2.\text{h}$  y una concentración de cianuro de 2 g/ L reportó una extracción total de plata de 53,9 % en 21 días de operación para un volumen de solución de  $22,8 \text{ m}^3/\text{t}$  con el mineral triturado a 12 mm .Bajo similares condiciones de flujo de irrigación de  $50 \text{ L/m}^2.\text{h}$  , concentración de cianuro de 2 g/L y un tamaño de 12 mm, pero operando con percolación ; la recuperación alcanzada fue de 57,7 % en 25 días y se alcanzó un volumen de solución de  $28,5 \text{ m}^3/\text{t}$ .

Debe tenerse en consideración los volúmenes de solución a procesar en ambos casos y las recuperaciones de plata obtenidas ,en las condiciones de operación estudiadas para tomar una decisión de operar vat o percolación.

Una disminución en la concentración del cianuro en el licor de irrigación(1 g/L a 0,5 g/L ) mantiene una extracción de plata entre 59,1% y 61,2%, y los tiempos de operación son de 21 y 26 días respectivamente, para la mena del Depósito (D-IV)., bajo 6 mm.

Un análisis de las curvas cinéticas de los ensayos en las minicolumnas indicaron que en 8 días de operación (Fig 5 y 6) el proceso se comenzó a estabilizar . Un cálculo de las concentraciones promedio en los licores ricos en 8 días de operación (Tabla No. 5) en general aumentaron los contenidos de plata en los licores a precipitar (excepto en los ensayos 1 y 3) y se reduce el volumen de solución a procesar.

## Conclusiones

- Las menas de plata de la zona oxidada de Santa Lucia se caracterizaron por la presencia de material arcilloso y alta porosidad.
- En el estudio mineralógico se detectó la presencia de cianicidas y un alto contenido de azufre, pero no se observó el efecto negativo potencial de los mismos en el proceso de lixiviación y en el consumo de cianuro.
- Las menas de los Depósitos evaluados responden al proceso de lixiviación .



- Los ensayos de botella indicaron que la mejor cinética y mayor recuperación de plata se alcanzó con las menas del Depósito IV.
- Es factible la operación la operación de percolación , con un flujo de 50 L/m<sup>2</sup>.h.
- Los mejores resultados de extracción de la plata (61.2 %) para el flujo de 50 L/m<sup>2</sup>.h, se obtuvieron en el D –IV, con las menas trituradas a -6 mm y 0,5 g/L de cianuro y para una solución de irrigación de 1 g/L de cianuro se obtuvo 59,6 % y con 12 mm , se alcanzó una recuperación de 57,7 % Ag con 2 g/L de cianuro.
- El volumen menor de solución y el tiempo mas pequeño (ciclo) se alcanzó la lixiviación con una solución conteniendo 1 g/L de NaCN.
- El estudio indicó que para flujos altos(>25 L/m<sup>2</sup>.h) de irrigación la cantidad de cemento a utilizar en la aglomeración fue 9 kg/t y 3,5 kg/t de cal y para flujos bajos (< 25 L/m<sup>2</sup>.h ) fue suficiente utilizar 7 kg/t de cemento y 3,5 kg/t de cal.
- La recuperación de oro estuvo entre 46,9 % y 79,6 %.

## Referencias bibliograficas

Barrot, O .J and Mac Eiron R;D,1990. Heap leaching of precious metal. *Eng. and Mining Journal*.

Castellanos, J; Hernández, P.M. y otros,1998. Technology Study on Loma Hierro Silver Deposit Processing in the bench and pilot columns scale. *CIPIMM*.

Haws, Sher.,1986. Precious metals recovery from low grades. *Journal of Metals*, June, No.48.

Hernández, P.M. Castellanos, J.; y otros.2000. Estudio preliminar de las menas de plata de Santa Lucia, test de botella. *CIPIMM*.

Lakefield Research Test Procedure Manual. 1995.*Comunicación escrita*

Lewis, A. Associate editor.19983. Leaching and precipitation technology for gold and silver ores, *Eng and Mining Journal* .

Mac Quiston,F.W. and Shoemaker,1975 .Gold and silver cyanidation Plant Practice. *V I Society of Mining Engineers*.

Willigan D. 1984. Agglomerator desing for heap leaching of gold and silver ore. June .

Zyl Van D,Jon,P.G, Hutchisson, 1988. introduction to evaluation using and operation of precious metal heap leaching projects. *Society of Mining Engineers, Inc.,Litteton Colorado*.



## PRODUCCION NACIONAL DE SULFATO DE ALUMINIO A PARTIR DE CAOLIN

***Ing. Carlos M. Navarrete M., Ing. A. Nayda Hernández M.***

***Coautores: Ing. Anolan Díaz, Msc. Miguel Anaya, Lic. Lianett Hechavarría, Ing. Gustavo Cuervo, Ing. Mercedes Bozán, Téc. Mirtha Hidalgo, Téc. Maritza Cortés, Téc. Roxana Alfonso.***

*Centro de Investigaciones para la Industria Minero Metalúrgica, Carretera Varona #12028 Km 1 ½, Capdevila, Boyeros, Ciudad de La Habana, Cuba. [cipimm@ip.minbas.cu](mailto:cipimm@ip.minbas.cu)*

### RESUMEN

Se presentan los resultados a escala de planta piloto de la investigación para la obtención de sulfato de aluminio en la evaluación del yacimiento de caolín "Santa Elena" como fuente de aluminio nacional, sustituto de la importación actual de hidróxido de aluminio, en la producción de floculante como agente potabilizador de aguas superficiales.

Se estudió y demostró la factibilidad de transformar mediante tratamiento térmico, de la fase caolinita a la soluble del  $Al_2O_3$  (metacaolinita) con una eficiencia superior al 90%.

Se optimizó el proceso hidrometalúrgico de lixiviación ácida, mediante diseño experimental, verificando el efecto de las variables: temperatura, concentración de ácido sulfúrico y tiempo, evaluando las respuestas extracción y concentración final de  $Al_2O_3$  en el licor producto, alcanzando extracciones del 99% y concentraciones superiores a la saturación.

Se demostró mediante ensayos de floculación en jarra, la posibilidad de obtener aguas con concentración permisible de sólidos en suspensión ( $<1.5$ ppm) al dosificar niveles tan bajos como 5ppm del sulfato de aluminio obtenido.

### ABSTRACT

The results at pilot plant scale of the research carried out to obtain aluminium sulphate in the evaluation of Santa Elena kaolin deposit as a way of substituting imports of aluminium hydroxide by national aluminium and using it to produce a flocculant to make drinkable waters from superficial waters are presented.

It was studied and it demonstrated the possibility of transforming kaolinite to its soluble phase metakaolinite, with an efficiency higher than 90%.

The hydrometallurgical process of acid leaching was optimised by means of an experimental design, verifying the effects of the variables: temperature, sulphuric acid concentration and time, evaluating also the results of extraction and final concentration of  $Al_2O_3$  in the resulting liquor, reaching concentrations of 99% or higher up to saturation.

Flocculation assays in jars demonstrated the possibility to obtain waters with a permissible concentrations of solids in suspension ( $<1.5$ ppm) when dosing levels so low as 5ppm of the aluminium sulphate obtained.

### Introducción

El sulfato de aluminio es una sal muy soluble en agua, la cual es utilizada ampliamente en el mundo para el tratamiento de aguas industriales y de consumo humano como floculante<sup>[6,8]</sup>.

En Cuba se producen aproximadamente 4000 t/año de sulfato de aluminio en estado sólido para el tratamiento de aguas superficiales en los acueductos<sup>[5,13]</sup>, en la Planta electroquímica de Sagua, mediante tratamiento del hidróxido de aluminio con ácido sulfúrico en caliente<sup>[4]</sup>. La materia prima empleada para este fin se importa de Jamaica a un precio de 250usd/t, con una





tendencia al incremento del precio, además de las dificultades para su adquisición según la demanda actual.

Una de las posibilidades de producción es la de solución saturada (70g/L de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), facilitando el transporte y dosificación, así como menores requerimientos técnicos si se dispone de transportación y almacenaje<sup>[1,2]</sup>.

Sobre la base de la literatura consultada y los resultados a nivel de laboratorio y banco con una muestra de reconocimiento del yacimiento Santa Elena de la Isla de la Juventud, mediante la lixiviación del caolín con ácido sulfúrico<sup>[7,9,10,11,12,13]</sup> el presente trabajo tiene como objetivo la evaluación de ese yacimiento como fuente de aluminio nacional para la obtención de sulfato, mediante la investigación a escala de planta piloto con una muestra tecnológica correspondiente a la prospección geológica, optimizando las variables de proceso del esquema conceptual propuesto, así como la ejecución de forma preliminar de pruebas de floculación en jarra, para definir la eficiencia del empleo del producto obtenido y la calidad del agua tratada.

## Materiales y Métodos

La composición química de la muestra tecnológica del caolín crudo (MT-C), así como la de la tonelada de caolinita obtenida por levigación (MT-T) se presentan en la tabla I.

Tabla I. Composición química de las muestras (%)

Muestra	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	MgO	CaO	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2$
MT-C	19.02	66.00	1.36	0.095	0.057	0.51	0.054	0.60
MT-T	36.72	43.12	1.82	0.090	0.130	0.66	0.034	0.11

En la tabla II se presenta el contenido estimado de caolinita en cada muestra a partir del análisis térmico diferencial (ATD) y el contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  asociado a la caolinita.

Tabla II. Contenidos estimados de caolinita.

Muestra	% $\text{Al}_2\text{O}_3$	% Caolinita	% $\text{Al}_2\text{O}_3$ asociado a la caolinita
MT-C	19.02	80.0	31.60
MT-T	36.72	93.0	36.72

La caracterización química se realizó mediante espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado por inducción (ICP-AES), espectrometría de absorción atómica (EAA) y análisis térmico con un derivatógrafo Q 1500 MOM.

El tratamiento térmico se ejecutó en la planta piloto del Centro Técnico de la Construcción, en hornos estáticos de  $2\text{m}^3$  de capacidad, con calentamiento eléctrico indirecto. El concentrado de caolín con una humedad de 31.2% fue secado a  $180^\circ\text{C}$ , pulverizado y tratado térmicamente según los resultados a nivel de laboratorio, entre  $550 - 600^\circ\text{C}$ , tiempos entre 1 – 2 horas y altura de cama de caolinita entre 2.5 y 5cm. La caracterización y eficiencia del tratamiento térmico se realizó mediante Difracción de Rayos X en difractómetro PHILIPS con radiación  $\text{K}\alpha$  Cu y filtro de Níquel por ausencia de reflexiones de caolinita, así como por determinación analítica del contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y la pérdida en peso.



El procesamiento hidrometalúrgico para la optimización de las variables de proceso se realizó mediante diseño experimental y software STAG, en la planta piloto del Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar (ICIDCA), consistente en reactor de 100L de capacidad, sistema de agitación mecánica, sistema de calentamiento indirecto con vapor y enfriamiento con agua, reflujo para condensación, sistema de alimentación de reactivos y sistema computarizado acoplado con programa SOTRE en MS-DOS para el control del proceso.

Para la separación líquido – sólido se empleó un filtro al vacío de NUSH con área de filtración de 0.5m<sup>2</sup> y bombas de pistón de flujo variable tanto para la alimentación de reactivos como para la manipulación de la solución producto.

El control del proceso se realizó mediante la determinación volumétrica del contenido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en los licores y el ácido sulfúrico libre por potenciometría. La densidad inicial y final de la pulpa se realizaba por pesada, la del licor producto con densímetro y la caracterización química por lectura directa por ICP-AES. Se empleó agua industrial y ácido sulfúrico técnico 98% con densidad 1.84 kg/L.

## Resultados y Discusión

### Tratamiento Térmico

Los resultados obtenidos del estudio de calcinación realizado en el rango prefijado demostraron que para lograr una máxima eficiencia fue necesario establecer un tiempo de calcinación de 2 horas y una altura de cama de caolinita de 2.5cm para facilitar el desplazamiento del vapor de agua durante la calcinación. En la tabla III se presentan los resultados obtenidos.

Tabla III. Características de los lotes calcinados (%)

No. Lote	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> total	Eficiencia de la calcinación	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> lixiviable
1	42.20	100.0	42.20
2	41.62	63.4	38.53
3	42.01	97.2	40.85
4	41.93	92.8	38.90

Al calcinar con máxima eficiencia (Lote 1) se logra transformar el 100% del Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a fase metacaolinita soluble e incrementar el contenido a 42.20% de 36.72% que presenta el concentrado de caolín.

### Tratamiento de Lixiviación Ácida

#### Diseño Factorial 2<sup>3</sup>

A partir de los resultados obtenidos en las pruebas a nivel de laboratorio en cuanto a las variables estudiadas, se decidió realizar una serie de pruebas discontinuas, estudiando el efecto de las variables temperatura, concentración de ácido sulfúrico y tiempo de reacción, por lo que se desarrolló un diseño de experimentos factorial 2<sup>3</sup>. Se decidió incluir el estudio de la variable tiempo atendiendo al escalado de la tecnología. Los valores prefijados para las variables se presentan en la tabla IV.



Tabla IV. Niveles de las variables en el diseño factorial.

Variable	Denominación	Valor mínimo	Valor máximo
X <sub>1</sub>	Temperatura (°C)	85	95
X <sub>2</sub>	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] (g/L)	300	350
X <sub>3</sub>	Tiempo (h)	0.5	2

La relación L:S se mantuvo en el nivel del óptimo (prueba O<sub>4</sub>) 4.7:1, del estudio a nivel de laboratorio.

En el diseño se evaluaron las respuestas:

Y<sub>1</sub>= Extracción de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(%)

Y<sub>2</sub>= Concentración Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (g/L)

Y<sub>3</sub>= Concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> libre (g/L)

La evaluación de estas respuestas obedeció a que a escala de laboratorio, independientemente de la extracción, con las concentraciones estudiadas se obtenían soluciones saturadas y por otra parte la acidez libre influye en las condiciones de almacenaje y transportación, en ese aspecto deben tenerse en cuenta criterios técnicos y económicos, estableciendo un compromiso entre la máxima extracción y el nivel mínimo de concentraciones de ácido sulfúrico libre y de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (saturación) en la solución evitando dificultades en la etapa de separación líquido – sólido.

Para la evaluación se empleó el procedimiento de software STAG a partir de las respuestas de los experimentos reportados en la tabla V.

Tabla V. Valores de las respuestas en el diseño 2<sup>3</sup>.

Respuestas	Experimento No.							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Y <sub>1</sub>	76.7	80.4	81.6	89.7	86.0	97.0	96.8	98.7
Y <sub>2</sub>	78.50	83.50	84.69	84.42	88.05	100.96	100.48	94.32
Y <sub>3</sub>	86.46	74.49	115.50	113.01	52.12	32.97	59.82	49.17

Del análisis estadístico realizado se reportan los efectos de las variables y sus interacciones, así como su significación, observándose que la influencia de la temperatura y la concentración no era significativa y que el tiempo de reacción debía ser superior a 1h.

Desde el punto de vista de la extracción y de la concentración de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puede decirse que operábamos en condiciones cercanas al óptimo en los rangos de temperatura y concentración de ácido estudiados, pero analizando la acidez residual en las soluciones cuyo valor mínimo reportado fue >30g/L, se hizo necesario optimizar la concentración de ácido para llegar a los niveles establecidos en la norma de ácido libre en la solución producto.

### Optimización del consumo de ácido

Con el objetivo de disminuir el consumo de ácido y llevar la acidez libre a niveles mínimos se realizó una prueba con la concentración de ácido correspondiente al estequiométrico (260g/L) utilizando material del lote 3 y temperatura de 95°C. Los resultados se presentan en la Tabla VI.



Tabla VI. Resultados de la prueba de optimización del consumo de ácido

Tiempo (h)	$\varepsilon \text{ Al}_2\text{O}_3$ (%)	$[\text{Al}_2\text{O}_3]$ (g/L)	$[\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ libre}]$ (g/L)
0.0	5.5	4.87	-
0.5	45.2	59.77	16.61
1.0	97.4	85.81	pH>2.6
1.5	99.0	90.70	pH>2.6
2.0	99.0	90.71	pH>2.6

Como resultado de esta prueba quedó establecido que no es posible operar a tiempos menores de 1h con niveles mínimos de ácido, pues disminuyen considerablemente la recuperación y la concentración de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Valores adecuados de esos parámetros se obtienen a partir de 1h de reacción y se obtienen los valores máximos a 1.5 horas, cuando además los niveles de ácido libre obtenidos fueron reducidos al máximo al obtenerse pH>2.6.

### Filtración

Para la prueba de filtración con la pulpa obtenida a mayor escala se tomó un volumen de 50L de pulpa y se diluyó hasta la concentración de saturación del licor ( $\approx 70\text{g/L Al}_2\text{O}_3$ ). Se realizó la filtración en filtro NUSH y como resultado se obtuvo:

Velocidad de filtración  $V_f = 0.5164 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}$

Capacidad de filtración  $\pi = 0.004 \text{ t/m}^2\cdot\text{h}$

Velocidad de crecimiento de torta  $r = 0.08 \text{ cm/min}$

El vacío aplicado fue de 646mm Hg, el área de filtración de  $0.5\text{m}^2$  y se utilizó como tela filtrante tejido IMPERTEX de producción nacional. Los cálculos fueron realizados según el procedimiento especificado en la norma utilizada para las pruebas a escala de laboratorio.

De acuerdo con otros resultados la filtración es de tipo lento, corroborándose así los resultados obtenidos a partir de la pulpa de las pruebas de banco, con lo que se ratifica que los filtros recomendados son de tipo discontinuo tanto a presión como al vacío.

### Características del licor producto

En la tabla VII se presenta la composición química del licor producto.

Tabla VII. Características del licor

Analito	Contenido	Analito	Contenido	Analito	Contenido
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70g/L	Ni	5.65 mg/L	Na	10.2 mg/L
Mg	61 mg/L	Zn	14.7 mg/L	Si	24.38 mg/L
Ca	167 mg/L	Mo	0.086 mg/L	P	126.4 mg/L
Ti	1.444mg/L	Cd	0.048 mg/L	K	330 mg/L
V	15.9 mg/L	As	0.57 mg/L	Sr	24.46 mg/L
Cr	6.3 mg/L	Sn	0.198 mg/L	Se	0.57 mg/L
Co	0.77 mg/L	Sb	11.3 mg/L	Mn	1.632 mg/L
Fe	4.468g/L	Pb	4.8 mg/L	Cu	5.65 mg/L
	(6.39 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> libre	Trazas	ρ	1.26 g/cm <sup>3</sup>
Materiales insolubles			118.6 mg/L		



## Ensayos a nivel de jarra

Los ensayos de jarra se realizan en un floculador que posibilita mantener parámetros idénticos durante el proceso de forma simultánea en 4 jarras de 1L de capacidad bajo la técnica operatoria establecida para ensayos de floculación.

Se empleó agua superficial de la presa “Ejército Rebelde” del Parque Lenin con un contenido de 258ppm de sólidos en suspensión y para comparar los resultados se emplearon las siguientes variantes de agentes floculantes:

1. Solución saturada obtenida a partir del caolín ( $70\text{g/L Al}_2\text{O}_3$ )
2. Cristales de sulfato de aluminio obtenido a partir del caolín, con oclusión del caolín no disuelto.
3. Cristales de sulfato de aluminio obtenido en la Electroquímica de Sagua a partir de hidróxido de aluminio de importación.

Se dosificaron en las tres variantes 5, 10, 20 y 30ppm de sulfato de aluminio.

A partir del requerimiento para agua potable de concentraciones de sólidos en suspensión  $<1.5\text{ppm}$  se obtuvo como resultado de la experimentación, que con una dosificación de floculante de 10ppm para las tres variantes, se obtiene una concentración inferior al límite establecido.

Para la variante de dosificación de sulfato de aluminio como solución saturada a partir de nuestra tecnología, se logra una concentración de sólidos en suspensión de solo 0.4ppm con una dosificación de solo 5ppm, valor inferior al empleado según las normas de consumo GOST-5155-74 y GOST-12966-75 que plantean un rango entre 10 – 50ppm según la calidad del agua a procesar.

## Conclusiones

- 1) Se obtienen soluciones saturadas de sulfato de aluminio ( $70\text{g/L Al}_2\text{O}_3$  –  $235\text{g/L Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) a partir de la calcinación y la lixiviación con ácido sulfúrico de una muestra de prospección de la mena caolinítica del yacimiento Santa Elena de la Isla de la Juventud.
- 2) Las condiciones bajo las cuales se obtuvo el producto comercial fueron:
  - a) Temperatura de calcinación:  $550\text{-}600^\circ\text{C}$
  - b) Tiempo de calcinación: 2 h (en condiciones estáticas)
  - c) Tiempo de lixiviación: 1-1.5 h
  - d) Temperatura de lixiviación:  $85\text{-}95^\circ\text{C}$
  - e) Concentración de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en lixiviación:  $260\text{g/L}$  (estequiométrico)
  - f) Relación Líquido – sólido en lixiviación: 4.7:1

Con estas condiciones se recuperó más del 95% de alúmina en los licores cuya concentración osciló entre  $80\text{-}100\text{g/L Al}_2\text{O}_3$ , debiendo ser diluida hasta alcanzar la concentración de  $70\text{g/L}$  de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



- 3) Se demuestra la factibilidad de obtener los niveles requeridos de sólidos en suspensión, con solo dosificar 5ppm de la solución saturada de sulfato de aluminio obtenida por nuestra tecnología.
- 4) Al procesar 1t de concentrado de caolín seco con rendimiento en peso 31.5% y ley de 36.72%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se requieren 0.97t de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado y  $6.79\text{m}^3$  de agua para producir  $4.5\text{m}^3$  de solución saturada que equivalen a 1.05t de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  anhidro.

## Recomendaciones

Ejecutar la prueba a nivel industrial en la planta Electroquímica de Sagua para evaluar el esquema tecnológico propuesto y obtener sulfato de aluminio para pruebas de uso.

## Bibliografía

- Conferencia de especialista sudafricano (1995) CIPIMM .
- Cox. Ca.R. (1970) Práctica y vigilancia de las operaciones con tratamiento de agua. Editorial Científico Técnica, La Habana.
- Enciclopedia de Tecnología Química (1978) Vol 2. Edit. Boord, USA.
- Galán, E; J. Espinosa (1974) El caolín en España, Edit. SECV, Madrid, España
- Hernández, A.N y otros. (1995) Obtención de sulfato de aluminio a partir de caolín del yacimiento Santa Elena, CIPIMM
- Mujdionov, I.P y otros. (1979) Tecnología Química I, Editorial MIR, Moscú.
- Navarrete, C., A.N Hernández y otros (1998) Tecnología para la producción de sulfato de aluminio a partir de materias primas caoliníticas cubanas, II-94, CIPIMM
- Nekrosov, B.V. (1981) Química General, Editorial MIR, Moscú.
- Pasaporte de las muestras tecnológicas MT-T, MT-G Y MT-C.
- Revista Tecnológica No.3, Vol.5, Julio-Septiembre pp.62-72 (1976).
- Revista tecnológica No.3 Vol XIX, pp.25-32 (1989)
- Rodríguez,M.E.(1999)Comunicación Personal. Centro de Balance de Unión Química
- Rivero, L. (2002) Reunión Técnica. Electroquímica de Sagua.





## TRATAMIENTO BIOLÓGICO COMO ALTERNATIVA PARA LA MEJORA DE LA CALIDAD DEL CAOLÍN.

**Luci Giralдино Robaina, Nayda Hernández Martínez y Maritza Cortés Miranda.**

Centro de Investigaciones para la Industria Minero Metalúrgica (CIPIMM), Varona No. 12028 Km 1 1/2 , Boyeros, Ciudad de La Habana CP 11800, Cuba, [cipimm@ip.minbas.cu](mailto:cipimm@ip.minbas.cu).

### RESUMEN

La eliminación de impurezas del caolín, tales como el hierro y el potasio, mejora su calidad ampliando sus posibilidades de aplicación.

Los tratamientos biológicos aplicados a este mineral demuestran que se puede extraer el 52 % del K y el 28 % de Fe en pulpas diluidas con una inoculación directa al mineral de una cepa de microorganismo no autóctona.

El microorganismo inoculado es productor de ácido cítrico por lo que se realizó una comparación de las eficiencias de un licor de fermentación que contiene 10 g/l de ácido cítrico y soluciones sintéticas de 10 y 100 g/l de este mismo ácido empleados los 3 como agentes lixiviantes en condiciones de agitación a 80°C, relación L:S 3:1 y una duración de 1 h. Los resultados arrojaron que la solución fermentativa extrae el 40 % de K y el 27 % de Fe, el doble de lo extraído por la solución sintética de 100 g/l.

### SUMMARY

The elimination of the kaolin's impurities, such as the iron and potassium, it improves their quality enlarging their application possibilities.

The biological treatment applied to this mineral demonstrates that you can extract 52% of the K and 28% of Fe in pulps diluted with a direct inoculation to the mineral of a non autochthonous microorganism.

The inoculated microorganism is producing of citric acid for what was carried out a comparison of the efficiencies of a liquor of fermentation that contains 10 g/l of citric acid and synthetic solutions of 10 and this same sour employees' 100 g/l the 3 as leaching agents under conditions of agitation at 80°C, relationship L:S 3:1 and a duration of 1 h. The results threw that the fermentation solution extracts 40% of K and 27% of Fe, double that extracted by the synthetic solution of 100 g/l.

### INTRODUCCIÓN

Los tratamientos biológicos de las arcillas y caolines, se remontan a la época en que los países de Asia preparaban cerámicas finas de alta calidad después de un "añejamiento" por años, abrían huecos y los humedecían, posteriormente los tapaban con hojas y desechos de plantas. Aunque en esa fecha se desconocía, en la actualidad ese efecto se atribuye al ecosistema natural formado, pues éste era idóneo para el desarrollo de la actividad microbiana sobre el mineral (3).

En los años 70 cobró fuerza la biodegradabilidad de los aluminio silicatos para la sustitución de fertilizantes químicos empleando la conocida acción de los microorganismos del suelo y los productos de su metabolismo, como son los hongos (5,1).



Más tarde los biogeotecnólogos dirigieron la atención hacia nuevos microorganismos de los propios yacimientos denominados bacterias "silicatos" (2)

La eliminación de impurezas del caolín como el hierro y el potasio, mejoraron su calidad y amplían sus posibilidades de aplicación.

Basándonos en los elementos brindados y en que contamos con una cepa de *Aspergillus niger*, que fue aislada de uno de nuestros yacimientos niquelífero y seleccionada por su buena capacidad de producir ácido cítrico, nos proponemos en nuestro trabajo determinar la posibilidad de contar con una alternativa novedosa para el tratamiento de nuestros caolines con el objetivo de eliminar el hierro y el potasio, mejorar su calidad y posibilidades de aplicación,

## MATERIALES Y MÉTODOS.

Microorganismo: *Aspergillus niger* (AM). Produce ácidos orgánicos hasta 135 g/l siendo el 82% de ácido cítrico.

Mineral: Caolín gris levigado del yacimiento Santa Elena Isla de la Juventud, crudo y tratado térmicamente a 550°C

	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% K <sub>2</sub> O
Crudo	29.84	1.3	2.72
Tratado	34.00	1.48	2.98

Prueba de biodegradabilidad por inoculación directa al mineral.

Inoculación: Solución de esporas frescas para inocular al 10 % del volumen de las pulpas formadas.

Frascos agitados: Se preparan 3 frascos erlenmeyers para cada tiempo y variante, sirviendo uno como control sin inocular. El mineral se mezcla con el medio de fermentación y el inóculo para formar pulpas diluídas de relaciones sólido- líquido ( S:L) 1:20 y 1: 10. .

Se extraen muestras a los 5, 10,15 y 20 días para medir pH y determinar concentración de metales. Se emplea caolín crudo y tratado.

Prueba de biodegradabilidad comparativa entre agentes lixiviantes:

Soluciones de lixiviación:

Licor de fermentación: 10 g/l de ácidos orgánicos.

Soluciones de ácido cítrico reactivo: 10 y 100 g/l.

Condiciones:

Relación sólido -líquido: S /L – 1/3

Temperatura: 80°C

Tiempo: 1 hora

pH inicial: 1.8

Volumen: 1 L

Mineral: caolín crudo.



Composición del medio de fermentación.

Sacarosa : 140 g/l

NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> : 2.5 g/l

KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> : 1.0 g/l

MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O: 0.25 g/l

pH = 7.0

La concentración de los metales fue determinada utilizando el método de absorción atómica.

## RESULTADOS OBTENIDOS Y DISCUSIÓN

La cepa AM, como señalamos en materiales y métodos , se aisló en nuestro laboratorio a partir de un Yacimiento de lateritas de níquel. Los trabajos realizados para su caracterización fisiológica arrojaron que ella alcanza su producción máxima de ácidos orgánicos a los 5 días coincidiendo con la mayor concentración de biomasa. Las experiencias de biodegradabilidad con la inoculación de la cepa AM directa al mineral , se diseñaron con tomas de muestras cada 5 días considerando que dicha cepa se enfrentaba por primera vez al mineral y podía inhibir en una determinada medida su crecimiento y desarrollo al encontrarse sometida a unas condiciones diferentes al de hábitat natural. Las muestras analizadas a los primeros 5 días ya había alcanzado la máxima extracción de Fe y K para posteriormente mantenerse constante. Esto sucede para ambos tipos de caolín y para las dos relaciones S/L. (Tabla No. I).

Tabla No. I: Biodegradabilidad del caolín con inoculación directa al mineral.

Tipode caolín	S/L	% de metales en el mineral final		% de extracción		pH final
		Fe	K	Fe	K	
Crudo	1/20	0.936	1.31	28	52	2.7
	1/10	1.14	2.04	12	25	2.9
Tratado	1/20	1.08	1.51	27	49	3.3
	1/10	1.28	2.15	13	28	3.3

Tiempo = 5 días

temperatura = ambiente

pH inicial = 6,2

La cepa AM presenta buena capacidad de adaptación a las condiciones del medio. Ella emplea el mecanismo indirecto de ataque al mineral puesto que el metabolismo microbiano ocurre a expensas del medio de cultivo. Los productos metabólicos formados fundamentalmente son ácidos orgánicos que reaccionan con el mineral . Esto se demuestra en las diferencias de ph obtenido final de la experiencia y la concentración de los metales disueltos. En esta investigación la tolerancia a los iones metálicos no es fundamental su estudio ,ya que el Fe y K no son tóxicos al microorganismo e incluso pueden formar parte de los medios de cultivo. El Al , que si es tóxico apenas se disuelve.

Como se muestra en la tabla I el potasio se solubiliza mejor que el hierro en todos los casos.

Es interesante destacar que los mejores resultados se obtienen con el caolín crudo. La disminución de la relación S/L, como era de esperar , influye negativamente en el desarrollo del proceso. Para obtener mejores respuestas se debe de acometer un proceso de adaptación de la cepa a diferentes relaciones S/L . Los valores de pH de 2.7 y 3.3 registrados al final de la



experiencia puede determinar la precipitación del hierro de los licores sobre el mineral impidiendo una disolución efectiva de los metales. Por lo que en futuras investigaciones este debe de ser uno de los parámetros de estricto control

Teniendo en cuenta los resultados anteriores y conociendo que la cepa AM produce fundamentalmente ácido cítrico, realizamos una experiencia empleando el licor de fermentación de dicha cepa para determinar su eficiencia en la biodegradabilidad del caolín con respecto al ácido cítrico reactivo. En esta ocasión empleamos temperatura para ayudar a que la reacción de disolución de las impurezas sea más rápida y efectiva considerando las experiencias anteriores realizadas con las colas de minerales de níquel. Se emplea solo el caolín crudo porque fue el de mejor respuesta en la experiencia anterior (Tabla No. II).

Tabla No. II: Comparación de la eficiencia de un licor de fermentación y soluciones de ácido cítrico reactivo en la biodegradabilidad del caolín.

Solución de Lixiviación	% de los metales en el mineral residual		% Extracción	
	Fe	K	Fe	K
Fermentación 10 g/l	1,31	1.63	27	40
Acido cítrico 10 g/l	1,17	2,01	9.6	0.26
Acido cítrico 100 g/l	1,04	2,70	20	0.50

Los resultados demuestran claramente la efectividad del licor de fermentación con respecto a las soluciones sintéticas.

El conjunto de resultados demuestran que es posible la biodegradabilidad del caolín crudo en estudio, aún teniendo en cuenta que el microorganismo empleado no es autóctono del yacimiento y que en las experiencias no se llevó se controló el pH. Por tanto, cabe esperar mejores resultados cuando se obtenga una cepa autóctona del yacimiento.

Al disminuir la relación S/L, el % de extracción de los metales disminuye. Para alcanzar una buena eficiencia en el proceso hay que someter al microorganismo (sea autóctono o no), a un proceso de adaptación al mineral que también tiene como objetivos principales que el proceso se efectúe eficientemente a altas densidades de pulpa y acortar el tiempo de reacción. La consideración del control del pH es importante ya que valores por encima de 2.5 provocan que el Fe precipite sobre el mineral e impida la culminación eficiente de la reacción.

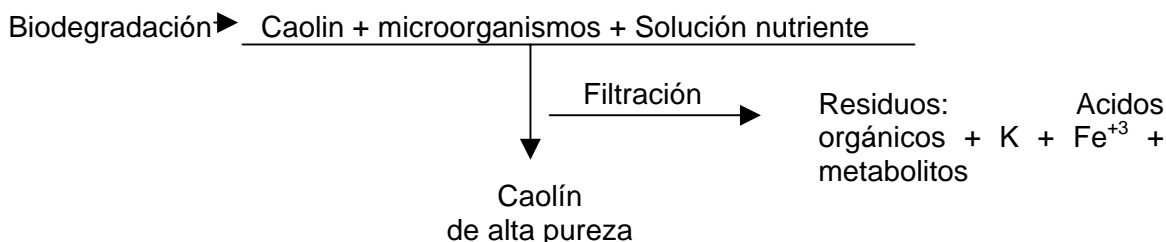
La solubilización del potasio ocurre solo cuando está presente en la reacción de biodegradación la mezcla de ácidos orgánicos y el resto de los productos metabólicos. Se considera que estos productos son similares a las giberelinas y heteroauxinas (4), muy importantes para la consideración de estas soluciones como fertilizantes. Se deduce también que si el licor de fermentación tiene una concentración mayor de ácidos orgánicos se pueden esperar mejores resultados.



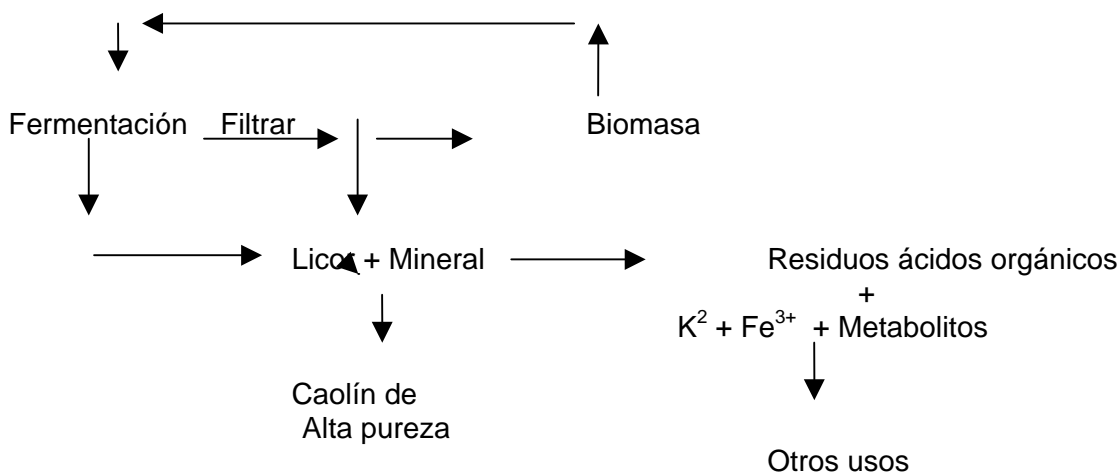
Estos son los resultados iniciales de una novedosa tecnología para mejorar la calidad de nuestros minerales industriales y en particular para la industria cerámica. Los tratamientos biológicos son lentos, pero de bajo costo y ambientalmente compatibles. Su consideración en la actualidad no puede escapar a aquellos que formulen tecnologías de avanzadas para la mejora y diversificación de los productos.

De acuerdo a los resultados se puede proyectar dos variantes para su aplicación

Variante 1: Inoculación directa al mineral



Variante 2: Empleo del licor de fermentación



## CONCLUSIONES.

1. Se demuestra la biodegradabilidad del caolín en estudio.



2. El caolín crudo, en las experiencias realizadas, presentó el mejor comportamiento.
3. En la experiencia de biodegradabilidad con inoculación directa al mineral crudo el potasio se solubiliza hasta un 52 % y el hierro en un 28% .
4. El pH de 2.7 a 3.3 que se alcanza en las experiencias puede influenciar negativamente en el proceso de biodegradabilidad.
5. Se demuestra que el licor de fermentación es más eficiente que las soluciones sintéticas de ácido cítrico reactivo.
6. Se puede obtener un licor rico en Fe , K , ácidos orgánicos y metabolitos que pueden ser empleados como fertilizantes.
7. Las propuestas de flujo tecnológico son sencillas sin equipamientos importantes lo que hace atractivo la alternativa de tratamiento propuesto.

## RECOMENDACIONES.

Resultaría de mucha importancia, contar con cepas autóctonas del yacimiento ,ya que ellas están mejor adaptadas a las características del mineral lo que ayudaría a elevar la eficiencia del proceso.

Esta investigación puede ampliarse también para mejorar las características de plasticidad y de floculación que serían muy importantes para la industria cerámica.

## BIBLIOGRAFÍA

- Aleksandrov, V.C. (1965) Dokl Akad. Sel'Iskikhas. Nauk SSSR, 1, 10 .
- Avakyan, Z.A. (1985): Microflora of rock and its role in the leaching of silicate minerals. International Seminar on Modern Aspects of Microbiological Hydrometallurgy . pág. 175-193.
- Groudeva, V.I., Groudev, S.N. 1995. Microorganisms Improve Kaolin properties. ACS Bull, Vol 74, No 6..
- Groudev, S.N., F.N. Genchev and Groudeva (1985). Leaching of clays and kaolin by microorganisms. Symposium "Aluminium production until 2000". Hungary.
- Surman, K.L., (1962): On soil bacterial similar to the species B, mucilagnosus n.sp. Dissertation for the scientific degree of candidate of Biological Science, Leningrad.





## PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE LAS CENIZAS ACUMULADAS DE LA FABRICA “PATRICIO LUMUMBA” (SULFOMETALES).

***MSc. Ing. Marcela Figueredo Frías, Lic Esteban Alfonso Olmo, MSc. Ing. Roberto Curiel Estévez, Téc. Marcelino del Río Cobo, Téc. Eliza Oropeza Suárez.***

*Centro de Investigaciones para la Industria Minero Metalúrgica (CIPIMM, Carretera Varona Km 1 ½ # 12028, Finca La Luisa, Boyeros, Ciudad de La Habana. E-mail: cipimm @ ip.minbas.cu*

### RESUMEN

Las actividades mineras generan grandes cantidades de residuos sólidos de los cuales los más importantes en términos de volumen son los estériles, desechos y otros que son resultantes de pérdidas del proceso como los productos de derrames en las plantas de beneficio. Así también tenemos los residuos de las etapas posteriores al procesamiento de los minerales tales como las escorias de fundición.

La fábrica de ácido sulfúrico “Patricio Lumumba” Sulfometales constituye uno de los objetivos económicos de mayor impacto al medio ambiente, en la zona industrial de la ciudad de Santa Lucía, provincia de Pinar del Río, por la diversidad de sustancias contaminantes y peligrosas.

En el trabajo se demuestra el carácter ácido de las aguas que drenan de las pilas de residuos (cenizas) acumuladas en la fábrica durante años producto de la combustión de la mezcla de pirita con azufre, en hornos Hershoff para la producción de ácido sulfúrico.

El objetivo del trabajo es proponer un procedimiento para el tratamiento de estos residuos con el fin de atenuar o disminuir sustancialmente la carga contaminante aportada al medio mediante la neutralización de los vertimientos ácidos y la posible recuperación del zinc disuelto en las aguas. Este procedimiento consiste en la lixiviación selectiva en lotes del zinc con agua de mar, de las cenizas acumuladas lográndose a la vez disminuir considerablemente la acidez de las aguas y el contenido de metales que actualmente drenan al medio, recuperándose por esta vía óxido de zinc.

### ABSTRACT

Mining activities generate great quantities of solid residues among which the most important ones regarding volume are the sterile and others that are the result of losses during the process as they are the spills of beneficiation plants. We also have the foundry slags, residues of the stages that follow the mineral processing.

The sulfuric acid plant “Patricio Lumumba” Sulfometales, constitutes one of the economical objectives which have more impact on the environment in the industrial zone of Santa Lucía city, Pinar del Río Province, due to the diversity of the polluting and dangerous substances.

This paper demonstrates the acid characteristic of the waters draining from the heaps of roasted accumulated in the plant for years, and which are due to the pyritic ore and sulfur mixture processed on Hershoff furnaces to produce sulfuric acid.

The objective of this paper is to propose a procedure to treat these residues in order to diminish substantially the contamination in the area and the zinc recovery from those waters. This procedure consists of the heap selective leaching of zinc using sea water. Considerable reduction of water acidity and contents of metals is achieved, thus recovering zinc oxide.

### Introducción

Lograr la sustentabilidad es una tarea compleja para cualquier sociedad. Esta esencialmente tiene en cuenta la optimización de la relación Economía- Ambiente, en tal forma que la



Economía pueda satisfacer las necesidades de la presente generación, mientras simultáneamente mantiene la base ambiental que pueda también satisfacer las necesidades de las futuras generaciones.

El concepto de desarrollo sustentable, entendido como aquel que armoniza las aspiraciones sociales ambientales y de calidad de vida con el crecimiento de la economía, a la luz de la realidad actual, surge como un imperativo moral y ético.

En el marco de las premisas establecidas y con vistas a mejorar el ambiente es que se acometieron los trabajos de caracterización y de la elaboración de una propuesta de tratamiento, para eliminar o disminuir sustancialmente las afectaciones producidas por la Fábrica Sulfometales; ubicada en la zona industrial de Santa Lucía, Municipio Mina de la provincia de Pinar del Río en áreas cercanas a la costa norte.

Las cenizas acumuladas en la Fábrica Sulfometales constituyen uno de los desechos que más impacta de forma negativa al medio en la zona.

La fábrica Sulfometales constituye en la actualidad la instalación industrial que más impacta de forma negativa al medio en la zona estudiada.

Construida por la Firma Francesa Krebs, comenzó sus operaciones en el año 1961 con la explotación de las menas pirítica-polimetálicas del Yacimiento Julio A. Mella para las cuales fue diseñada (1,5).

La recuperación del cobre, zinc, plomo, oro y plata no llegó nunca a materializarse de forma estable, debido a problemas en el abastecimiento de la materia prima idónea y las consecuentes deficiencias en la operación de los equipos principalmente de los hornos de tostación. Esto conllevó que a finales de 1964 fuera paralizada la recuperación de metales limitándose solamente al procesamiento de la pirita para la producción de ácido sulfúrico, almacenándose los residuos (cenizas) de los hornos de tostación en un área contigua a la planta.

A partir del año 1980, la fábrica comienza a procesar pirita del yacimiento Santa Lucía debido al cierre de la Mina Julio A. Mella, por autocombustión del mineral y hundimiento de la misma.

## **Materiales y Métodos**

Los métodos utilizados para cada análisis teniendo en cuenta los parámetros (4,6) determinados fueron:

Relación de parámetros y métodos analíticos empleados.

<b>Parámetro</b>	<b>Método</b>	<b>Lugar de realización</b>
pH	Potenciométrico con electrodo combinado	In Situ
Fe,Pb,As, Zn	E.A.A , I.C.P.	Laboratorio
Gastos	Método de capacidad	In Situ



Para llevar a cabo la caracterización de los residuales sólidos se utilizó el test estático estándar de conteo ácido- base descrito por Sobeck. Este método permite obtener la capacidad de neutralización de la muestra determinando el ácido consumido durante la digestión con un exceso de éste, comparando el resultado con el potencial ácido calculado a partir del análisis de azufre sulfuro (1).

El potencial de neutralización (potencial básico) se determinó, mediante la fórmula :

$$PN = \frac{50.a[x - (b/a)y]}{C}$$

donde :

PN = Potencial de Neutralización en kg CaCO<sub>3</sub> equivalente / ton de material

a = Concentración de ácido (0,1 N)

b = Concentración de base (0,1 N)

C = Peso de la muestra residuo (gr)

x = Volumen de ácido agregado (mL )

y = Volumen de base agregado a pH = 8.3

Para la determinación del potencial ácido se analizaron las muestras por el método gravimétrico por sinterización determinándose en cada caso azufre total , azufre soluble, azufre barítico.

El azufre sulfuro se calculó como:  $S^{2-} = S_t - S_{(sulfato)} - S_{(barítico)}$

Se calculó el potencial ácido ( PA ), para cada muestra mediante la fórmula:

$$PA = S^{2-} ( \%) \times 31.25$$

Finalmente se determinó el potencial de neutralización neto para lo cual se empleo la expresión:

$$PN_{neto} = PN - PA.$$

Según datos recopilados de distintos informes de investigación (Tabla I ) las cenizas están constituidas básicamente por óxidos de metales, compuestos de azufre y barita, predominando el contenido de hierro(5). Estas muestras fueron tomadas de las cenizas acumuladas en los últimos veinte años, las muestras de la 1-4 corresponden a las cenizas frescas tomadas en distintos periodos y la muestra 5 corresponde a una muestra puntal del depósito de cenizas viejas.



Tabla I. **Composición química (%) cenizas Sulfometales.**

No.	Fe	Zn	Pb	S <sub>T</sub>	BaSO <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cu	As	Mn	MgO	SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>
1	29,32	6,54	4,47	11,02	8,54	-	0,08	0,09	-	-	-
2	28,32	5,45	2,62	9,36	9,60	-	-	0,06	-	-	-
3	29,32	3,62	2,46	9,00	8,08	7,10	0,17	-	0,091	1,10	1,71
4	30,76	6,44	2,15	8,51	-	6,28	-	-	-	1,30	-
5	36,10 <sup>(1)</sup>	0,60	0,57	0,78	0,20	-	-	-	0,081	-	0,39

Considerando la situación de los depósitos de cenizas, su composición química y su capacidad de drenar soluciones ácidas con metales disueltos al medio, se realizaron las pruebas en sistema estático con el fin de comprobar la capacidad de disolución de los mismos en agua de mar. Se organizaron pruebas que consistieron en poner en contacto cantidades de cenizas con volúmenes de agua de mar, durante 120 horas a diferentes relaciones L/S. La composición química de las cenizas en % fue de Fe = 29,32 Zn = 3,62, Pb = 2,46, Cu = 0,17, S<sub>T</sub> = 9 y BaSO<sub>4</sub> = 8,08

Para demostrar la percolabilidad (3) de las cenizas se organizaron pruebas con muestras de ceniza fresca. En una primera fase del trabajo se realizaron pruebas preliminares en pequeñas columnas de 5 cm de diámetro y altura de la cama de cenizas de 21 cm, utilizándose agua de mar como solución percoladora con flujos de alimentación de 2,5-3,0 mL/min; el volumen total de solución percolada de la primera columna se pasaba sucesivamente por tres columnas mas, el peso de cenizas en cada columna era de 0,8 kg.

Con el fin de comprobar los resultados obtenidos en las columnas pequeñas se realizó una prueba con una de 0,9 m de altura de la cama y el mismo diámetro (5 cm) con la muestra empleada en las pruebas anteriores y las mismas condiciones de percolación. El peso de cenizas era de 3,5 kg.

## Resultados y Discusión.

En el análisis de los resultados del test de drenaje ácido de las cenizas, para los diferentes parámetros que se determinaron se pudo apreciar que las cenizas tanto viejas como frescas son una fuente potencial de drenaje ácido acentuándose esta característica en las más frescas.

Se observó, además que las muestras analizadas de cenizas viejas (M-1 hasta M-5) mostraron bajos valores de potencial ácido en comparación con las frescas, lo cual corrobora que las primeras han estado drenando durante años acidez y metales pesados en solución al medio y en estos momentos su capacidad de oxidación natural de los sulfuros ha disminuido. En cambio esta capacidad es plena en las cenizas frescas, donde el contenido de sulfuros es mayor (6-10 %) favoreciendo el proceso bajo las condiciones de intemperismo Tabla ( II ).



Según los criterios (Smith, 1990) donde se propone que cuando la relación PN/PA es inferior a 3 el residuo genera ácido (1). Como se puede ver la relación PN/PA en todos los casos es inferior a 3, luego hay producción de ácido.

Tabla II. Resultados obtenidos para el drenaje ácido de las cenizas.

Muestra	Stotal	Potencial ácido (kg CaCO <sub>3</sub> /t)	Potencial de neutralización (kg CaCO <sub>3</sub> /t)	Potencial de neutralización neto (kg CaCO <sub>3</sub> /t)	PN/PA
M-1	0.78	19.38	-5.56	-24.94	0.3
M-2	1.02	24.7	-3.81	-28.5	0.15
M-3	0.96	24.7	-6.06	-30.76	0.25
M-4	0.60	15.3	-6.56	-21.86	0.43
M-5	0.90	22.5	-3.81	-26.3	0.17
M-6	9.0	228.75	0.19	-228.56	8.3 x 10 <sup>-4</sup>
M-7	11.4	299.69	-1.31	-301.0	43.7 x 10 <sup>-4</sup>
M-8	7.52	192.5	-3.56	-196.06	0.02
M-9	11.73	309.4	-2.31	-311.71	74.7 x 10 <sup>-4</sup>
M-10	8.10	206.9	-0.31	-207.2	15 x 10 <sup>-4</sup>

Los resultados obtenidos en la prueba de disolución de metales en condiciones estáticas demostraron la selectividad de lixiviación del zinc con relación a los metales analizados Tabla (III).

Tabla III. Disolución de metales en sistema estático.

RELACIÓN L/S	Ph Inicial	pH Final	CONCENTRACION DE METALES (g/L)			
			Zn	Fe	Cd	Pb
2	6,2	4,6	6,83	0,005	0,16	0,026
4	6,3	5,2	3,41	0,006	0,08	0,017

En las pruebas de percolación en columnas entre los resultados más importantes Tabla (IV) se encontró un alto índice de selectividad en la lixiviación del zinc con relación al hierro y al plomo; llegándose a obtener concentraciones de más de 18 g/L de zinc en las primeras porciones de solución percolada, después de pasada por la segunda columna a partir de la cual no se apreciaba aumento notable de su concentración. Las características hidrodinámicas de percolación fueron satisfactorias, no observándose inundación en las columnas a pesar del alto flujo de solución por área de irrigación y el alto contenido de finos en la muestra.



**Tabla IV. Pruebas de Percolación en columnas.**

COLUMNA	E F L U E N T E S											
	AGUA DE MAR								LAVADOS			
	Vol. mL	PH	Zn g/L	Fe g/L	Pb g/L	Cd g/L	Cu g/L	SO <sub>4</sub>	Vol. mL	pH	Zn g/L	Fe g/L
C <sub>1</sub>	500	3,8	14,5 6	0,66	0,0012	0,39	0,040	36,13	400	6,15		
	500	4,8	2,24	0,09	0,032	0,020	0,0012	5,18	2000	7,05		
	3500 <sup>T</sup>	4,0							400	7,1		
C <sub>2</sub>	500	3,8	19,2 6	1,00	0,0004*	0,60	0,03	46,82	300	5,5		
	2950 <sup>T</sup>	3,9	5,22	0,02*	0,019	0,15	0,14	14,84	2000	6,4	0,07	0,005
C <sub>3</sub>	500	3,8	19,8 7	1,11	0,005	0,58	0,072	48,92	200	5,4		
	2600 <sup>T</sup>	3,8	8,38	0,37	0,016	0,24	0,006	21,53	500	6,1	0,34	
C <sub>4</sub>	500	3,8	21,4 2	1,41	0,008	1,61	0,054	52,97	300	5,7	4,34	0,12
	3000 <sup>T</sup>	3,8	10,5 4	0,52	0,020	0,31	0,006	28,07	500	6,2	0,63	0,15
Agua de Mar	Cl <sup>-</sup> 20,34							2,76				

En las pruebas de percolación en columnas de 0,9 m realizadas, se observó que el contenido de zinc se concentra en las primeras porciones de los efluentes, alcanzando concentraciones mayores de 18,0 g/L al pasar un litro de agua por kg de cenizas aproximadamente, considerando que las cenizas retienen un 37,0 % de agua. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla ( V ).

**Tabla V. Resultados de percolación en columna de 0,9 m.**

EFLUENTE (Litros)	pH	CONCENTRACION (g/L)				
		Zn	Fe	Cd	Pb	SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>
2,6	3,7	18,11	0,97	0,47	0,03	36,36
3,2	5,7	0,35	0,016	0,006	0,029	3,98
1,25	5,8	0,32	0,003	0,003	0,028	3,51
2,35	5,9	0,23	0,001	-	0,030	3,99
2,0	6,0	0,22	0,0008	0,004	0,028	4,00
TOTAL 11,4	3,8	4,58	0,23	0,1	0,028	

Al igual que las columnas de 21 cm, la percolación fue satisfactoria, observándose las mismas características de selectividad de lixiviación del zinc. La recuperación de zinc fue de 22,0 %.

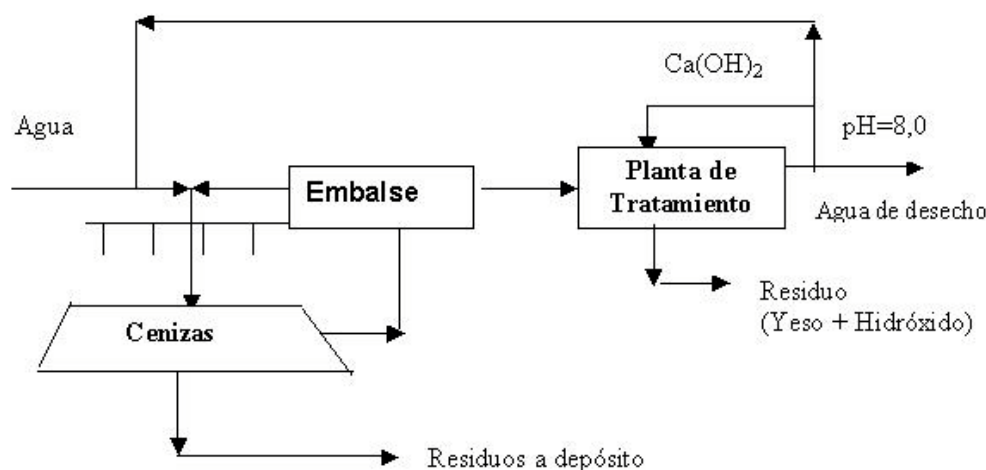


De acuerdo, a los resultados obtenidos en la caracterización de los desechos sólidos (cenizas) y las pruebas en condiciones estáticas y dinámicas se elaboró el procedimiento de tratamiento que a continuación se expone.

El procedimiento consiste en disponer las cenizas en lotes sobre una superficie impermeable preparada convenientemente con un sistema de canalización (zanjas) donde son tratadas por percolación con agua de mar; y recirculadas al lote hasta alcanzar una concentración de Zn mayor de 10 g/L. El hierro en este proceso pasa menos a solución y se mantiene de 2-3 g/L, y el Pb y As en niveles de mg/L. El licor es neutralizado con lechada de cal hasta pH=8,0 y la pulpa neutralizada es sedimentada y filtrada, el sólido es desechado y parte del agua es recirculada al lote para su lavado y el resto enviado al medio.

**Figura 1.**

**ESQUEMA DE TRATAMIENTO PROPUESTO PARA LAS CENIZAS  
ACUMULADAS DE LA FABRICA " SULFOMETALES "**



Para la posible recuperación del zinc el licor fuerte es neutralizado hasta pH= 6,7-7,5 para la precipitación del  $Zn(OH)_2$ , el cual es secado para la obtención de  $ZnO$ , utilizable en la alimentación animal, en la industria de la goma, pintura y cerámica.

Las cenizas lavadas son depositadas en el área o en un lugar fuera de la fábrica, de acuerdo a los resultados del test de drenaje ácido. Con este procedimiento se descontaminan las aguas ácidas y se recupera el zinc de acuerdo a las bondades técnico-económicas del proceso.

## Conclusiones

1. De los resultados obtenidos se puede concluir que los principales contaminantes vertidos en los efluentes son : Fe, Pb, y As.
2. Del análisis preliminar de los residuales sólidos (cenizas) se determinó que estos constituyen una fuente generadora de metales en soluciones ácidas .





3. Se comprobó la posibilidad de disminuir sustancialmente la acidez y el vertimiento de metales al medio producidas por las cenizas logrando indicadores aceptables por las normas de vertimientos consultadas.
4. Es posible la utilización del proceso de percolación en el tratamiento de estos materiales utilizando agua de mar.
5. Se comprobó la selectividad de disolución del zinc con relación al hierro y al plomo de las cenizas así como la posibilidad de obtener concentraciones de zinc mayores de 18 g/ L.

## Bibliografía

- (1) Alfonso, E. ( 1997): Caracterización de residuales, zona industrial Santa Lucía, I.T., CIPIMM.
- (2) ALFHA - AWWA - WPCF. ( 1999): Métodos normalizados para el examen de aguas y aguas residuales, New York.
- (3) Chester, F. ( 1997): Lixiviación en Montones", Manual Práctico por Hermosillo Sonora México.
- (4) García, J.; H. Travieso. ( 1980): Evaluación de la carga contaminante afluente a la Bahía de La Habana, aportada por los ríos Luyanó, Martín Pérez y Arroyo Tadeo.
- (5) Jaroslav, J. (1966): Lixiviación directa del cobre de las cenizas de tostación, I.T.E., CIPIMM.
- (6) Lund, Herbert F. (1998): Industrial pollution control Handbook, Copyright, Mc Graw-Hill. E.U.
- (7) N.C. 93-02-202: 1987.



# LA DIFRACCIÓN DE RAYOS X COMO UNA HERRAMIENTA EN LA CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES OBTENIDOS A PARTIR DE MINERALES INDUSTRIALES.

**Joelis Rodríguez Hernández**

*Centro de Investigaciones para la Industria Minero-Metalúrgica (CIPIMM) Carretera Varona Km 1 ½ # 12028 Capdevila, Boyeros Ciudad de la Habana, Cuba E-mail: [joelis@cipimm.minbas.cu](mailto:joelis@cipimm.minbas.cu)*

## RESUMEN

La difracción de rayos X es una técnica analítica muy importante en el estudio de la estructura fina de la materia; en sus inicios, fue usada ampliamente para la determinación de la estructura del cristal y con el tiempo fue aplicada en diversos problemas como el análisis químico, la medición de tensiones y tamaño de partícula, el estudio de equilibrio de fases y en la determinación de la orientación del cristal o el ensemble de orientaciones en el agregado policristalino.

Una de las aplicaciones más difundidas a través de la difracción de rayos X lo constituye el análisis químico mediante la caracterización cualitativa y cuantitativa de materiales cristalinos, necesitando para ello de conocimientos cristalográficos de dichos materiales.

Por ello el objetivo en este trabajo está encaminado a presentar las diferentes opciones de obtener información cristalográfica para la posterior caracterización de materiales.

## ABSTRACT

X-ray diffraction is a very important instrumental analytic technique for the fine structures of investigation. Initially it was used only for structure crystal of determination, later was applied in other uses for example: chemical analysis, stress and particle size measurement, study of phase equilibria and determination of the orientation of one crystal or the ensemble of orientation in a polycrystalline aggregate.

One of the most important applications of the X-ray diffraction is in chemical analysis by means of qualitative and quantitative characterization of crystalline materials, being necessary the crystallographic knowledge of such materials.

The objective of this paper is to show the different options to obtain crystallographic information for the further characterization of crystalline materials.

## Caracterización Cualitativa de fases

La caracterización cualitativa por difracción de rayos-X presenta ciertas ventajas con respecto a otras técnicas analíticas, entre ellas, se determina la presencia de una sustancia (si existe en la muestra) y no en términos de los elementos químicos constituyentes; es mucho más rápido, requiere menos cantidad de muestras, y no es destructible.

La metodología para la caracterización cualitativa por DRX fue desarrollada en 1936 por Hanawalt y colaboradores con la publicación de aproximadamente 1000 patrones; denominándose método de Hanawalt. En la actualidad existen 65907 sustancias (1998) identificadas, y con el uso de la computación la búsqueda se realiza con más rapidez. Además se han creado bases de datos de patrones de DRX de polvos (Powder Diffraction File PDF); el cual consta de una colección de patrones de difracción obtenidos para fases puras. Estos patrones se presentan en formas de tablas de listados de distancia interplanar ( $d$ ) e intensidades relativas ( $I/I_0$ ) características del compuesto, así como, los índices de Miller,



parámetros de la celda unitaria (si están indexados), propiedades físicas y la referencia bibliográfica.

1										
d (Å)		2			8					
I/Io		3								
4					d (Å)	I/Io	hkl			
					9					
5										
6										
7										

Figura 1: Tarjeta típica del PDF.

donde:

1. Número de codificación dado a la tarjeta.
2. Las tres líneas más intensas de la distancia interplanar.
3. Las intensidades relativas correspondientes a las líneas más intensas.
4. Condiciones experimentales empleadas.
5. Datos cristalográficos.
6. Datos físicos.
7. Análisis químico, tratamiento de muestras, etc.
8. Nombre químico, fórmula y seudónimo.
9. Lista de los valores de las distancias interplanares, intensidades relativas y los índices de Miller.

## Caracterización Cuantitativa de fases

La caracterización cuantitativa de fases por difracción de Rayos X de polvo, ha sido aplicada durante 70 años. En este tiempo, diferentes métodos se han desarrollado basados en las ecuaciones básicas del efecto de absorción en los máximos de difracción de una muestra de polvo (Klug y Alexander), con el fin de cuantificar las fases presentes en las muestras. En esencia, la intensidad difractada de la fase  $\alpha$  en una muestra de polvo estará dada por:

$$I_{\alpha} = K_1 \frac{c_{\alpha}}{\mu_m} \quad (1)$$

donde:  $C_{\alpha}$  es la concentración de la fase  $\alpha$ ;  $\mu_m$  es el coeficiente de absorción másico de la muestra y  $K_1$  es una constante e igual a:

$$K_1 = \left( \frac{I_0 e^4}{m^2 c^4} \right) \left( \frac{\lambda^3 A}{32 \pi r} \right) \left( \frac{1}{2V^2} \right) \left[ |F|^2 p \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \right] \quad (2)$$

donde:  $I_0$ - intensidad de la radiación incidente; e,m- carga y masa del electrón; c- velocidad de la luz;  $\lambda$ - longitud de onda de la radiación incidente; V- volumen de la celda unidad; r- radio del círculo del difractómetro; A- área de la radiación incidente; F- factor de estructura; p- multiplicidad;  $\theta$ - ángulo de Bragg.



Estos métodos son aplicables en un amplio rango de muestras y fases e incluyen:

### **Método de relación de intensidades usando estándar interno o externo**

Es el más utilizado de todos los métodos para el análisis cuantitativo. Se aplica solamente a muestras en forma de polvo; donde el por ciento en peso (conocido) de una muestra estándar es mezclado homogéneamente con una sustancia de composición de fase desconocida y en el no se tiene en cuenta los efectos de absorción de la matriz. En este caso la intensidad del máximo de difracción  $i$  de la fase  $\alpha$  es dividido por la intensidad del máximo de difracción  $j$  de la fase estándar  $s$ .

$$\frac{I_{i\alpha}}{I_{js}} = K \frac{C_{\alpha}}{C_s} \quad (3)$$

### **Método de adición de estándar**

Este método es aplicable a mezclas de fases, donde una de ellas es usada como referencia. Una muestra pura de la fase que queremos conocer su concentración es adicionada en diferentes proporciones a la muestra que contiene la fase a analizar.

### **Método de difracción-absorción.**

En este caso se tiene en cuenta los coeficientes de absorción másicos de las fases y se pueden subdividir en 3 casos particulares

- Los coeficientes de absorción másicos son conocidos pero no son iguales.
- Los coeficientes de absorción másicos son conocidos pero son iguales.
- Los coeficientes de absorción másica son desconocidos.

$$\frac{I_{\alpha}}{I_{\alpha p}} = \frac{\omega_{\alpha} \left( \frac{\mu_{\alpha}}{\rho_{\alpha}} \right)}{\left( \frac{\mu_m}{\rho_m} \right)} \quad (4)$$

donde:  $I_{\alpha p}$  es la intensidad de la fase  $\alpha$  pura y los términos en paréntesis los coeficientes de absorción másicos de la fase  $\alpha$  y la mezcla.

### **Método de fase amorfa.**

Además se han implementado metodologías para determinar la concentración de fase amorfa presente en una muestra, midiendo el área por debajo del halo formado por la fase amorfa ( $15-30^\circ$  en  $2\theta$ ) y relacionándola con la concentración de la fase amorfa.

### **Método de ajuste del patrón de polvo**

En estos momentos con el uso de la computación y de la digitalización de la data, las técnicas de ajustes del patrón de difracción total (incluye el método de Rietveld) están siendo muy populares. Este método surge de la necesidad de refinar estructuras cristalinas a partir de datos de difracción de rayos X de polvo, a pequeños cristales los cuales no podían ser obtenidos en forma de monocristales. En la actualidad el método de Rietveld no es solamente aplicable al refinamiento de estructuras cristalinas, además es ampliamente usado en campos como el



análisis cuantitativo de fases, mediciones de tensiones y tamaño de cristalita, entre otras. Además presenta ventajas significativas sobre los métodos convencionales:

- Analiza el patrón de difracción total, no un grupo de reflexiones
- Los problemas de orientación preferencial, solapamiento de máximos de difracción y extinción primaria son minimizados.

### 1. *Profile Fitting*

Se ajusta parte del perfil con una suma de varias funciones analíticas. Parámetros a refinar: Intensidades, posiciones y coeficiente de perfil.

Usos:

- Determinación de la posición de los picos para la adjudicación de índices de Miller o la determinación precisa de los parámetros de la celda.
- Determinación de las intensidades integradas para luego hacer análisis cuantitativo usando algún método tradicional.
- Determinación de los parámetros de perfil para hacer cálculo de tamaño de cristalita o tensiones.

### 2. *Profile Matching*

Se ajusta el perfil total; las posiciones de los picos se obtiene y se refinan a través de los parámetros de la celda, los parámetros de forma de perfil no son independiente sino se refinan como funciones de  $2\theta$ . Se requiere conocer los parámetros de la celda.

Usos:

- Análisis cuantitativo de fases
- Determinación precisa de los parámetros de la celda
- Extraer los módulos de los factores de estructura (intensidades) si se tiene intenciones de determinar la estructura.
- Determinación de los parámetros de perfil para hacer cálculos de tamaño de cristalita o tensiones.

### 3. *Método de Rietveld*

El método de Rietveld se basa en minimizar la suma en peso de la diferencia cuadrática entre las intensidades observadas y calculadas para cada paso a través del refinamiento por mínimos cuadrados.

$$R = \sum_i W_i (Y_{io} - Y_{ic})^2 \quad (5)$$

donde:  $Y_{io}$ ;  $Y_{ic}$  son las intensidades observadas y calculadas para el punto  $i$ ;  $W_i$  es el peso asociado a la intensidad para cada punto.

El refinamiento por el método de Rietveld requiere del conocimiento de la estructura del cristal de todas las fases de interés en la mezcla. Se ajusta el perfil total, las intensidades y las posiciones de los picos se obtienen de los parámetros de la celda y de parámetros estructurales. Los parámetros de forma de perfil se refinan como funciones de  $2\theta$ . Es necesario tener un modelo estructural de partida no muy alejado del real.

Usos:

- Refinamiento de estructuras cristalinas



- Análisis cuantitativo
- Determinación precisa de los parámetros de la celda
- Determinación de los parámetros de perfil para hacer cálculos de tamaño de cristalita o tensiones.

## Bases de Datos

### *Powder Diffraction File (PDF)*

Contiene los datos observados de difracción en polvo de 65907 sustancias (1998), entre ellos distancia interplanar (d), intensidades relativas (I/I<sub>0</sub>), índices de Miller para las reflexiones. No contiene coordenadas atómicas

### *Inorganic Crystal Structure Database*

Contiene las coordenadas de las estructuras inorgánicas determinadas

### *Cambridge Database*

Contiene las coordenadas de las estructuras inorgánicas determinadas

## Software

El sitio [www.ccp14.ac.uk](http://www.ccp14.ac.uk) contiene software de interés sobre todo para difracción en polvos, sus manuales y tutoriales, también contiene links a otros sitios web relacionados.

## Información Cristalográfica

### *IUCr Newsletter*

Información sobre diferentes congresos y actividades en general, con una publicación trimestral.

### *Comision on Powder Diffraction Newsletter*

Información sobre un tema de interés en difracción en polvos, con una publicación anual.

## Sitios WEB de interés para cristalógrafos

[www.iucr.org](http://www.iucr.org)

contiene las revistas las newsletters en formato electrónico, una lista de cristalógrafos y otras informaciones de interés.

[www.ccp14.ac.uk](http://www.ccp14.ac.uk)

Contiene software de interés sobre todo para difracción en polvos, sus manuales y tutoriales, también contiene links a otros sitios web relacionados.

## Bibliografía

Bergerhoff G.; I. D. Brown (1987) Inorganic Crystal Structure Database. In International Union of Crystallography, Chester, England, 77-95  
Commission on Powder Diffraction newsletter  
Cullity B. D. (1967) Elements of X-ray Diffraction, Ed. revolucionaria, Cuba  
IUCr Newsletter. International Union of Crystallography, [www.iucr.org](http://www.iucr.org)



Jenkins R.; D. K. Smith (1987) Powder Diffraction Files. In International Union of Crystallography, Chester, England, 158-177  
Klug H., L. Alexander (1974) X-ray diffraction procedures, 2da edición Wiley, New York  
Rietveld H. M. (1969) "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures" J. Appl. Cryst. 2, 65-71.  
Software de interés del sitio [www.ccp14.ac.uk](http://www.ccp14.ac.uk)





## EMPLEO DE MINERALES INDUSTRIALES EN LA PRODUCCIÓN DE NUEVOS MATERIALES.

**A. Nayda Hernández Martínez,<sup>(1)</sup> Carlos Navarrete Martínez<sup>(1)</sup>, Joelis Rodríguez<sup>(1)</sup>, Ileana Cabrera<sup>(1)</sup>.**

<sup>(1)</sup> Centro de Investigaciones para la Industria Minero Metalúrgica.  
Carretera Varona #12028 Km 1 ½, Capdevila, Boyeros, Ciudad de La Habana, Cuba  
Teléfonos: 442313/578072/578360, Fax: (557)57-8082 e-mail: [cipimm@ip.minbas.cu](mailto:cipimm@ip.minbas.cu)

### RESUMEN

En este trabajo se discute sobre las posibilidades de introducir en la industria los resultados de las investigaciones realizadas en el CIPIMM para la producción Nacional de Nuevos materiales cerámicos. (espínela  $MgAl_2O_4$  y cordierita  $2MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$  a partir de minerales industriales cubanos (caolín, magnesita, arenas, cuarzosas, salmueras residuales de las salinas).

Las investigaciones fueron realizadas a escala de laboratorio y de banco. A partir de los resultados se propuso el esquema tecnológico y se determinaron los principales indicadores de consumo, mediante los balances de materiales y energía en cada proceso.

Los productos obtenidos tienen características similares o superiores a los correspondientes productos comerciales.

Se corroboró la conveniencia y la necesidad de agregar valor a nuestros recursos minerales como una vía sostenible de desarrollo de la minería en Cuba y de la diversificación del mercado de esos recursos o de los productos obtenidos a partir de ellos.

### ABSTRACT

The possibilities to introduce in industry the research's results achieved by CIPIMM in order to produce national ceramic new materials ( $MgAl_2O_4$  Spinel)  $2MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$  cordierite) from Cuban industrial minerals such as kaolin, magnesite, silica sand and waste brine, are discussed in this paper.

Investigations were carried out at bank and laboratory scale. The technological scheme and main consumption indexes were proposed basing on the results of those tests power were carried out through materials and power balance on each process.

Products obtained have similar characteristics or even better ones than those of commercial products.

The convenience and the need to give added value to our mineral resources was proved, showing a sustainable way to develop mining in Cuba and diversifying those resources markets or the markets for the products obtained them.

### Introducción.

La industria minera cubana, se encuentra en estos momentos en un período crítico, ya que se ha deprimido debido a los bajos precios del cobre y el oro en el mercado mundial. Por esta razón cerraron las minas de cobre y cesaron las actividades productivas para la obtención de concentrado de cobre, así como fueron afectadas también las actividades de prospección y explotación de los depósitos de menas auríferas y su desarrollo tecnológico.

Otro aspecto que contribuyó a este estado de deterioro fue el bajo consumo de cromita refractaria a nivel mundial debido al mercado deprimido de los refractarios cromomagnesianos principalmente en la industria de producción de aceros y los de cemento, debido que estos refractarios causan serios problemas de medio ambiente al producir compuestos de cromo hexavalente extremadamente tóxicos. [4 -7,14]

Los materiales refractarios de cromomagnesita están siendo sustituido por los de espínela  $MgAl_2O_4$ .

Esta situación nacional ha traído como consecuencia la mayor importancia a nuestros recursos no metálicos y a la potencialidad del mercado de los minerales industriales con vistas a un



desarrollo sostenido de nuestra rama en la Unión Geominera y sus empresas productoras y de servicio.

Un aspecto importante en el desarrollo sostenido de esta rama de la industria es lograr satisfacer las necesidades de los clientes ofertándole con la calidad que los haga competitivo en el mercado, así como darle valor añadido a determinadas materias primas, desarrollando así menos materiales, es decir materiales producidos a partir de nuevos productos y/o nuevas tecnologías, que adquieren nuevas propiedades y como consecuencia pueden tener nuevos usos [2,8,9].

Siguiendo esta línea de desarrollo, en el CIPIMM se han realizado investigaciones, cuyos resultados posibilitan el empleo de minerales industriales nacionales tales como caolín, magnesita, arena cuarzosa, las salmueras residuales de las salinas en la síntesis de nuevos materiales, fundamentalmente de materiales con características cerámicas refractarias que tienen mercado en Cuba y en el mundo, que pueden sustituir a los refractarios cromo-magnesianos o reforzar a los refractarios de alto alúmina tales como la espínela  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  [7,10-13,16], la cordierita  $2 \text{MgO} \cdot 2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{SiO}_2$  que tiene importantes usos en la industria cerámica, la magnesita  $\text{MgO}$ , la alúmina  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y otros.

El objetivo de este trabajo es analizar los resultados obtenidos en las investigaciones de síntesis de nuevos materiales a partir de minerales industriales, con el enfoque de su implantación industrial y de desarrollo sostenible.

### **Síntesis de Nuevos Materiales a partir de Minerales Industriales Nacionales.**

Entre los procesos investigados de síntesis de materiales a partir de minerales industriales en el CIPIMM, resultaron de mayor interés debido a las características de los productos obtenidos, las posibilidades más inmediatas de introducción industrial y otros aspectos, los siguientes:

- Síntesis de espínela  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  mediante reacciones en solución.
- Síntesis de cordierita mediante reacciones sólido-sólido.

Otros procesos como la síntesis de espínela por fusión reductora de bauxita, la síntesis de cordierita por sol-gel, y la síntesis de materiales con contenidos de espínela o cordierita como pigmentos cerámicos fueron estudiados, requieren profundizar en determinados aspectos y sus resultados son también interesantes.

### **Síntesis de espínela $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ mediante reacciones en solución.**

#### **Materias primas precursoras.**

La síntesis de espínela mediante reacciones en solución se realizó empleando como materias primas precursores de aluminio una solución saturada de sulfato de aluminio ( $\approx 70 \text{ kg/m}^3 \text{ Al}_2\text{O}_3$ ) obtenida mediante la lixiviación ácida del caolín de Santa Elena de la Isla de la Juventud.

El proceso de lixiviación ácida del caolín fue desarrollado en el CIPIMM [12,15] y para nuestro propósito se empleó el mismo procedimiento descrito en [15]. La solución obtenida tiene la composición que se presenta en la tabla I.

Tabla I. Composición química de la solución saturada de sulfato de aluminio (g/l).

Componente	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{CaO}$	$\text{SiO}_2$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2$	$\text{H}_2\text{SO}_4$ libre
Composición g/l)	68.2	3.2	0.10	0.33	0.015	0.55	$3.8 \times 10^{-3}$	Trazas



También se emplea una suspensión de hidróxido de magnesio con 30 % de sólido y 62 % MgO como materia prima precursora de magnesio. El proceso de obtención de esta suspensión es mediante la precipitación del magnesio de las salmueras residuales de las salinas según el proceso descrito en [3,13].

### Proceso de síntesis.

A partir de la mezcla de los dos precursores se obtiene un producto con sólidos dispersos a pH=4-5 en el que se produce la absorción de la fase líquida formándose un gel que luego se seca hasta 10 % de humedad, se prensa y se somete a tratamiento térmico a 1100°C, con lo que se obtiene un producto con 85 % de espínela  $MgAl_2O_4$  y el resto de periclase MgO con un mínimo contenido de impurezas. Se determinó también el consumo de combustible mediante el balance de energía. En la figura 1 se presenta el diagrama de flujo y balance de materiales global del proceso de obtención de espínela y en la tabla II se presentan los principales insumos en el proceso de síntesis de espínela y los precios estimados.

Tabla II. Insumos en el proceso de síntesis por t de espínela y precio estimado.

Insumos	Cantidad /espínela	Precio estimado
- Solución saturada de sulfato de aluminio.	8.57 m <sup>3</sup>	\$ 160/t $Al_2O_3$
- Suspensión de hidróxido de magnesio (62% MgO, 30 % de soluble)	1.67 t	\$ 240/t Mg
Combustible (fuel Oil)	0.77 t	\$ 170/t

En el proceso se aprovechan los calores residuales de los gases que salen del horno. La energía de estos gases se propone emplearla en el secado del gel precursor y representa más del 90 % de la energía total necesaria.

### Características del producto de espínela $MgAl_2O_4$ obtenido.

Las principales características del producto de espínela obtenido se presentan en la tabla III. En tabla se presentan también las características de dos espínelas comerciales, una de ellas tomada como referencia para el análisis comparativo con los productos sintetizados.

### Producción nacional de espínela.

La demanda de espínela es de  $\approx 1000$  t por año en la planta de producción de refractarios ACINOX Refractarios para la producción de refractarios de espínela y el reforzamiento de los refractarios de alta alúmina.

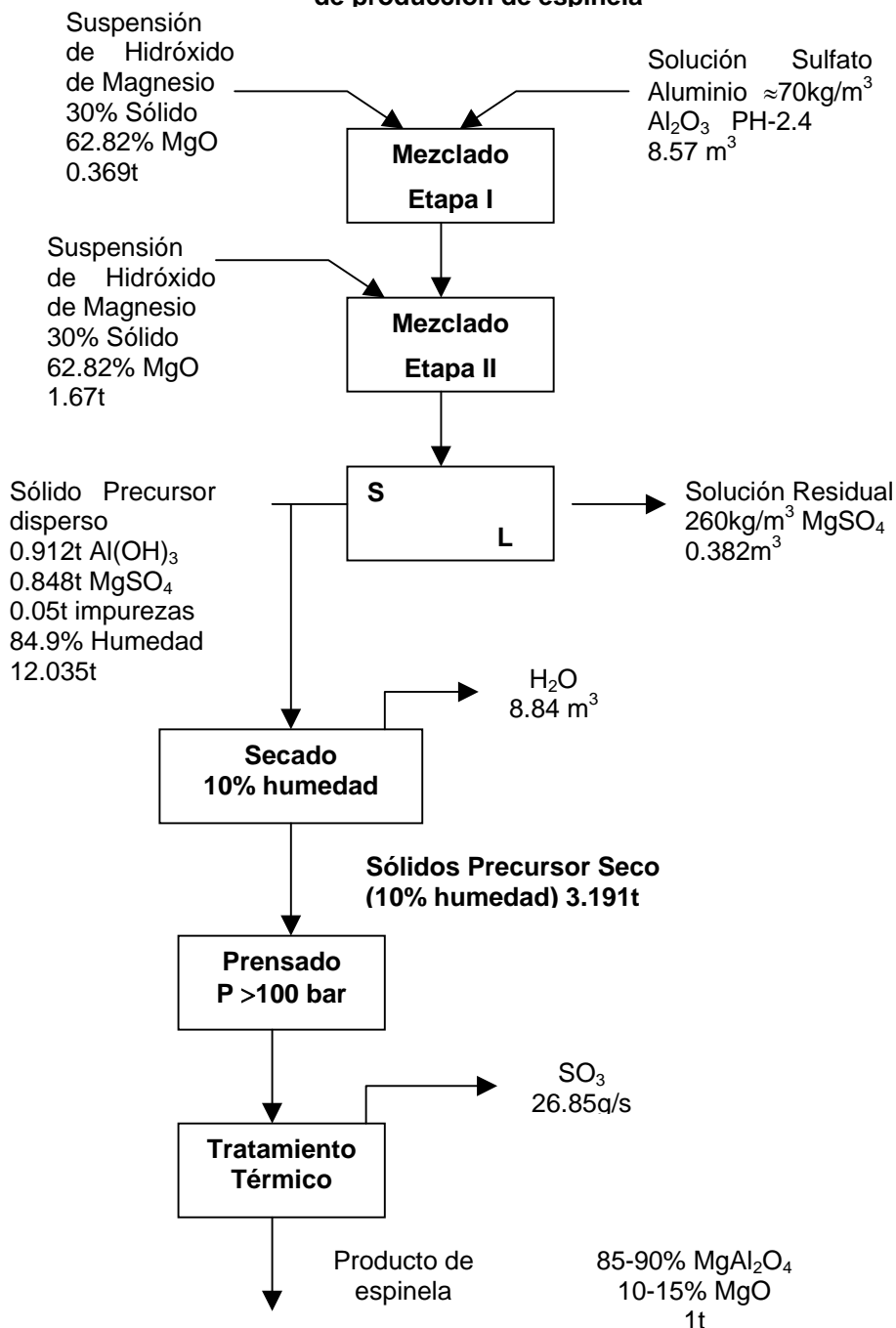
Para la producción nacional de espínela se espera producir el precursor de aluminio en la planta de Sagua, que es la de producción actual, y tiene capacidad instalada para asumir esta producción. La suspensión de hidróxido de magnesio en la salina de Bidos, que es la más cercana a Sagua y la más adecuada como productora de salmuera. Para ello se requiere llevar la planta actual a la capacidad de diseño mediante la instalación de una etapa de filtración.

El proceso de síntesis de espínela puede ser asumido tanto por Sagua (Unión Química) con transferencia con tecnología como por la Salina de Bidos (Unión Geominera). El equipo



principal es el horno para la sinterización que puede alternarse con la síntesis de otros materiales como la cordierita.

**Fig. 1 Diagrama de flujo y balance de materiales del proceso de producción de espinela**





## Síntesis de cordierita $2 \text{MgO} \cdot 2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{SiO}_2$

### Materias Primas.

La síntesis de cordierita se realiza con más eficiencia mediante reacciones sólido-sólido. Para ello se emplean materias primas naturales: magnesita del yacimiento Redención, caolín del yacimiento Santa Elena de la Isla de la Juventud y arena cuarzosa del yacimiento West Port de la Isla de la Juventud. En la tabla IV se presenta la composición química de las materias primas.

Tabla IV Composición Química (%) de las materias primas.

Materia prima	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	PPI
Magnesita	33.94	2.19	19.13	2.31	2.77	0.34	0.15	-	38.16
Caolín levigado	0.090	36.72	43.12	1.82	0.130	0.034	0.60	0.11	13.0
Arena	0.001	0.15	99.04	0.18	-	-	-	-	-

### Proceso de síntesis.

El proceso de síntesis consiste en el mezclado de las materias primas, prensado y sinterización. En la práctica mundial se emplean aditivos para lograr un proceso eficiente. Nuestro proceso no requiere del uso de aditivos, obteniéndose un producto de calidad superior a algunos productos comerciales con respecto al contenido de cordierita.

En la tabla V se presentan las principales características determinadas al producto de cordierita obtenida y se compara con una cordierita comercial. Se obtiene un producto con un contenido de cordierita >96%.

### Producción Nacional de cordierita.

En estos momentos, no hay conocimiento de demanda de cordierita en Cuba, pero si hay muchas posibilidades de mercado, fundamentalmente en la industria cerámica ya que materia prima se emplea como soporte de cuerpos cerámicos debido a su propiedad de elevada resistencia al choque térmico.

La planta para su producción, una vez definida la demanda puede instalarse con la de espínela para alternar el horno disminuyendo así los costos de inversión.

### Conclusión.

Se ha comprobado que es factible la producción nacional de nuevos materiales a partir de minerales industriales cubanos, agregándole valor a los mismos con la síntesis de espínela  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  a partir de caolín y salmuera residual y de cordierita  $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{SiO}_2$  a partir de caolín, magnesita y arena cuarzosa.

### Bibliografía

1. Bartha P. Y H. Schultes. 1993 Magnesio, una materia prima esencial de la naturaleza y de la técnica. Rfra Coloquio'93. Munich P 19-32.
2. Castellanos J, AN Hernández y A. Picallo 2001. La importacia del valor añadido a los productos obtenidos de los minerales industriales. Taller TECNOMAT'2001.



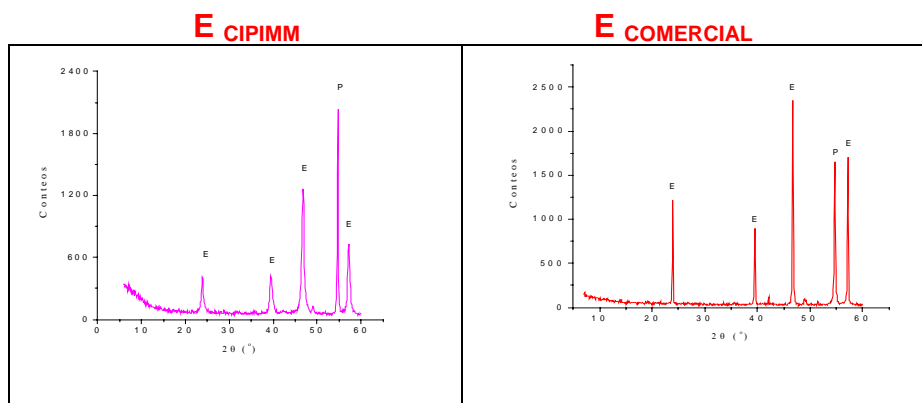
3. Couso J. Y otros 2000. IT – 103 Análisis de las alternativas tecnológicas para la producción nacional de precursores de magnesio. CIPIMM, la Habana.
4. Fuenmayor E. 1995. Ladrillos refractarios de magnesita espinela en comparación con los de magnesita cromo para la industria del Cemento. Cerámica Carrabobo.
5. Housa Che., 1999. The heat is on. Industrial Minerals, July 1999, p 23-35.
6. Información No. 104 ELFUSA. Sao Paulo, Brasil. 1995.
7. Hernández A. Nayda y colaboradores 2002. Informe final del Proyecto Obtención de espinelas, cordieritas y sus precursores a partir de fuentes nacionales. CIPIMM
8. Hernández A.N., 2001. Minerales sintéticos para la Industria. Memorias del Taller Tecnomat 2001 de la convención Metanica 2001 de la convención METANICA 2001.. ISSN: 16076281. 2da salida edición.
9. Hernández A. N., C Navarrete, P. Pacheco, y otros 2000. Precursores de silicio.
10. Hernández A. N., C Navarrete, y otros 2001 I- 362 Tecnología para la Obtención de precursores de silicio. CIPIMM, La Habana.
11. Hernández A. N., C Navarrete, y otros 2001. Tecnología para la Obtención de Espinelas de diferentes tipos. CIPIMM, La Habana.
12. Hernández A.N. y M. Hidalgo. 1996. Estudio de la obtención de sulfato de aluminio a partir del caolín del yacimiento Santa Elena CIPIMM, La Habana.
13. Hernández A.N, Bobes L. 2000 I-360 Definición de la fuente y tecnología adecuada para la obtención de precursores de magnesio. CIPIMM, La Habana.
14. Klischat H.J. 1993. Sobre el desarrollo de los ladrillos de magnesia- espinela con características diferenciadas para las zonas de sinterización y transición en hornos giratorios de cemento. Refra Coloquio'93. Munich pp 34-50.
15. Navarrete C. M, A. Nayda Hernández y otros. 1998 II-9. Tecnología para la producción de sulfato de aluminio a partir de materias primas caoliníticas cubanas. CIPIMM, La Habana.
16. Navarrete C.M., Pilar Pacheco y otros 2002. Desarrollo de procedimientos para la síntesis de cordieritas a partir de materias primas nacionales. CIPIMM, La Habana.



**Tabla III Características de la espinela sintetizada en el CIPIMM y una comercial ( suministrada por ACINOX Refractarios).**

Contenido (%)	Espinela obtenida en el CIPIMM	Espinela suministrada por ACINOX Refractarios
	E CIPIMM	E COMERCIAL
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	59.93	50.08
MgO	38.67	50.04
CaO	0.13	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.17	
SiO <sub>2</sub>	0.43	
Na <sub>2</sub> O	< 0.025	
Fase mayoritaria (DRX)	85% espinela	93% Espinela
Fase minoritaria (DRX)	Periclasa	Periclasa
Densidad real	3.50 g/cm <sup>3</sup>	3.56 g/cm <sup>3</sup>
Color	Blanco	Blanco crema

### Análisis por difracción de rayos X (DRX)

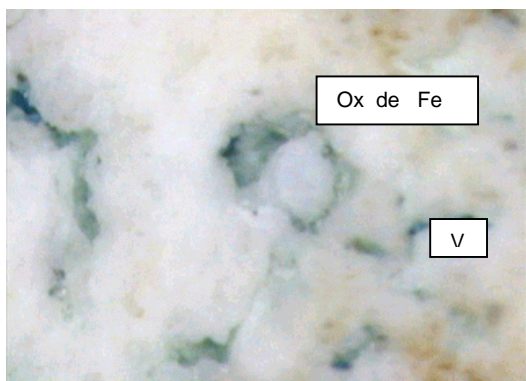


### Análisis por microscopía óptica ( secciones pulidas )

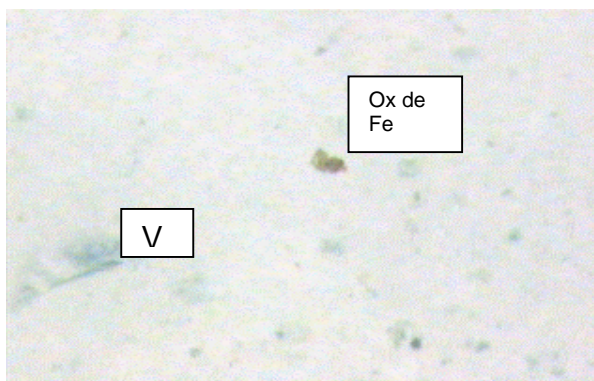
E CIPIMM

E COMERCIAL





**SPE<sub>CIPIMM</sub> presentando un agregado microgranular de color blanco con pequeñas venillas y oquedades con fina diseminación de óxidos de Fe. Nícoles // 200<sup>x</sup>**



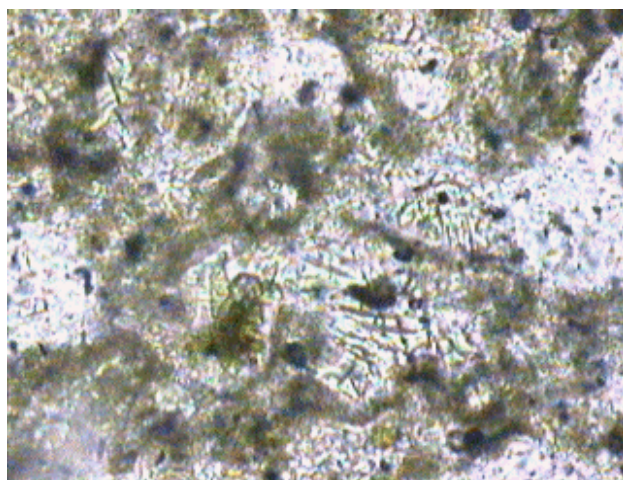
**SP E<sub>50-50</sub> presentando una textura microgranular de color blanco con impurezas de Óxidos de Fe y finas venillas ( V ) . Nícoles // 200<sup>x</sup>**



**Tabla V. Características de la cordierita sintetizada en el CIPIIMM y una comercial**

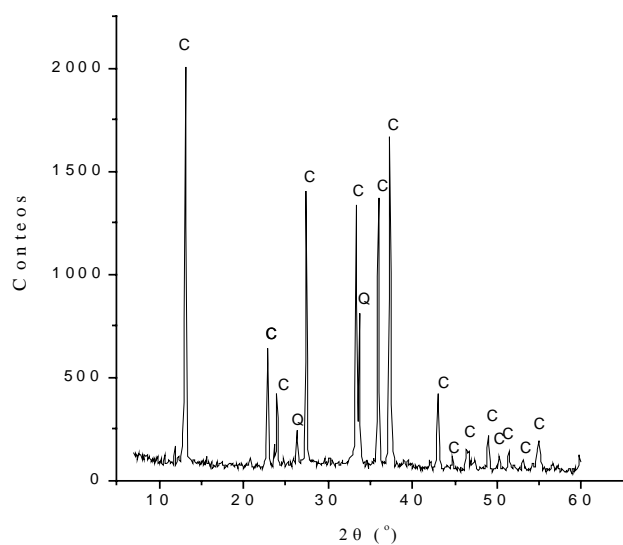
Composición de fases (%)	Cordierita CIPIIMM	Cordierita Comercial
<b>Cordierita</b>	96.0	85.0
<b>Cuarzo</b>	4.0	5.0
<b>Otros Minerales</b>	-	10

### Microscopía óptica



**Cordierita con materias primas naturales cubanas en agregados cristalinos pardo verdosos con cristales pseudo hexagonales y textura acicular.**

### Análisis por difracción de Rayos X





## **EL DIAGNÓSTICO TECNOLÓGICO COMO HERRAMIENTA DEL SISTEMA DE GESTIÓN DE LA CALIDAD.**

**Anolan Díaz Fernández, Carlos Navarrete, Miguel Anaya Alfonso, Mirtha López Vargas, Marcela Figueredo Frías, Luis Alvarez Toledo, Guillermo Cilano.**

Centro de Investigaciones para la Industria Minero Metalúrgica, Carretera de Varona Km 1 ½ No. 12028, Boyeros, Ciudad Habana, Cuba. [cipimm@ip.minbas.cu](mailto:cipimm@ip.minbas.cu)

### **RESUMEN.**

La necesidad de conocer la situación de las Empresas de la Unión Geominera con vistas a trazar estrategias de desarrollo, mejorar parámetros tecnológicos, elevar el volumen de producción y el nivel de la calidad de sus respectivas producciones en un breve plazo de tiempo, conllevó a la Unión Geominera a realizar a través del CIPIMM diagnósticos tecnológicos.

El diagnóstico es una fotografía de la situación de la Empresa y de la dinámica de su posible desarrollo que enfocada hacia la tecnología, refleja las fortalezas, debilidades, oportunidades y amenazas que presenta la organización empresarial.

Los diagnósticos tecnológicos realizados resultaron ampliamente reveladores de la situación real existente en cada empresa en cuanto a la tecnología propiamente dicha, equipamiento instalado y estado técnico de los mismos, operación, documentación apropiada, su implementación y la capacitación del personal, aspectos necesarios para la garantía de la producción. Su implantación se materializó a través de planes de acciones con las posibles soluciones a acometer.

El seguimiento de los informes de Diagnósticos tecnológicos y sus planes de acciones generó una intensa actividad técnica en las Empresas y actualmente constituye una metodología, una nueva herramienta con la que se cuenta para mejorar la tecnología decidiendo los destinos actuales y futuros de producciones de interés nacional y de posible exportación de la Unión Geominera.

Se presentan los resultados de la aplicación del diagnóstico tecnológico con enfoque de proceso a una planta de lixiviación en pila, la propuesta de plan de acciones, el seguimiento que garantiza el avance de su ejecución y el análisis de los resultados y las acciones acometidas por las esferas de dirección.

### **TECHNOLOGICAL DYAGNOSIS: A TOOL OF THE QUALITY MANAGEMENT SYSTEM.**

### **SUMMARY**

The need to know the situation of the enterprises of the geology and mining union to take strategies for development, improve the technological parameters, increase the volumen of production and the quality level of their respective productions in a short time, led the geology and mining union to carry out technological dyagnosis through cipimm.

A dyagnosis is a photograph of the situation of the enterprise and of its possible dynamic of its development that focused to technology, reflects strength, weaknesses, opportunities and threatens the enterprise organization presents.

The technological dyagnosis carried out resulted widely revealing of the real situation existing in each enterprise regarding technology as such, equipment installed and their technical situation, operation, adequate documentation and its implementation and staff training, aspects which are very necessary to warrantee production. Its implementation was carried out through action plans containing the possible solutions to accomplish.

Following the technological dyagnosis reports and their action plans in the Union, an intense technical activity began in the enterprises and now a days, it constitutes a methodology, a new tool to improve



technology deciding present and future destinies of those productions that are of national interest and those that can be possibly exported by the union.

This paper presents the results of the application of the technological diagnosis focused to the process of a heap leaching plant, the proposal of an action plan that must be followed to warrant its advance and the analysis of the results and the actions taken by.

## 1.0 Introducción

Es política actual de la Unión Geominera que sus Empresas, Unidades Básicas y centros logren la eficiencia en el desempeño de la producción o la prestación de servicios y para ello encomendó al CIPIMM en su condición de institución rectora del desarrollo tecnológico la ejecución de diagnósticos tecnológicos.

El diagnóstico tecnológico cumple con los principios establecidos para los sistemas de gestión de la calidad según las Normas ISO 9000 : 2000 [ 2,3] .

Los diagnósticos tecnológicos cumplen con el enfoque al cliente. Como se conoce el CIPIMM lleva el peso de la parte tecnológica y de la calidad de la Unión, por lo que conoce y comprende las necesidades actuales y futuras de la misma, relativas a la ejecución de las auditorías técnicas, diagnósticos tecnológicos en las Empresas y sus unidades, evaluación de nuevas tecnologías y explotaciones mineras encaminadas a mejorar la rentabilidad, crear valores e incrementar la estabilidad de sus producciones satisfaciendo las necesidades concretas de la Unión y tratando de superar sus expectativas.

El diagnóstico tecnológico se gestiona con enfoque basado en procesos en el que han sido bien definidos y controlados, sus entradas, actividades, acciones, necesidad de recursos y elementos de salida.

Esta herramienta de mejora también opera con un enfoque de sistema en el que se concatenan la Unión-el CIPIMM- las Empresas- las unidades, en el que se ejecutan acciones interrelacionadas que contribuyen a mejorar la eficacia y eficiencia de dichas organizaciones.

Dado que el diagnóstico tecnológico recoge, analiza y procesa datos, las decisiones que se toman al elaborar los planes de acción se basan en hechos, por lo que resultan eficaces.

## 2.0 Resultados, Discusión de los Resultados.

El Diagnóstico tecnológico es una fotografía de la situación actual de la empresa y de la dinámica de su posible desarrollo, por lo que refleja los problemas, insuficiencias, virtudes, debilidades, fortalezas y amenazas que presenta la organización empresarial desde el punto de vista tecnológico.

La tecnología por su parte aborda los aspectos fundamentales que garantizan el desempeño de una empresa [ 1 ]:

Control de proceso:

- ♦ Personal: Capacitación del personal, requisitos establecidos por puesto de trabajo, cumplimiento de los requisitos del personal, criterio de aceptación.



- ♦ Documentación necesaria: Elaboración de la documentación necesaria para el desarrollo de la actividad, implantación y registro de los mismos.
- ♦ Instrumentos de medición y control: Garantiza contar con mediciones confiables que permitan realizar los balances de masa y energía, operar establemente, realizar inspecciones y ensayos, calibrados y certificados.
- ♦ Equipamiento instalado: su existencia y estado técnico, normas de mantenimiento.

Supervisión : Ejecución de tareas de comprobación, comparación y análisis materializados en:

- ♦ Realización de inspecciones y diagnósticos tecnológicos.
- ♦ Existencia de reglamento y verificación de su implantación y cumplimiento
- ♦ Análisis de indicadores de eficiencia, resultados de otros períodos etc.

Atención de actividades no rutinarias de las Empresas según situaciones específicas.

- ♦ Pre-arrancadas, averías, malas operaciones, decisiones de carácter extraordinario.

Análisis y solución de problemas del proceso

Introducción de mejoras.

El diagnóstico tecnológico al igual que un sinnúmero de actividades relacionadas con la calidad y la tecnología cumple con el ciclo Deming, PHVA , planificar, hacer, verificar y actuar [ 2,3 ].

La planificación, comienza desde el instante en que la Unión toma la decisión de realizar el Diagnóstico tecnológico a sus empresas. Para ello, hace la solicitud al centro, que elabora el proyecto correspondiente donde se establecen los objetivos y procesos necesarios para conseguir resultados de acuerdo con los requisitos y las políticas de la Unión Geominera.

La planificación comprende:

la selección del personal idóneo para formar parte del equipo auditor, la creación del equipo propiamente dicha, la capacitación del personal en actividades de supervisión, auditoría y revisiones por la dirección, la documentación relacionada con la planta que permita tener conocimiento previo de la tecnología, producción y actividades diversas que realiza la misma y que serán objeto de control a través del diagnóstico necesario para ejecutar las auditorías, El HACER se traduce en la ejecución propiamente dicha de la auditoría tecnológica.

Para la ejecución del diagnóstico se preparan documentos guías o listas de chequeo que orientan las actividades que ha de desarrollar el personal del equipo auditor.

Esta actividad se desarrolla en visitas a las empresas. Se comienza con una reunión inicial con la máxima dirección de la Empresa auditada para conocer su desempeño durante el año en curso, el suministro estable de la materia prima que garantiza la permanencia de la producción, los principales problemas que confronta, su proyección en el mercado, en su entorno, la rentabilidad de la misma entre otros.

A continuación se realiza el recorrido por las instalaciones, se realizan entrevistas al personal técnico y de operaciones, se buscan las evidencias objetivas del cumplimiento de los procedimientos elaborados para el control del proceso, de la verificación de los instrumentos de medición entre otros; se consulta la documentación existente en la planta.

Se adjunta a la presente una guía elaborada para la ejecución del diagnóstico tecnológico de una planta de la Unión Geominera.



Finalmente el equipo auditor se reúne y discute los hallazgos de la visita procediendo a elaborar el Plan de acciones. En este plan se recogen las propuestas de acciones que eliminen, disminuyan o resuelvan las no conformidades detectadas durante la auditoría tecnológica las que se acuerdan en principio con la Empresa objeto de control así como el término para su cumplimiento. Las acciones cumplirán las características de estar bien definidas ( que hace, quien ejecuta) y de ser medibles.

Los resultados del diagnóstico se presentan ante el Consejo de Desarrollo de la Unión Geominera en el que participa la Empresa auditada donde se discute y aprueba el Plan de acciones consistente en un grupo de acciones correctivas y/o preventivas que deberá realizar el auditado para eliminar sus no conformidades en un plazo determinado.

El diagnóstico también permite conocer en la práctica las necesidades que presentan las Empresas de realizar transformaciones en la industria mediante la asimilación de tecnologías nuevas, el uso de equipos más eficientes, la modificación del esquema tecnológico y la creación de nuevos productos, facilitando su evaluación posterior con más sólidos elementos.

**Verificar**, conlleva dar seguimiento al cumplimiento de las acciones correctivas aprobadas y contenidas en el Plan de acciones e informar sobre los resultados.

El seguimiento del Plan de acciones da continuación y sentido a las tareas encaminadas a mejorar la efectividad técnica dentro de la Unión por la aplicación de la ciencia y la técnica en la producción, elevar la Eficiencia de la planta y la eficacia del sistema de la calidad implantado.

**ACTUAR:** El análisis de los resultados del cumplimiento del Plan de acción por lo general se concreta en la toma de acciones para mejorar continuamente el desempeño de la Empresa, lo que se traduce en mejoras dentro de la institución, del proceso, del producto o del sistema de la calidad implantado.

A continuación se muestra la aplicación del diagnóstico tecnológico a una planta hipotética de lixiviación en lote de la Unión.

### Informe Diagnóstico Tecnológico Empresa E

Día, mes, año.

Participantes por la Empresa:

Nombre y apellidos, Director

Nombre y apellidos, Tecnólogos

Nombre y apellidos, Director de Producción

Nombre y apellidos, Jefes/Tecnólogos de Ptas

Nombre y apellidos, Especialistas ( Geología, Medio Ambiente, Calidad y otros).

Participación por el CIPIMM:

Nombre y apellidos de miembros del equipo Auditor

Nombre y apellidos del jefe del equipo Auditor.

Breve descripción de la Empresa, capacidad, yacimiento en explotación, niveles de producción actual y diseño, objeto social, en general una panorámica de su desempeño.





### **Situación Actual.**

- ♦ Existe un deficiente servicio minero a la Empresa lo cual de mantenerse puede generar una situación mas crítica que la actual que afecta la extracción y entrega de mineral, la remoción de mineral agotado, el movimiento de estéril y con ello la producción estable de la planta.
- ♦ En la visita a la mina observamos manifestaciones discretas de minerales perjudiciales los cuales se depositan en la escombrera N independientemente del contenido del elemento de interés. Esta situación contempla tres aspectos que hay que seguir:
  - El depósito de minerales determinados en dicha escombrera agudiza los problemas de drenaje dañino.
  - Desconocimiento de la especialista de medio ambiente sobre la decisión del depósito de este mineral en la escombrera,
  - Se desecha mineral sin conocimiento de la posibilidad de recuperación del elemento de interés presente en estos minerales por tecnología conocida.
- ♦ Se analizó el agotamiento de las reservas del yacimiento. La continuidad de la operación de la planta está basada en la explotación de lo que resta de otras zonas del yacimiento para un tiempo determinado.
- ♦ El control del peso de mineral de entrada a la planta es insuficiente.
- ♦ Los valores de determinados parámetros se encuentran alejados de los establecidos en operación normal.
- ♦ Existe mineral acumulado por derrame debajo de las bandas transportadoras.
- ♦ Se observa la formación de caminos preferenciales, alta tasa de irrigación y zonas secas en el lote.
- ♦ Por falta de recursos se opera la planta fuera de los parámetros establecidos en los procedimientos vigentes
- ♦ La toma de muestra de determinado producto para análisis químico no se realiza correctamente.
- ♦ El cuarto de los cinco procesos de la planta actualmente se controla por el peso y contenido de elemento de interés en los residuos finales.  
Producto de este control, los residuos no se pesan ni se analizan individualmente. La falta de muestreo y análisis de los mismos no permite discriminar por contenido aquellos que no requieren ser reelaborados, disminuyendo la cantidad de material a procesar y por ende los costos de producción.
- ♦ Los parámetros de control, tolerancias, frecuencia, periodicidad de muestreo y otras informaciones reflejados en el Diagrama de Control Analítico presentan errores .
- ♦ El deslizamiento de las colas depositadas en la colera ha obstruido el canal de evacuación de las aguas de drenaje.
- ♦ Se trabaja en la caracterización de residuales de la planta y la evaluación del impacto ambiental.
- ♦ El reglamento de la Empresa no está divulgado suficientemente.
- ♦ Las copias de los procedimientos existentes en planta no son oficiales (falta cuño, control).
- ♦ En general todo el personal de la Empresa, dirigentes y técnicos mostraron creatividad y suficiencia en el desempeño de sus funciones.

### **Problemas relacionados con la rentabilidad.**

- ♦ Deficiente servicio Minero a la Empresa. La interrupción del ciclo de movimiento de mineral estéril-mineral fresco-mineral agotado afecta negativamente la producción estable de la planta.





- ♦ Desecho de mineral determinado por desconocimiento de su respuesta a la lixiviación.  
La extracción de mineral en zonas más profundas trae consigo el incremento de la presencia cada vez más creciente de ciertos minerales y por ende de mineral que no entra al proceso. Estudiar su respuesta a la lixiviación con anticipación garantiza el aprovechamiento de todo el mineral del yacimiento.
- ♦ Conformación de pellets sin cemento.  
La ausencia de cemento en la conformación de los pellets conlleva operar con pH específicos, valores para los cuales la literatura reporta pérdidas del orden del 20 al 30 % de reactivos.
- ♦ Operación con tamaño de partículas mayores y concentración baja de reactivo.  
La operación en estas condiciones y con pH menores prolonga el período de lixiviación incrementando los costos de producción.
- ♦ Procesamiento del total de los residuos finales de l proceso.  
La posible reducción del volumen de residuos a procesar disminuye el consumo de reactivos, combustible, tiempo de trabajo y por ende costos de operación.

### **Plan de acciones Empresa E**

- ♦ Elaborar un plan de acción conjunto Unión - Empresa Servicios –Empresa E encaminado a viabilizar la situación financiera existente que permita la estabilización de la producción de la Empresa y una operación eficiente de Servicios Mineros.
- ♦ Estudiar la lixiviación de determinados minerales del yacimiento y posibles mezclas, definiendo la factibilidad de su procesamiento tecnológico.
- ♦ De no ser económicamente factible su procesamiento, los especialistas de las diferentes áreas deberán definir el destino del mismo previendo su incidencia negativa en el impacto ambiental.
- ♦ Concluir los trabajos que garanticen el pesaje de mineral de entrada a la planta en la banda transportadora.
- ♦ Comparar los resultados del pesaje con las mediciones topográficas y el control estricto de los camiones depositados en la tolva.
- ♦ Resolver los problemas financieros y restablecer los parámetros de operación normal de la fábrica.
- ♦ La operación en condiciones difíciles exige del incremento de los niveles de supervisión de la operación de lixiviación en los lotes.
- ♦ Realizar el pesaje individual de los residuos y establecer la toma y conformación de una muestra compuesta por turno.
- ♦ Control de la calidad debe establecer controles sistemáticos en la planta para comprobar la implantación de los procedimientos elaborados y en uso y realizar las auditorías correspondientes.  
( Existencia de registros y otros).
- ♦ Revisión de la información contenida en el diagrama de control analítico.
- ♦ Preparar la matriz de distribución y entregar a las áreas los procedimientos del Reglamento debidamente oficializados. Elaborar índice específico de la documentación y el historial correspondiente.
- ♦ Revisar procedimientos de interrelación entre especialistas de diferentes áreas.
- ♦ Proyectar el acondicionamiento y reforestación de la colera N así como la limpieza del canal de evacuación.



### 3.0 Conclusiones

En el transcurso de un año el CIPIMM ha realizado aproximadamente 25 diagnósticos tecnológicos y su seguimiento a las Empresas y Unidades de la Unión Geominera que recogieron no conformidades y problemas diversos que generaron Planes de medidas correctivas con más de 270 acciones a ejecutar por los actores que intervienen en este proceso, que identificaron las posibles soluciones, 53 de ellas que requirieron recursos financieros para acometer inversiones .

El diagnóstico tecnológico constituye un proyecto de avance significativo que conduce a la revisión y mejora de los procesos existentes y se consolida como una herramienta encaminada a lograr la mejora continua para incrementar el desempeño de nuestra industria.

### 4.0 Bibliografía

1. Manual de la Organización y Dirección Técnica de la producción del MINBAS.
2. ISO 9001:2000 Sistemas de gestión de la calidad. Requisitos.
3. ISO 9004:2000. Sistemas de gestión de la calidad. Directrices para la mejora del desempeño-



## Anexo. Guía para la ejecución del Diagnóstico Tecnológico.

<b>ASPECTOS GENERALES DE LA PLANTA</b>	
Planta	
Objeto social	
<b>PRODUCCIÓN</b>	
Volumen de producción Actual	
Volumen de producción diseño	
Planta en operación/parada	
<b>MINERAL</b>	
Vol de mineral a proceso, calidad Yacimiento en explotación	
Estado actual de las reservas	
Estabilidad del suministro de mineral	
Equipamiento Minero, existencia, estado técnico	
Transporte, existencia, estado técnico	
Vías de acceso, existencia, estado	
<b>TECNOLOGÍA</b>	
Flujo tecnológico actual	
Modificaciones actuales respecto a diseño, causas principales	
Existe y se aplica el Reglamento para la Org y Direc de la produc.	
Capacitación del personal	
<b>EQUIPOS</b>	
Equipamiento instalado y Estado técnico actual	
<b>CALIDAD</b>	
Cond laboratorio, instalac, equip	
Cantidad de lotes producto final producidos, cantidad de lotes rechazados.	
Incumplimiento especificaciones, Análisis de las posibles causas.	
<b>MEDIO AMBIENTE</b>	
Que afectación producen los residuales de la pta al medio ambiente.	
Están caracterizados los residuales, carga, contaminantes, tiene Licencia ambiental	
Evaluación de soluciones	



<b>PROBLEMAS FUNDAMENTALES ACTUALES DE PRODUCCIÓN</b>
---

<b>PERSPECTIVAS</b> ( Mercado, Contratos)
---

<b>Trabajos que se pueden acometer de conjunto con el CIPIMM mediante contratos y servicios técnicos. ( tecnología, calidad, medio ambiente)</b>
--

<b>RECOMENDACIONES</b>	
------------------------	--

Relación de recomendaciones que requieren financiamiento-inversiones , externo a la planta.	
---	--

Relación de recomendaciones que requieren financiamiento-inversiones , pero que pueden ser asumidas por la planta.	
--	--



## DIAGNOSTICO DE CALIDAD PARA LOS SERVICIOS MINEROS

**Inq. Santiago E. Duquesne Oña**

***Empresa GEOMINERA de Pinar del Río, Carretera Santa Lucía Km 1½, Santa Lucía, Pinar del Río, CP 22400, Cuba***

### RESUMEN

El objetivo del presente trabajo es desarrollar una metodología para la realización del Diagnóstico de Calidad para un Servicio Minero, que permita conocer constantemente los niveles de calidad del servicio prestado y los aspectos relacionados con la estructura y funcionamiento organizacional; y de los recursos con que se cuenta, con la finalidad de formarse una impresión preliminar de la entidad en que se trabaja; cuyos resultados expresan la necesidad de los cambios, la prevención y la corrección de las características de calidad en cada uno de los contactos del cliente, los riesgos; la situación actual y los principales problemas que afectan e identifican los elementos favorables.

La metodología muestra de manera integral, como esta fuente de información detecta los obstáculos al logro efectivo de la satisfacción del cliente en la organización y estudia las condiciones existentes para la implantación, mantenimiento y mejoramiento del Plan de Calidad, bajo el principio de la gestión de procesos, enunciado por las normas ISO 9000 del 2000; que permiten implementar el cambio empresarial y dónde el protagonista principal de las barreras al cambio es el hombre.

Este trabajo tiene esencialmente un efecto técnico-organizativo y metodológico, que ayuda a racionalizar los trabajos de evaluación y control; y a mejorar continuamente el desempeño de la entidad, asegurando la implicación coherente de su Dirección, por un valor anual de \$ 5 800.00; de ellos \$ 2 000.00 en USD. Por sus características generales, puede ser generalizado y aplicado a cualquier otro tipo de servicio o actividad de la rama geólogo minera.

### ABSTRACT

This work presents the methodology for execution of Quality Diagnostic in the mining services, allow you to know constantly the quality level of lended services and related topics with the structure and organizational function just as the recourses computation with the finality have preliminary impression of the works enterprise, which results express these changes, the prevention and the correction of quality characteristic in the every one customer contacts.

The application of the methodology has demonstrated that this is a suitable tool for the study of the real conditions for implantation, maintenance and improvement of quality plan, under principle of ISO 9000:2000 standard, also certification enterprise in ISO 9000.

For general characteristics can be generalizated and applicated to any other services or activity of the branch geologycal miner.

### Introducción y objetivos

La necesidad de que las Empresas y organizaciones en todo el mundo mejoren su calidad y productividad como una condición necesaria para poder competir y sobrevivir los mercados globalizados, ha llevado a que las Empresas ejecuten acciones tendentes a atacar las causas de sus diversos problemas y deficiencias.

La reducción de los costos y las disciplinas operativas puestas en práctica para acomodar los más bajos precios de los Servicios Mineros de alta calidad, con índices óptimos de



productividad; eficiencia económica y competitividad son medidas que tienen un efecto beneficioso en el período de descenso de los precios del mercado de los metales preciosos (oro, plata, platino, etc.); y los minerales polimetálicos respectivamente, cuya crisis repercute negativamente en las cotizaciones internacionales; como lo demuestra la supremacía que en el presente tienen los servicios japoneses, norteamericanos y europeos.

Nuestro país no está exento de esta problemática; por lo que se le ha concedido una creciente trascendencia a la calidad del servicio, como tópico institucional y social; ya que el mismo constituye en la actualidad una parte fundamental de todo lo que como nación producimos, consumimos, exportamos y vendemos en frontera; y lo sorprendente sería que no estuviésemos preocupados por su calidad; de este modo (Lage, C.; 2000) Vicepresidente del Consejo de Estado, ha hecho las siguientes afirmaciones: « lo que no es eficiente, no es socialista, y lo que no tenga calidad no debe ser producido » ... « lo que no se pueda mantener; lo que no se pueda sostener, no debemos hacerlo, lo que hagamos tiene que ser con calidad, sino no se puede hacer; lo que se haga tiene que ajustarse a la disponibilidad de recursos; si no los hay lo mejor es no hacerlo, si no son suficientes; hay que ajustarse a lo que alcance para que se haga bien. La Empresa tiene que estar en un proceso de inversión permanente; y cumplir, es cumplir con eficiencia, con calidad y en tiempo; y se cumple o no se cumple » ... « Hay que hacer las cosas bien, con calidad y mantenerlas o no hacerlas »

GEOMINERA de Pinar del Río es una Empresa; que no queda al margen de este proceso de cambios; constituye una de las principales organizaciones empresariales en ofertar Servicios Mineros; como consecuencia de la estrategia de desarrollo industrial de la provincia más occidental de la República de Cuba.

(Pearce y Robinson; 1988, referidos por Delgado, M. y Vilalta, J.; 1997) definen la “gestión estratégica de calidad” como: el conjunto de decisiones y de acciones resultantes en la formulación e implantación de las estrategias diseñadas para alcanzar los objetivos de una organización.

Los procesos de la gestión estratégica de la calidad están muy relacionados con los procesos de la gestión de calidad, cuya diferencia se enmarca en el alcance de cada uno de los procesos y en el instrumental que se utiliza en cada uno de los procesos y que los principales actores o responsables de los mismos, corresponden a la alta dirección, que lo hacen de manera coordinada e integrada.

La gestión estratégica de calidad no es una gestión que está aislada de la organización (abstracta) o que está separada de la gestión operativa, sino que es justamente el punto de partida de la gestión organizacional, que se retroalimenta constantemente y se perfecciona o se mejora de forma continua; de este modo se utiliza en primer lugar, para desarrollar el Análisis Estratégico, ejecutando el diagnóstico de la Empresa, a partir del problema de investigación tecnológico, estudiado y analizado (Duquesne, S.; 1998); así como los conceptos esenciales que habitan en la formulación problemática, con la finalidad de establecer su posesionamiento, frente a la estructura competitiva del sector minero; y finalmente la planificación estratégica que permite formular y seleccionar las estrategias.

El Perfeccionamiento Empresarial que es el más trascendente proceso en curso de creación, de un nuevo sistema de gestión (Casanova, A.; 2000); constituye para la Empresa Geominera de Pinar del Río un modelo de gestión global que se fundamenta, según sus bases, en 16 subsistemas, que garantizan que su aplicación en la organización se estudie como un todo integral. Uno de esos subsistemas es el de Gestión de la Calidad; que incluye la adopción de



las normas ISO como sistema de gestión. El objetivo de este subsistema, tal como lo refieren las bases está enfocado hacia la calidad del producto y el servicio; el cual se corresponde con el objetivo de la ISO 9001:2000, que consiste en: el logro de la satisfacción del cliente.

Un principio del Perfeccionamiento (Bases del Decreto-Ley No. 187; 1998) es que a cada Unidad se le diseña su sistema como un traje a la medida, teniendo plena libertad en la aplicación de las medidas necesarias, para el logro de los objetivos estratégicos que nos proponemos; y alcanzar niveles máximos de competitividad, mediante la implantación de un Sistema de Gestión de Calidad.

(Tillery, K.; y Rutledge, A.; 1991) coinciden en que cada entidad es única en su composición e interpreta de diversa forma su entorno, con lo que poseerá algunas características peculiares.

El diagnóstico estratégico que se hizo, para el Perfeccionamiento fue concebido como un examen analítico de la trayectoria pasada y de la situación actual de la Empresa, además de sus potencialidades perspectivas, respecto al cumplimiento de sus misión, de sus objetivos y actividades; del estado de sus recursos, de la caracterización de su cultura y de su funcionamiento técnico y organizativo; sin dejar de tener en cuenta la valoración de la situación de las tecnologías existentes de los servicios y procesos esenciales.

(Gómez, J. R.; 1998) afirma “que el cambio en las organizaciones es una preocupación constante de la Ciencia de la Gestión Empresarial; pudiéndose reunir en dos tendencias principales: la que defiende la necesidad de los cambios constantes y aquella que plantea la posibilidad de estructurar una política de cambios paulatinos enmarcados en una política de mejoramiento e innovación”.

Es en esta última tendencia en la que se enmarca el análisis del trabajo presentado, por lo que se señala que: al establecer la razón de cambio adecuada a los elementos internos de la Unidad Empresarial, esta pueda mantener e incrementar su influencia en el entorno, y al mismo tiempo pasar por todos los estados de equilibrio; y dar la respuesta imprescindible para cumplir su misión.

El presente trabajo tiene por objetivos: desarrollar una metodología para la realización del diagnóstico de la calidad de manera integral, en el periodo de los últimos tres años de operaciones de la Empresa y de la Unidad Empresarial de Base de Servicios Mineros, que permita detectar los obstáculos al logro efectivo de la satisfacción del cliente; y que implica conocer determinados aspectos de la estructura, del funcionamiento de la organización, y de los recursos con que se cuenta; con la finalidad de formarse una impresión preliminar de la entidad en que se trabaja; que con su ejecución, se obtienen los resultados que expresan la necesidad del trabajo, la situación actual y los principales problemas que afectan e identifican los elementos favorables; así como las barreras que posibilitan o no la aplicación del modelo de Sistema de Gestión de la Calidad en los Servicios Mineros.

Constituyen también objetivos, los siguientes:

- ✓ Ayudar a diseñar el proceso de autoevaluación, aumentando la eficacia e intensificando la implicación de todas las personas de la entidad.
- ✓ Discutir los resultados de la autoevaluación en los Planes de Mejora y desarrollar habilidades para la confección de planes más eficaces.





## Materiales y métodos

En este trabajo se desarrolla una metodología para la realización del diagnóstico en los Servicios Mineros, teniendo como base las siguientes fases:

- ✓ FASE 1. Caracterización de la **Organización**.
- ✓ FASE 2. Análisis del estado de los **Recursos Humanos** para la calidad.
- ✓ FASE 3. Análisis de la eficacia de la **Gestión** de la calidad.
- ✓ FASE 4. Análisis de la **infraestructura y el ambiente** de trabajo.
- ✓ FASE 5. Análisis de la eficacia de la **Gestión Económica**.
- ✓ FASE 6. Detección de **insuficiencias que afectan al cliente** directamente.

El diagnóstico de calidad realizado mediante la autoevaluación por cuestionario requiere de los siguientes requisitos:

- ✓ Presentación y explicación del contenido de los cuestionarios.
- ✓ Selección y formación del equipo de autoevaluación.
- ✓ Evaluación de los procesos de autoevaluación individual y por consenso.
- ✓ Papel de la Alta Dirección en la ejecución del trabajo; mediante la decisión firme; la comunicación: ¿ por qué ? y ¿ para qué ?; y el nombramiento del equipo y su formación.
- ✓ Tomar muestras representativas; con una confiabilidad del 95 %; normalidad en la población; homogeneidad de varianza e independencia en las observaciones.

El diagnóstico de calidad utiliza las siguientes técnicas:

- ✓ Entrevistas y encuestas.
- ✓ Observaciones de los procesos.
- ✓ Revisión de registros y documentos.

Estas técnicas se complementan con las formas de trabajo en equipos siguientes:

- ✓ Comités de Calidad.
- ✓ Equipos de mejora.

Las herramientas de análisis más usadas en este diagnóstico son:

- ✓ Tormenta de ideas.
- ✓ Diagrama Causa-Efecto (Kauro Ishikawa).
- ✓ Diagrama de Pareto.
- ✓ Método de expertos (Delphy).
- ✓ Diagrama de Flujo.
- ✓ Benchmarking.
- ✓ SERVQUAL (Parasuraman)



## Aspectos a analizar y valorar en cada fase

### FASE 1. Caracterización de la Organización

#### Aspectos a valorar:

- ✓ Estructura Organizacional
- ✓ Estilo de Dirección
- ✓ Cultura Empresarial
- ✓ Análisis Estratégico
- ✓ Calidad del Servicio Minero
- ✓ Identidad Corporativa.

Dada las características actuales de la Empresa ésta se analizó, como un sistema abierto en constante interacción con el entorno dinámico y complejo, valorando sus potencialidades internas y las oportunidades; con la finalidad de lograr una adaptación y un ajuste, que al combinarlas con las condiciones externas y los recursos propios, se obtenga el mayor éxito posible en los resultados, aplicando los métodos más eficaces para implementar el cambio empresarial, que afecta las mentalidades de las personas y la naturaleza de las relaciones internas de la misma y dónde el protagonista principal de las barreras al cambio es el hombre.

La gestión estratégica de calidad no es una gestión que está aislada de la organización (abstracta) o que está separada de la gestión operativa, sino que es justamente el punto de partida de la gestión organizacional, que se retroalimenta constantemente y se perfecciona o se mejora de forma continua; de este modo se utilizó en primer lugar, para desarrollar el Análisis Estratégico, que incluye el escenario y los factores claves; ejecutando el diagnóstico de la Empresa, a partir del problema de investigación tecnológico, estudiado y analizado (Duquesne, S.; 1998); así como los conceptos esenciales que habitan en la formulación problemática, (Véase **Mapa Mental**) con la finalidad de establecer su posesionamiento, frente a la estructura competitiva del sector minero, usando el método de la matriz DAFO y finalmente, obtener el problema general estratégico y la solución estratégica que me permite desarrollar la planificación estratégica, para formular y seleccionar las estrategias.

### FASE 2. Análisis del estado de los Recursos Humanos para la calidad.

#### Aspectos a valorar:

- ✓ Compromiso de los trabajadores.
- ✓ Conocimiento de lo que hay que hacer.
- ✓ Aptitud y capacidad para tomar acciones correctoras.
- ✓ Motivación por el trabajo.
- ✓ Información sobre el trabajo.

Para hacer el análisis de los recursos humanos y determinar las barreras que impiden que la fuerza laboral trabaje activamente por la calidad del Servicio Minero, se aplicó **una encuesta** en la cual se puso de manifiesto la expresión de garantía de calidad en el puesto de trabajo con las siguientes indicaciones:



**1. Conocer lo que hay que hacer.**

- ✓ Tener habilidades de liderazgo y de gestión.
- ✓ Conocer, entender, y aceptar los resultados a lograr.
- ✓ Conocer como hacer el trabajo y por qué se hace.
- ✓ Disponer de los materiales, medios y la información necesaria.
- ✓ Estar adecuadamente entrenado para realizar el trabajo.
- ✓ Conocer las características de calidad del servicio.

**2. Ser capaz de detectar problemas de calidad.**

- ✓ Disponer de medios para conocer el resultado de la tarea.
- ✓ Estar capacitado para detectar resultados insatisfactorios.

**3. Ser capaz de tomar acciones correctivas.**

- ✓ Estar entrenado en la regulación del proceso.
- ✓ Estar autorizado a emprender acciones correctivas.

**4. Estar motivado para hacerlo, según las posibilidades de satisfacer algunas necesidades individuales:**

**a) Reconocimiento de resultados**

- ✓ Mostrar el aprecio de la Unidad por resultados superiores.
- ✓ Reconocer a los trabajadores que hacen aportes de importancia y estimular futuros mejoramientos.
- ✓ Divulgar los resultados destacados a través de un efectivo sistema de comunicación.
- ✓ Variedad en las formas de estimulación (primas, y desde enero del 2000 se usa la tarjeta magnética).
- ✓ Mejorar el clima de la organización.

**b) Participación**, de modo que el trabajador sienta que sus opiniones y criterios son tomados en cuenta y que se tiene confianza en su actuación; de modo que se comprometa más con la calidad de los resultados de su labor mediante:

- ✓ Crear e integrar los Comités de Calidad.
- ✓ Control del proceso de prestación de servicios.
- ✓ Mejoramiento del servicio y del proceso.
- ✓ Sistema de sugerencias (Véase PNO 029.007 Propuesta de Mejoras).
- ✓ Adquisición de conocimientos de los mercados; de sus necesidades y expectativas; de los clientes y de otras partes interesadas.

**c) Calidad de vida laboral**, que aborda el diseño de los puestos de trabajo; combinándolo con un enfoque sociotécnico de la administración que abarca los siguientes factores:

- ✓ Condiciones de trabajo seguras.
- ✓ Trabajo que vale la pena hacerlo
- ✓ Remuneraciones adecuadas.
- ✓ Seguridad de empleo
- ✓ Supervisión competente
- ✓ Retroalimentación de resultados.
- ✓ Oportunidades de aprender.
- ✓ Posibilidad de progresar por méritos
- ✓ Justicia y equidad



- ✓ Cultura y comportamiento social positivo.

Los resultados de la misma permitieron llegar a conclusiones acerca de los aspectos relacionados con el tema.

### **FASE 3. Análisis de la eficacia de la Gestión de la calidad.**

#### **Aspectos a valorar:**

- ✓ Compromisos de la Alta Dirección: (**Visión, Misión, Política y Objetivos de Calidad**).
- ✓ Resultados de Calidad.
- ✓ Estructura y recursos de calidad.
- ✓ Participación de los trabajadores en la calidad.

Para valorar la medida en que la Dirección de esta Unidad Empresarial de Base se encamina realmente a garantizar la calidad, se desarrolló el análisis de la eficacia de la gestión de la calidad; mediante el uso de (**dos encuestas**); en el que se abarcaron los siguientes temas:

#### **a) Compromiso con la calidad de la Alta Dirección; que comprende las siguientes evidencias objetivas:**

- ✓ Definición de la Visión y la Misión de la Organización.
- ✓ Definición de la Política y Objetivos de Calidad de la Organización.
- ✓ Determinación de los requisitos especificados por el cliente. Grado de cumplimiento, en correspondencia con el aumento de su satisfacción.
- ✓ Acciones desarrolladas (preventivas y correctivas) a partir del análisis y verificación de los resultados del control de la calidad de los procesos de la Organización.
- ✓ Existencia de estructura orgánica o la designación del miembro de la Dirección, que con independencia de otras responsabilidades; garantiza la responsabilidad, autoridad y comunicación interna del Sistema de Gestión de la Calidad.
- ✓ Asignación y disponibilidad de los recursos (financieros, humanos y materiales) para la adecuada documentación e inspección del proceso y del servicio.
- ✓ Condiciones laborales idóneas para realizar la operaciones previstas que garantizan la calidad.
- ✓ Promoción, motivación y participación de los trabajadores en la labor por la calidad, con la finalidad de satisfacer tanto los requisitos del cliente, como los legales y reglamentarios.
- ✓ Revisión a intervalos planificados; el Sistema de Gestión de la Calidad, para asegurar su conveniencia, adecuación y eficacia continua, que incluye las oportunidades de mejora y la necesidad de efectuar cambios.

#### **b) Estilo de Dirección utilizado en la Organización:** que comprende la comprobación de la correcta combinación de los métodos y estilos que se utilizan, que conjuntamente con las relaciones personales y laborales de la Alta Dirección; su Consejo de Dirección y sus trabajadores, permiten conocer las habilidades que poseen los directivos en el desempeño de la función de dirección; así como el clima de trabajo que se manifiesta.



#### **FASE 4. Análisis de la infraestructura y el ambiente de trabajo.**

El análisis de la infraestructura y el ambiente de trabajo necesario para la realización de los Servicios Mineros, se hizo utilizando la información de **la documentación** existente, teniendo en cuenta las **necesidades y expectativas de las partes interesadas**, que incluye recursos tales como:

- ✓ Espacio de trabajo
- ✓ Equipamiento Minero
- ✓ Servicios de apoyo (incluye las comunicaciones).
- ✓ Ambiente de trabajo (incluye la prevención de riesgos y la seguridad laboral).
- ✓ Protección medioambiental.

#### **FASE 5. Análisis de la eficacia de la Gestión Económica.**

Este análisis permite determinar cómo se usan los recursos económicos en la organización y la relación con la calidad del servicio prestado. La información se obtiene fundamentalmente de la **revisión de documentos**.

Para este análisis se optó por no elaborar, ni diseñar nuevos indicadores, ya que no es objetivo cargar el programa de calidad. En este caso se han utilizado los indicadores económicos con los cuales trabaja el grupo económico-administrativo de la Unidad Empresarial de Base, realizando la valoración de aquellos que tienen relación con la calidad del servicio.

La mejora de la eficacia y eficiencia del Sistema de Gestión de la Calidad, influye de manera positiva en los resultados financieros, principalmente mediante la reducción de fallas en los servicios prestados; por lo que son objeto de análisis: **los ingresos: facturación** (cantidad y valor de los servicios prestados), **los costos operacionales del servicio** y **las utilidades después de los impuestos** de las mismos, aspectos que son analizados en los **Estados de Resultados**, que es un estado de progreso o de cambios ocurridos en un periodo determinado, que refleja el beneficio distribuible o la pérdida.

La facturación es un indicador cuyo comportamiento depende del cumplimiento de los plazos de ejecución, de la calidad, de la habilidad, de la capacidad y de los costos de la operación, así como del número de clientes contratados (mercado).

#### **FASE 6. Detección de insuficiencias que afectan al cliente directamente.**

Los análisis anteriores no estaban dirigidos a detectar la situación existente con las afectaciones del cliente; es por ello que se considera necesario abordar este análisis como otra etapa del diagnóstico de calidad con una identidad propia, ya que no sólo tiene el objeto de complementar los análisis anteriores, sino que va dirigida a uno de los aspectos esenciales del seguimiento y desempeño del Sistema de Gestión de la Calidad, que es la **satisfacción del cliente**.

La Alta Dirección de la Empresa y de la Unidad Empresarial de Base, utilizan la medición de la satisfacción del cliente como una herramienta vital, donde se proporciona una información relativa de forma continua de la percepción del cliente, respecto a la conformidad de los requisitos, al cumplimiento de las necesidades y expectativas, así como también al precio y a la prestación de los servicios.



Estos procesos se planifican para escuchar la “voz del cliente” de manera eficaz y eficiente; para implementar los métodos de recopilación de datos; incluyendo las fuentes de información escrita o verbal; la frecuencia de la toma; la revisión y el análisis de los datos.

Entre las técnicas que fueron utilizadas se encuentran:

- ✓ Quejas de los clientes.
- ✓ Datos de prestación del servicio.
- ✓ Comunicación directa con los clientes.
- ✓ Necesidades del mercado.
- ✓ Cuestionarios y encuestas a los clientes y otras partes interesadas.
- ✓ Retroalimentación sobre todos los aspectos del servicio.
- ✓ Grupos de discusión.
- ✓ Observaciones directas al objetivo a evaluar.
- ✓ Estudios e informaciones de la rama geólogo-minera.
- ✓ Recolección y análisis de datos de subcontratados.

En la búsqueda de las insatisfacciones, es importante recalcar en la necesidad de diferenciar las características de calidad “reales” del servicio de las “sustitutas”. Es decir lo importante es encontrar las insatisfacciones, según las aprecia el cliente (características reales) aunque sean identificadas por el prestador del servicio.

A continuación, se indica que hay un grupo de dimensiones de calidad en el Servicio Minero; de las planteadas en la década del 80 por (Parasuraman, B.; 1999), en su modelo de referencia permanente SERVQUAL; que son criterios que utilizan los clientes para ver cuáles son las discrepancias, entiéndase este vocablo como las deficiencias entre el servicio esperado y el servicio recibido. En nuestro mercado, los diferentes clientes, aún cuando reciben el mismo servicio, pueden tener distintos anhelos o expectativas.

Las dimensiones que hemos seleccionado e identificado para determinar en los Servicios Mineros, el grado en que se afecta el nivel de satisfacción de los clientes, son los siguientes:

- ✓ **Fiabilidad.** Habilidad para ejecutar el servicio contratado (prometido) de forma exacta, fiable y cuidadosa.
- ✓ **Capacidad de respuesta.** Disposición y voluntad de brindar el servicio rápido, acompañado de un deseo de ayudar al cliente: que los trabajadores y operarios quieran ayudar, que reaccionen ante las necesidades del cliente.
- ✓ **Elementos tangibles.** Se refieren a los aspectos visuales del servicio, a la apariencia de la persona que lo proporciona; o al equipamiento minero; o a las instalaciones físicas; o al lugar; o a los medios de comunicación; es decir a cualquier elemento que sea periférico, a lo que pueda apreciar el cliente.
- ✓ **Garantía.** Acción desarrollada para asegurar y proteger los requisitos contratados, mediante: la competencia y la profesionalidad, es decir posesión de las destrezas requeridas y conocimientos de la ejecución del servicio; la cortesía, atención, educación, corrección, consideración, respeto y amabilidad al cliente; la credibilidad, veracidad, creencia, honestidad,





confianza en el servicio que se brinda (se gana por el trato a sus clientes); y la seguridad, inexistencia de peligros, riesgos o dudas en la ejecución de los trabajos.

- ✓ **Empatía.** Atención individualizada que ofrece la Empresa y la Unidad Empresarial de Base a sus clientes; que incluye la accesibilidad, la comunicación y la comprensión del cliente.  
Para determinar las percepciones de los clientes y medir las que tienen los directivos, técnicos y los operarios respecto a cada una de las dimensiones anteriores; se aplica SERVQUAL; que permite realizar un enfoque realista, en cuanto a la importancia relativa de estos 5 atributos; para lo cual los clientes le asignan puntos a cada uno en una escala que llega hasta 100.

## Resultados y discusión

Los resultados obtenidos en cada una de las fases se enumeran a continuación, según el orden consecutivo de ejecución:

- ✓ Se tomó una muestra poblacional del 80 % de los trabajadores (49 encuestados).
- ✓ Se obtuvo el Mapa Mental.
- ✓ Se valoró que no se promueve a cabalidad la motivación, la satisfacción, el desarrollo y el desempeño del personal por existir problemas organizativos. Además no existen por escrito los compromisos.
- ✓ Se comprobó que no hay un tratamiento adecuado a las NO Conformidades. Además no se garantiza la responsabilidad, autoridad y comunicación del representante de la Dirección.
- ✓ No es destacada la participación de los trabajadores la temática de calidad; ni hay una repercusión positiva en la estimulación por la calidad.
- ✓ Existen desviaciones en la superficie del camino de acarreo.
- ✓ La disponibilidad mecánica media del equipamiento es del 65 %.
- ✓ Existen problemas organizativos, referidos a métodos y estilos de trabajo así como deficiencias en los servicios de alimentación; demoras en el aseguramiento de partes, piezas y agregados mecánicos.
- ✓ Se observan altos costos de operación.
- ✓ No hay disponibilidad del financiamiento en el tiempo requerido.
- ✓ El cliente se siente **poco satisfecho**; al tener insuficiencias en la fiabilidad y en los elementos tangibles.





## Valor anual para la ejecución del trabajo

COSTOS	MN	USD
DIRECTOS	\$ 3 600.00	\$ 1 810.00
INDIRECTOS	\$ 200.00	\$ 190.00
TOTALES:	\$ 3 800.00	\$ 2 000.00

## Conclusiones

Se aplicó el Diagnóstico de Calidad como herramienta básica del Perfeccionamiento Empresarial, con beneficios cuantificables y no cuantificables; entre ellos: la disminución de los tiempos de respuesta al cliente; aumento de la productividad del trabajo; Corrección del 82 % de las No Conformidades; disminución del tiempo empleado y los gastos en la realización del trabajo y la mejora continua del desempeño.

Se demostró la necesidad de desarrollar la implantación de un Sistema de Gestión de la Calidad para los Servicios Mineros, además de capacitar; adiestrar y sensibilizar de forma continua a todos los miembros de la organización, en la ejecución de Diagnósticos de Calidad.

Existe más uniformidad en el desarrollo de todas las etapas de este trabajo técnico, con más exigencia; control y rigor científico.

Garantiza la calidad competitiva, al compararse con trabajos similares a los realizados internacionalmente, por utilizarse el principio de la Gestión de Procesos, enunciado por las Normas NC-ISO 9000:2000; que permiten la continuidad de su estudio e implementación.

La metodología y las fases asociadas, son factibles de generalizar a otras actividades y/o servicios de la rama geólogo-minera; además de servir de material de estudio en el desarrollo de los Sistemas de Gestión de la Calidad.

## Bibliografía

- Bases generales del Perfeccionamiento Empresarial**, Anexo al Decreto-Ley No. 187/ 18 de Agosto de 1998. Gaceta oficial No 45, la Habana. Agosto 1998.
- Braspetro Oil Services Co. Brasoil** (2000) Encuesta de satisfacción de los clientes. Brasil.
- Casanova, A** (2000): Discurso pronunciado por el Vice-Ministro del Ministerio de Economía y Planificación, en la inauguración de "Calidad 2000". Normalización (3): 23.
- Castro Díaz-Balart, Fidel y Delgado, Mercedes**. Tendencias modernas de la Dirección: Soportes esenciales del Sistema de Ciencia e Innovación Tecnológica de la Industria Básica; pp 44 IBERGECYT'2000. Editorial Academia, julio 2000, La Habana, Cuba.
- Díaz, José Ricardo** (1998) Metodología para la investigación de la calidad. ESIB. Ciudad de La Habana. Cuba.
- Duquesne, S;** (1998): Estrategia para realizar un servicio de calidad en la Empresa geominera de Pinar del Río. Feb, 1998. Trabajo de Diplomado ESIB. Cuba
- Gómez, J.R** (1998): Los avances tecnológicos y su aplicación en la productividad. Foro seminario Internacional, Quito; 1998. Ecuador



**Guerra, R. y Mishina, A.** (2001) Gestión de la Calidad en el Diseño y desarrollo de los biomateriales. Un enfoque ISO 9000: 2000 Normalización (2) 2001

**Gutiérrez Pulido, Humberto.** Calidad Total y Productividad. Edit. Mc.Graw Hill / Inter Americana. Editores S.A de C.V. México, 1997.

**ISO 9001: 2000:** Sistemas de gestión de la calidad. Requisitos (traducción certificada).

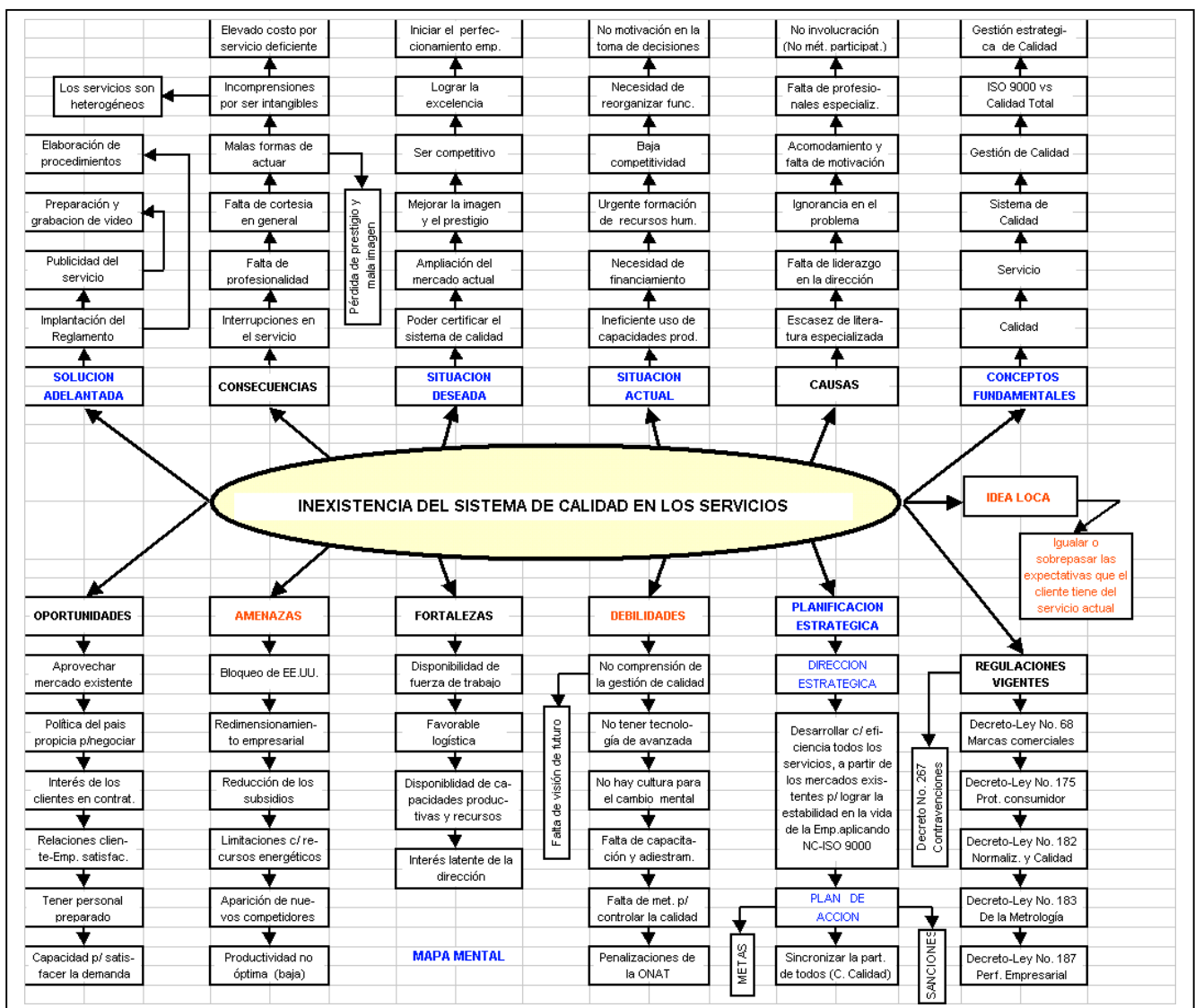
**Lage Davila, Carlos** (2000): Reunión con la Comisión nacional de Perfeccionamiento Empresarial. Feb. 2001 en Ciudad Habana, Cuba.

**Parasuraman A.** El papel de la tecnología en la prestación de servicios y el logro de la excelencia en el marketing, 1999. Escuela de Organización Industrial, Madrid, España. Pág 12

**Suárez, Leandro y Vilalta, J.A** (1998): Diagnóstico sobre el nivel de aseguramiento de la calidad del servicio en el hotel Kholy. Informe Técnico. Ciudad de La Habana. Cuba.

**Tillery K. R. Y Rutledge A.L.** Quality – Strategy and Quality – Management Connections, International Journal of Quality and Reliability Management, vol 8, no.1, 1991, pág 71 – 77.

**Vilalta Alonso, José** 1997): Modelo para el diagnóstico de la calidad del servicio en instalaciones hoteleras. ISPJAE. Qualita '97 Ciudad de la Habana.





## CARTAS DE CONTROL DE MUESTRAS DE REFERENCIA PARA EL ASEGURAMIENTO DE LA CALIDAD DE LOS LABORATORIOS ANALÍTICOS

***Lic. Lianett Hechavarría Aguilera, Ing. José E. Rodríguez Balseiro, Dra. Aida Alvarez Alonso, Lic. Guillermo Cilano Campos, Téc. Gloria Magdariaga Salas.***

Centro de Investigaciones para la Industria Minero Metalúrgica, CIPIMM, Carretera Varona #12028 km 1½, Boyeros, Ciudad Habana. [cipimm@ip.minbas.cu](mailto:cipimm@ip.minbas.cu), [lianett@cipimm.minbas.cu](mailto:lianett@cipimm.minbas.cu)

### RESUMEN

Las cartas de control de Shewhart son utilizadas en los laboratorios analíticos como herramientas de aseguramiento de la calidad que facilitan la toma de decisiones correctas respecto al control interno de la calidad de los resultados y la identificación de áreas de mejora de la calidad.

Se presentan cartas de control construidas sobre la base de la media aritmética y el rango móvil para mediciones individuales, obtenidas a partir del análisis regular por espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente de una muestra de referencia de mineral laterítico que ilustran la aplicación de esta técnica para el control interno de la calidad y como base de datos para análisis retrospectivos y la toma de acciones preventivas y/o correctivas dirigidas a la mejora continua de la calidad, aspecto de sumo interés para aquellos laboratorios que aspiran a la acreditación o certificación de sus sistemas de calidad. Se hace referencia a otros tipos de cartas de control de posible utilización en laboratorios analíticos.

Se discuten los resultados a partir de las reglas de detección de señales que evidencian sistemas fuera de control y se demuestra que el laboratorio trabaja bajo control estadístico.

### ABSTRACT

Shewhart control charts are used in analytical laboratories as tools to assure quality that facilitate the taking of correct decisions regarding the internal quality control of the results and the identification of areas of improvement of quality.

Built control letters are presented based on the mean and the mobile range for individual measurements, obtained starting from the regular analysis by atomic emission spectrometry with inductively couple plasma of a lateritic ore reference sample. Those charts illustrate the application of this technique for the internal quality control and as a database for retrospective analysis and the taking of preventive or corrective actions directed to the continuous improvement of quality, aspect of supreme interest for those laboratories that aspire to the accreditation or certification of their quality systems. A brief reference is made to other types of control charts that can possibly be used in analytical laboratories.

The results are discussed starting from the rules of detection of systems outside of control and it is demonstrated that the laboratory works under statistical control.

### Introducción

Las cartas de control son herramientas simples pero poderosas utilizadas rutinariamente en los laboratorios para monitorear la estabilidad de los procedimientos analíticos a partir de una distribución normal de resultados. Pueden definirse como la representación gráfica de la respuesta analítica correspondiente a mediciones regulares de un material estándar con relación al tiempo y permiten supervisar procesos de medición, detectar problemas con causas asignables, documentar la incertidumbre de los resultados y demostrar a analistas y auditores que el laboratorio se encuentra en estado de control estadístico<sup>[4]</sup>. Además facilitan la toma de decisiones respecto al control interno de la calidad, son efectivas en la prevención de trabajos



no conformes, mejoran la productividad y disminuyen los costos al reducir los reprocesos y prevenir ajustes innecesarios del proceso, y recogen información que sirve para definir estrategias de mejora de la calidad del laboratorio, siendo este su uso más importante<sup>[2,6]</sup>.

El proceso de mejora de la calidad a partir del uso de las cartas de control se ilustra en la Figura 1.

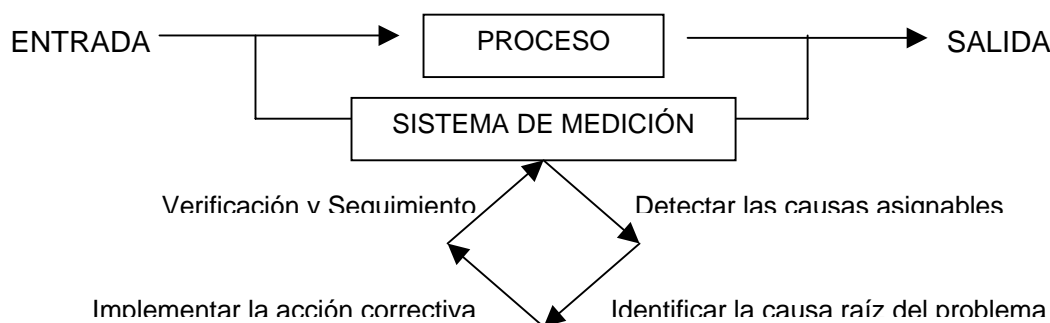


Figura 1 Proceso de mejora de la calidad a partir de las cartas de control.

Un sistema en control estadístico debe reflejarse en una carta de control con comportamiento aleatorio y dentro de los límites de aceptación establecidos para ese proceso; un comportamiento diferente indica que algo está mal en el proceso de medición. Aunque no existe un acuerdo universal respecto a cuando se considera un comportamiento como no aleatorio, existen un grupo de reglas usadas comúnmente para definir señales fuera de control, las cuales corresponden a eventos con una muy baja probabilidad de ocurrencia y cuya aparición sugiere la existencia de un problema que requiere la toma de una acción correctiva inmediata. Estas reglas se conocen como Reglas de Sensibilidad y son utilizadas para la interpretación de los resultados de este trabajo<sup>[3]</sup>.

Según la característica de calidad que represente, las cartas de control se clasifican como cartas de control por variables o por atributos. Se definen como variables aquellas características medibles en escala numérica y las contables se conocen como atributos<sup>[1,5]</sup>. A partir de esta definición, los laboratorios analíticos utilizan cartas de control por variables, las cuales a su vez se clasifican según el estadígrafo utilizado para su confección, pudiendo ser Cartas  $\bar{X}$ ,  $\bar{X}$ , S, R, entre otras.

En el trabajo se presentan las cartas  $\bar{X}$  y RM obtenidas en el Laboratorio Analítico de la Dirección de Caracterización de Materiales para determinaciones del contenido de Níquel por ICP-AES en una muestra de referencia certificada a partir de los datos recogidos por el Sistema de Control Interno de la Calidad. A partir de las Reglas de Sensibilidad se discuten los resultados y se explica el comportamiento del laboratorio.

## Materiales y Métodos

### Datos

Los datos reportados en la Tabla I fueron recogidos por el Sistema de Calidad del Laboratorio Analítico de la DCM y corresponden a determinaciones del contenido de Níquel en la muestra de referencia certificada (MRC) L-1. Para la ejecución del ensayo se toma una porción de ensayo de 1.0g, se transfiere a un vaso de precipitado de teflón y se añade una mezcla de  $\text{HCl}_{(\text{conc})}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$  y HF. Se calienta en plancha eléctrica hasta sequedad y se disuelven las sales con  $\text{HCl}_{(\text{conc})}$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Se trasvasa a un volumétrico de 100mL y se enrasa con agua



destilada. Se toma una alícuota de 2mL y se diluye a 100mL manteniendo la solución en medio HCl 5%. Se construye una curva de calibración entre 1.0 y 50.0µg/mL y se realiza la lectura en un espectrómetro de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente de la firma SPECTRO a 352,454nm.

Esta MRC se utiliza como muestra de control dentro de los lotes de muestras de naturaleza semejante y como patrón de lectura para verificar el funcionamiento y calibración del mencionado espectrómetro antes de comenzar la lectura de lotes de muestras con matriz similar. El caso presentado corresponde a la segunda variante, es decir, como control del equipo y las lecturas fueron realizadas por dos instrumentistas. Las mediciones se realizan al inicio de los lotes de muestras y sin duplicados, por lo que se consideran mediciones individuales.

*Tabla I. Contenidos de Níquel (%) en MRC L-1*

No.	Instr.	% Ni	No.	Inst.	% Ni	No.	Instr.	%Ni	No.	Instr.	% Ni
1	A	1.168	13	A	1.170	25	A	1.143	37	A	1.155
2	A	1.172	14	A	1.154	26	B	1.134	38	B	1.160
3	B	1.140	15	A	1.132	27	A	1.135	39	A	1.155
4	B	1.162	16	B	1.150	28	A	1.180	40	B	1.140
5	B	1.173	17	B	1.151	29	A	1.150	41	B	1.172
6	A	1.132	18	A	1.145	30	B	1.165	42	A	1.148
7	B	1.140	19	B	1.152	31	A	1.130	43	B	1.160
8	A	1.146	20	B	1.139	32	B	1.125	44	A	1.138
9	A	1.167	21	B	1.159	33	A	1.156	45	A	1.139
10	B	1.158	22	A	1.167	34	B	1.120	46	B	1.144
11	A	1.147	23	B	1.143	35	B	1.168	47	A	1.150
12	B	1.151	24	A	1.137	36	A	1.130	48	B	1.175

El contenido de Níquel certificado para esta MRC es:

$$\bar{X}_c = 1.15 \% \quad \text{Límites de aceptación: } 1.10 - 1.20\%$$

Para la construcción de cartas de control es condición indispensable partir de datos que respondan a una distribución normal. La Tabla II y la Figura 2 presentan la Tabla de Distribución y el Histograma de Frecuencias correspondientes a los datos de la Tabla I. El histograma presenta un coeficiente de asimetría de 0.06 y una mediana igual a 1.150% Ni. La Figura 3 muestra el Gráfico de Probabilidad Normal que se ajusta a una regresión lineal con un coeficiente de correlación  $r^2 = 0.9855$ , por lo que puede asumirse que los resultados están normalmente distribuidos.

*Tabla II. Distribución de Frecuencias*

Clase	Valor mínimo	Valor máximo	Cantidad de determinaciones	Clase	Valor mínimo	Valor máximo	Cantidad de determinaciones
1	1.120	1.126	//	6	1.151	1.156	//// I
2	1.127	1.132	////	7	1.157	1.162	////
3	1.133	1.138	////	8	1.163	1.168	////
4	1.139	1.144	//// II	9	1.169	1.174	////
5	1.145	1.150	//// III	10	1.175	1.180	//

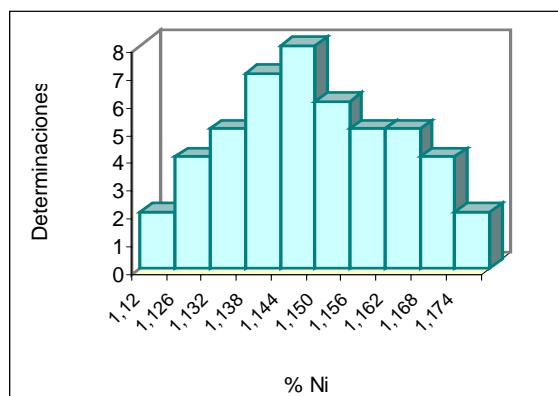


Figura 2. Histograma de Frecuencias

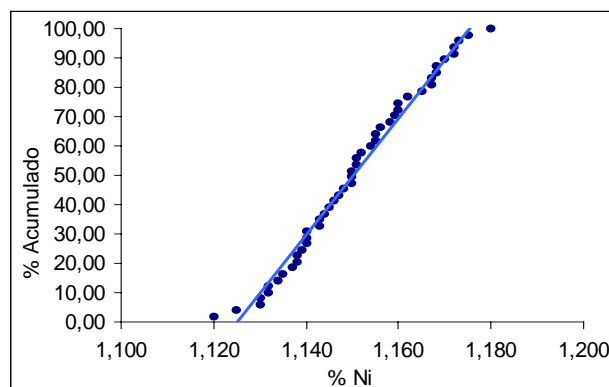


Figura 3. Gráfico de Probabilidad Normal

## Cartas de Control

Las cartas de control por variables son utilizadas en los laboratorios analíticos para monitorear la variabilidad de sus resultados. Para el control de la exactitud resultan muy útiles las cartas tipo  $\bar{X}$  y para el control de la precisión las cartas tipo  $S$  y  $R$ , siendo usualmente utilizadas simultáneamente con el objetivo de controlar ambos parámetros. En aquellos casos que el proceso a controlar no permite obtener varias réplicas de una misma muestra o como en este caso que la duplicación de la MRC dentro de los lotes encarecería en ensayo, se pueden utilizar variantes de cartas de control para mediciones individuales.

Para la interpretación de las cartas de control se definen en la Tabla III las ecuaciones correspondientes a línea central y los límites de aceptación superior e inferior, los cuales se calculan en dependencia del tipo de carta utilizada y el rigor deseado.

Tabla III. Línea Central y Límites de Aceptación de Cartas de Control

	Carta $\bar{X}$	Carta $X$ (Mediciones Individuales)	Carta $\bar{R}$	Carta $\overline{RM}$ (Mediciones Individuales)	Carta $X$ (Valores Estándares)
LA <sub>s</sub>	$\bar{x} + A_2 \bar{R}$	$\bar{x} + 3 \overline{RM} / d_2$	$D_4 \bar{R}$	$D_4 \overline{RM}$	$\mu + A\sigma$
LC	$\bar{x}$	$\bar{x}$	$\bar{R}$	$\overline{RM}$	$\mu$
LA <sub>i</sub>	$\bar{x} - A_2 \bar{R}$	$\bar{x} - 3 \overline{RM} / d_2$	$D_3 \bar{R}$	$D_3 \overline{RM}$	$\mu - A\sigma$

$n$ : tamaño de muestra  
certificada

$\mu$ : media certificada o estándar

$\sigma$ : desviación estándar

$\bar{x}$ : media aritmética

$\bar{\bar{x}}$ : media de medias aritméticas grupales

$A, A_2, d_2, D_3, D_4$ : constantes tabuladas dependientes del tamaño de la muestra. Para el caso de mediciones individuales se toma  $n = 2$

$$\text{Rango medio: } \bar{R} = \frac{\sum_{i=1}^m R_i}{m}$$

$$R_i = x_{\max} - x_{\min}$$

$$\text{Rango móvil medio: } \overline{RM} = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - x_{i+1}|}{n}$$





La información recogida en una carta de control puede ser utilizada como punto de partida para programas de mejora de la calidad respecto a la precisión de los ensayos al constituir un record histórico del proceso que controla y al permitir determinar la estabilidad del proceso de medición, la variabilidad existente entre analistas y equipamiento y la existencia de errores sistemáticos en el sistema. De ahí la importancia de registrar en ellas la mayor cantidad de datos posible, que pueden incluir la fecha de análisis, analista e instrumentista, cambio de patrones de calibración, mantenimiento, entre otros y que puedan servir para el análisis retrospectivo del proceso o sistema.

Además de las cartas por variables presentadas, otras variantes de cartas de control pueden ser utilizadas por los laboratorios analíticos y de control de producción en dependencia de sus condiciones, las características de sus procesos y los parámetros a controlar. Entre ellas se encuentran:

- Cartas  $\bar{x}$  y S para tamaños de muestra constante
- Cartas  $\bar{x}$  y S para tamaños de muestra variable
- Cartas  $\bar{x}$  y R para pequeños lotes de producción
- Cartas CUSUM
- Carta por fracción de no conformidad con o sin estándar conocido
- Carta np ( basada en el número de no conformidades detectadas)

Las dos últimas clasifican como cartas por atributos y son útiles en aquellos casos en que la característica de calidad a medir sea definida como "CONFORME" o "NO CONFORME"

De forma general los pasos a seguir para la construcción de las cartas de control son:

- 1- Calcular la Línea Central y los Límites de control con todos los datos.
- 2- Dibujar la Carta.
- 3- Identificar los puntos fuera de control según las Reglas de Sensibilidad.
- 4- Tratar de identificar sus causas y eliminarlos.
- 5- Recalcular la línea central y los límites de control
- 6- Repetir todo el proceso hasta concluir que el proceso está bajo control
- 7- Determinar si hay sesgo mediante Prueba t (comparar la línea central con el valor de referencia)

### Reglas de Sensibilidad

Para facilitar la interpretación de las cartas de control, el área comprendida entre la línea central y cada uno de los límites de aceptación se divide en tres zonas, quedando de la siguiente forma:

	Zona A	LAs (3S)
	Zona B	2S
	Zona C	1S
	Zona C	LC
	Zona B	1S
	Zona A	2S
	Zona A	LAi (3S)





Nuestro laboratorio utiliza como señales de comportamiento no aleatorio que implican la toma de acciones correctivas, los siguientes casos:

- Uno o más puntos fuera de los límites de aceptación
- Dos o tres puntos consecutivos en la Zona A
- Cuatro o cinco puntos consecutivos en las Zonas A ó B a un lado de la Línea Central
- Ocho puntos consecutivos a un lado de la Línea Central
- Seis puntos consecutivos creciendo o decreciendo
- Quince puntos consecutivos en la Zona C a ambos de la Línea Central
- Catorce puntos consecutivos alternando arriba y abajo
- Ocho puntos consecutivos a ambos lados de la Línea Central y ninguno en la Zona C

Cada una de estas reglas pueden relacionarse con patrones de comportamiento no aleatorio, algunos de los cuales responden a causas múltiples y que abarcan desde el deterioro o desajustes del equipamiento, aplicación incorrecta de un procedimiento de ensayo, cálculo erróneo de los límites de aceptación hasta causas humanas tales como fatiga del operario.

Nunca se debe interpretar una carta X cuando la carta R correspondiente indica un estado fuera de control. Si ambas cartas presentan un comportamiento no aleatorio, se deben eliminar primeramente aquellos puntos de la carta R cuyas causas sean asignables, pues en ocasiones esto elimina automáticamente el comportamiento no aleatorio de la carta X.

## Resultados y Discusión

La Figura 4 muestra la carta X para mediciones individuales, en la cual los límites de aceptación y línea central son calculados a partir de los datos de la Tabla I y la ecuación correspondiente presentada en la Tabla III. Las líneas de puntos continuos representan los límites de aceptación certificados para esa MRC.

Para determinar si existe correspondencia entre el valor de la línea central calculada y el valor certificado, aplicamos la prueba t, que demuestra que las diferencias existentes entre ambos valores no son significativas y corresponden a la variabilidad propia del sistema de medición y no a errores sistemáticos.

$$H_0: \bar{x} = x_c \quad t_0 = \frac{\bar{x} - x_c}{S / \sqrt{n}}$$

$$\bar{x} = 1.1502 \% \quad S = 0.014 \% \quad n = 48$$

$$x_c = 1.150 \%$$

$$t_0 = 0.095$$

$$t_{40,0.025} = 2.021$$

$t_0 < t_{40,0.025}$  Hipótesis aceptada. Diferencias no significativas entre ambos valores

De forma simultánea a estas cartas y con el objetivo de controlar el procedimiento en términos de precisión, se construye la carta  $\overline{RM}$ , variante de carta  $\overline{R}$  para mediciones individuales (Figura 5) y se calculan los límites de aceptación y línea central a partir de los datos de la Tabla 1 según la ecuación presentada en la Tabla III.



Los valores calculados para la línea central y límites de aceptación de las Figuras 4 y 5 se presentan en la Tabla IV. La correspondencia existente entre los parámetros calculados y certificados demuestra que la exactitud de los resultados obtenidos es muy buena.

Tabla IV. Línea Central y Límites de aceptación calculados para la MRC L-1

	Carta X (Valores certificados)	Carta X ( Mediciones Individuales)	Carta RM (Mediciones Individuales)
LA <sub>s</sub>	1.200	1.1957	0.5600
LC	1.150	1.1502	0.0171
LA <sub>i</sub>	1.100	1.1046	0.0000

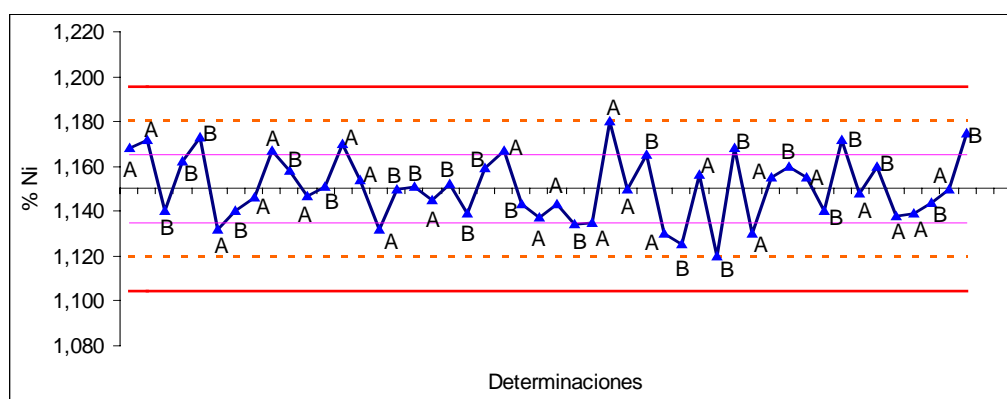


Figura 4. Carta X ( Mediciones Individuales) MRC L-1

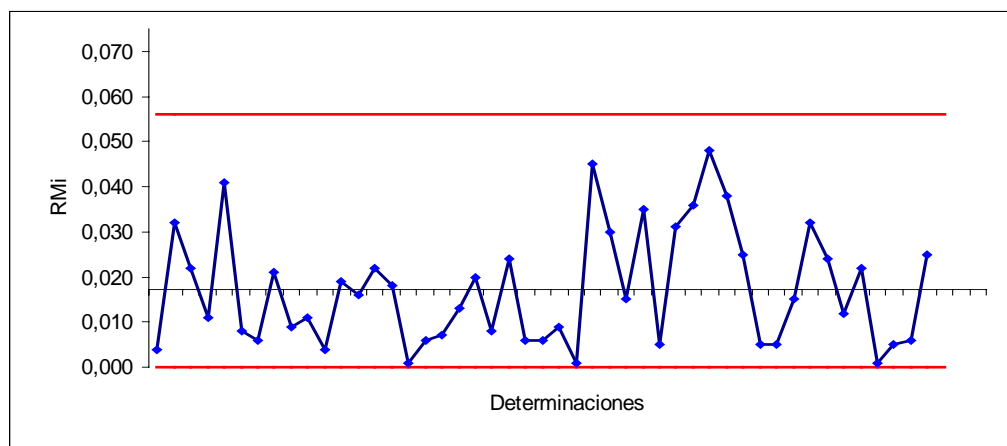


Figura 5. Carta  $\overline{RM}$  (Mediciones Individuales) MRC L-1

En ambas cartas se evidencia un comportamiento aleatorio de los resultados sin ocurrencia de ninguno de los casos recogidos por las Reglas de Sensibilidad, es decir, sin señales de estado fuera de control estadístico que hayan obligado a la toma de acciones correctivas. No obstante no completar la cantidad de mediciones descrita por la regla de sensibilidad correspondiente, las últimas cinco mediciones presentan una tendencia a crecer y el análisis de las posibles causas reflejó deterioro del equipo, por lo que se decidió dar mantenimiento al mismo como acción preventiva.



## Conclusiones

De la interpretación de las cartas de control presentadas se obtiene que la MRC y el procedimiento utilizado son estables, no existe variabilidad entre los instrumentistas y existe correspondencia entre los valores certificados para esta MRC y los calculados a partir de los resultados obtenidos por el Laboratorio, siendo los límites calculados más estrechos que los certificados, lo que demuestra que el Laboratorio mantiene ese ensayo en condiciones de control estadístico y con muy buena precisión y exactitud de sus resultados.

Basados en la experiencia del uso de esta técnica en nuestro laboratorio, concluimos que las cartas de control constituyen una opción muy económica y versátil para el aseguramiento de la calidad, pues permite el control sistemático y a largo plazo de los resultados sin costos de calidad adicionales. Pueden utilizarse en Laboratorios de 1ra, 2da y 3ra clase al ser fácilmente adaptables a las características de cada laboratorio, construirse para cualquier tamaño de muestra y detectar desviaciones de mayor o menor magnitud en dependencia del tipo de carta escogido.

## Bibliografía

- Control Charts, General Guidance and Introduction, ISO 7870. International Organization for Standardization, Geneva, 1993
- Montgomery, D.C (1997) Introduction to Statistical Quality Control. 3ra Edición, John Wiley & Sons, Inc. EUA.
- Mullins, E. (1999) Getting more from your laboratory control charts, Analyst Vol.124, 433-442.
- Mullins, E. (1994) Introduction to Control Charts in the Analytical Laboratory, Analyst, Vol. 119, Marzo, 369-375
- Shewhart Control Charts, ISO 8258 (1991) International Organization for Standardization, Geneva.
- Standard Guide for Accountability and Quality Control in the Chemical Analysis Laboratory, ASTM E -882-87, American Society for Testing and Materials, EUA.



## MEDICION CUANTITATIVA DE LA SATISFACCION DEL CLIENTE DE LOS PRODUCTOS Y SERVICIOS MINEROS

**Lic. Guillermo Cilano Campos, Ing. Anolan Díaz, Ing. L. Alvarez Toledo, Dra. A. Alvarez Alonso, Lic. L. Hechavarría Aguilera.**

Centro de Investigaciones para la Industria Minero Metalúrgica (CIPIMM), Varona No. 12028 Km 1 1/2, Boyeros, Ciudad de La Habana CP 11800, Cuba, [cipimm@jp.minbas.cu](mailto:cipimm@jp.minbas.cu).

### RESUMEN

Los modelos de sistemas de gestión de la calidad que se quiere implantar en la industria minero metalúrgica, tienen a la luz de la norma ISO 9000:2000 un enfoque basado en procesos donde las distintas actividades que utilizan recursos se gestionan con el objetivo de lograr que distintos elementos de entrada se transformen en resultados.

En los distintos procesos fundamentales de gestión de la calidad, gestión de recursos, producción y medición que abarca la norma como requisitos, los clientes juegan un papel preponderante para definir los requisitos de entrada. De aquí, el nuevo enfoque hacia el cliente como uno de los ocho principios de la norma. El seguimiento de la satisfacción del cliente requiere la evaluación del mismo para demostrar que la empresa productora o de servicios ha trabajado con calidad.

En este trabajo se ofrecen los métodos que podrían utilizar las empresas para obtener la información de percepción del cliente con respecto al cumplimiento de sus requisitos. Para ello, una vez definido el objetivo a medir, se procede a la confección del mapa de clientes, a la definición de la muestra de análisis, al establecimiento de los atributos y su importancia.

Por último se realiza la medición, análisis de los resultados -donde se reportan el Índice de Satisfacción Total y por Atributos- y la toma de acciones correctivas como plan objetivo de mejora de la Calidad.

### ABSTRACT

According to the ISO 9000:2000 standard, the models of quality management systems the mining and metallurgy industry wants to establish are focused on processes where the different activities that use natural resources must be carried out with the objective to achieve the different basic elements are transformed in results.

This standard has as requisites in the different main processes the quality management, resources management, production and measurement where clients play a very important role to define the entrance requisites. So, the new focus is to have the client as one of the eight principles of the standard. To know clients satisfaction requires the evaluation of the work done so as to demonstrate that the producer enterprise or the service enterprise has worked with quality.

In this paper we offer the methods that could be used in the enterprises to obtain the clients perception information regarding the fulfillment of their requirements. Once defined the objective to be measured, we make a clients map, define the test sample, establish the attributes and their importance.

As the last step, we do the measurement, the analysis of the results (where the Total Satisfaction Index and by Attributes, are reported) and the correction actions are taken as part of the objective plan to improve quality.



## Introducción

El período actual de transición de las normas ISO 9000:1994 a las normas ISO 9000:2000 resulta bastante definitorio en cuanto al nuevo enfoque de la misma hacia el cliente. Las características fundamentales del viejo enfoque de cultura “hacia adentro” no permitía entender a las organizaciones que el éxito de las mismas depende de la comprensión de las necesidades, la satisfacción y el cumplimiento de las expectativas de los clientes. Estas características principales eran las siguientes:

- La empresa era una administradora de procedimientos sin la función principal de producir o brindar servicios que satisficieran las expectativas de los clientes.
- Los diseños técnicos están en función de criterios técnicos y no de las expectativas de los clientes.
- No se calcula la relación costos-beneficio.
- Poder absoluto de las áreas financieras y no del área de marketing desde el inicio del enunciado de los objetivos y estrategia de la organización.
- Presupuesto y el estado de ganancias y pérdidas son los factores claves de gestión.

En cambio, en el nuevo enfoque de los modelos de sistema de gestión de la calidad basados en procesos, las partes interesadas juegan un papel significativo para definir los requisitos como elementos de entrada para que se transformen en resultados. De aquí la importancia del enfoque al cliente como uno de los ocho principios de la norma para el seguimiento de la satisfacción del mismo a través de la evaluación de la información relativa a la percepción de los clientes acerca del cumplimiento de los requisitos de la organización.

A diferencia con el enfoque anterior de cultura “hacia adentro”, las principales características de este nuevo enfoque que determinan el éxito de la misma son las siguientes :

- La venta es una consecuencia de la participación de mercado, no el objetivo principal de la gestión.
- Utilización de estrategias a largo plazo.
- Estructura de la empresa en función de sus clientes y no en función de modelos operativos.
- Los presupuestos, planes de producción, ganancias, etc se derivan del plan de marketing como factor clave de gestión.
- Clientes internos de la organización con iguales derechos de calidad que los clientes externos.
- Prioridad de los clientes en todas las áreas de la empresa.
- Las quejas son bienvenidas.

Como vemos, la alta gerencia de todas nuestras empresas productoras y de servicios debe asumir un cambio de estrategia sustancial que contemple la definición de métodos para la medición del desempeño de la organización para determinar si es capaz de alcanzar los objetivos planificados en cuanto a satisfacción del cliente.

El objetivo de este trabajo consiste precisamente en proponerle a nuestras empresas estos métodos para la evaluación de la satisfacción y percepción de los clientes acerca del desempeño de los productos o servicios que brinda, de forma tal que deje de ser un indicador subjetivo sobre el que no puedan aplicarse los esquemas de mejora continua de la eficacia y la eficiencia.



Para ello, tomaremos como base la Identificación de los clientes y de sus necesidades y expectativas y la traducción de esas necesidades y expectativas en requisitos, que es en definitiva el lenguaje de la empresa.

## **Resultados y Discusión**

### **Criterios de Satisfacción del Cliente**

Antes de analizar los casos específicos de nuestras empresas productoras y de servicios, resulta indispensable disponer de ciertos criterios que nos sirvan de principios de atención al cliente que no debemos olvidar, tales como, que el cliente es el único juez en la calidad que recibe, las promesas formuladas por la entidad deben garantizar sus objetivos, dichas promesas deben convertirse en normas de calidad y nunca debe detenerse el esfuerzo para la eliminación de los errores cometidos.

La metodología o procedimiento que deben aplicar nuestras empresas para medir la satisfacción del cliente será la siguiente :

- 1º. Definir el objetivo a medir.
- 2º Confeccionar el mapa de clientes.
- 3º Definir la muestra de análisis.
- 4º Establecer los atributos por clientes.
- 5º Establecer el nivel de importancia de los atributos.
- 6º Definir los medios de medición.
- 7º Analizar los resultados.
- 8º Establecer el programa de acciones correctivas.

La ejecución de este procedimiento nos permitirá finalmente evaluar la satisfacción de nuestros clientes con el objetivo de aplicar medidas correctivas para la mejora continua de nuestras producciones principales y servicios tecnológicos, mineros y de laboratorios de ensayo.

### **Esquema propuesto**

El objetivo a medir de nuestras empresas podría ser:

- Inconformidad de los requisitos de calidad pactado.
- Número de quejas solucionadas.
- Número de quejas sin solucionar.
- Satisfacción total o global.
- Intención de volver a comprar nuestros productos o solicitar los servicios.
- Otros



Estos objetivos a medir pueden estar concebidos en los planes de calidad, o seleccionarse de acuerdo a los resultados de auditorías internas, de revisiones efectuadas por la dirección o de cualquier plan de acciones ejecutado.

Una vez definido el tipo de objetivo que será medido, el próximo paso lo constituye efectuar el mapa de nuestros clientes donde se esquematiza en orden de importancia los clientes que tienen que ver con la producción y los servicios. Producto de ello, obtenemos los clientes claves de nuestra organización, razón por la que existimos.

A continuación, se define la cantidad de clientes que se van a evaluar que debe ser supuestamente grande, representativa e imparcial, de manera que no escojamos a clientes que nos brinden poca información o que sepamos que nos van a brindar buenas respuestas y por tanto no tengamos oportunidades de mejora. En el caso de nuestras principales producciones, escogeríamos fundamentalmente aquellos clientes por los que hemos tenido que pagar penalidades por el incumplimiento de los requisitos de calidad, y en el caso de los servicios por ejemplo aquellos a los que no hemos atendido en tiempo y forma.

El establecimiento de los atributos y sus niveles de importancia es fundamental. Aquella cualidad o propiedad del producto o servicio que espera el cliente debe establecerse y puede ser más que una. Se recomienda el uso de una escala de valores de 1 a 10 para la importancia de los atributos que podrían utilizarse para los productos y servicios mineros. En la Tabla I aparece un ejemplo de los mismos :

Tabla I – Atributos típicos de producciones y servicios

Atributos	Producción	Servicios
Calidad	X	X
Cantidad	X	X
Precios	X	X
Tiempo de entrega	X	X
Embalaje	X	-
Atención	-	X
Disposición de almacén	X	-
Otros	X	X

Una vez definidos los atributos y su importancia se recomienda como medios de medición de la satisfacción las encuestas, entrevistas y una gestión eficaz de quejas que pudieran realizar las empresas comercializadoras para el caso de las producciones mineras y salineras, y los grupos de atención al cliente para el caso de aquellas empresas que brindan servicios tecnológicos y de perforación. Para el caso de los laboratorios de ensayo resulta un requisito indispensable para la demostración de la competencia técnica de los mismos. Una vez recogidos todos los datos es necesario analizar los resultados con el objetivo de llegar a las conclusiones pertinentes. Para ello, deben seguirse los siguientes pasos:

- Organizar los datos obtenidos.
- Confeccionar Tarjetas de Información por clientes.
- Calcular el Índice de Satisfacción del Cliente.





Un ejemplo de Tarjeta de Información del Cliente, durante el transcurso de 2 años, a un Laboratorio de Ensayo de Análisis Químico podría ser el que aparece en la Tabla II.

Tabla II – Tarjeta de Información del Cliente A

Atributos	Importancia		Satisfacción		Cambio de Rendimiento
	2001	2002	2001	2002	
Calidad del Servicio	10	10	8	6	-2
Entrega a tiempo	7	8	4	6	2
Competencia Técnica	6	5	8	8	-
Precio	8	8	7	6	-1
Profesionalidad	5	5	10	10	-

Podemos observar que durante los dos años evaluados, la calidad del servicio fue el atributo más importante para este cliente y que existió un resultado negativo (-2) en cuanto a satisfacción.

En la Tabla III se refleja el cálculo del Índice de Satisfacción, para un caso hipotético.

Tabla III – Cálculo del Índice de Satisfacción

ATRIBUTO	INDICE DE IMPORTANCIA	FACTOR DE PONDERACIÓN	INDICE DE SATISFACCIÓN	INDICE PONDERADO
Calidad del producto	9	13,2	7	0,924
Gama de Productos	8	11,8	8	0,944
Precios	6	8,8	5	0,44
Esquema de fidelidad	3	4,4	3	0,132
Facilidad al aparcar	8	11,8	10	1,18
Tiempo de cola en caja	10	14,7	6	0,882
Ayuda al empaquetar	6	8,8	6	0,528
Apariencia del personal	2	2,9	8	0,232
Ayuda del personal	9	13,2	9	1,188
Disposición del almacén	7	10,3	10	1,03
Total	68	100%	72	7,48
Indice de Satisfacción				74,80%

Por último, debe emprenderse como consecuencia del análisis de los resultados obtenidos un programa de acciones correctivas para obtener mejoras del Sistema de Gestión de la Calidad de la Empresa y de las expectativas de los clientes.



## Conclusiones

Se propone un procedimiento para la medición, análisis y mejora de la satisfacción de los clientes de las producciones y servicios que brinda la Unión Geominera, con el objetivo de cumplir con uno de los requisitos de la norma ISO 9000:2000 para la implantación y futura certificación de los Sistemas de Gestión de la Calidad.

## Bibliografía

ISO 9000:2000 Sistemas de Gestión de la Calidad. Fundamentos y Vocabulario.

ISO 9001:2001 Sistemas de Gestión de la Calidad. Requisitos.

ISO 9004:2000 Sistemas de Gestión de la Calidad. Directrices para la mejora del desempeño.

El-Tawil, A , Medición, Análisis y Mejoramiento, Dirección Programa ISO Países en Desarrollo.

Lloyd's Register Quality Assurance, 2000, Hágalo usted mismo.



## INFLUENCIA DEL ISOMORFISMO ANIONICO EN LA REACTIVIDAD DE APATITOS PRESENTES EN FOSFORITAS CUBANAS Y EN ROCAS DE DIFERENTES PAISES.

***José Antonio Alonso<sup>(1)</sup>, Silio López Guerra<sup>(2)</sup>, Georgina Agüero Gutiérrez<sup>(3)</sup>, Raúl García Carrodegua<sup>(4)</sup>, Jorge Gómez Pascual<sup>(2)</sup>, Joelis Rodríguez-Hernández<sup>(1)</sup>.***

(1) Centro de Investigaciones para la Industria Minero- Metalúrgica (CIPIMM), Carretera de Varona, Km 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub>, Capdevila, Boyeros, Ciudad de La Habana, C.P 11800; e-mail cipimm @ ip. minbas. cu

(2) Centro de Investigaciones del Petróleo ( CEINPET), Washington esquina a Churrucá, Cerro, C.P 12000, Ciudad de la Habana, Cuba; e-mail jgómez @ ceinpet. inf. cu

(3) Universidad de La Habana, Facultad de Química, Calle Zapata e/ G y Ronda, Vedado, Plaza de la Revolución, Cuba; e-mail yuyi @ fq. oc. uh. cu

(4) Laboratorio de Biomateriales, Universidad de La Habana; e-mail rgc @ biomat. uh. cu.

### RESUMEN

Se calculan los parámetros de la celda elemental de un apatito puro del yacimiento "Trinidad de Guedes" mediante la variante de polvo fotográfica de Difracción de rayos -X (Debye-Scherrer), para estudiar la naturaleza del isomorfismo aniónico del mineral de fósforo. Se determina además la composición química elemental y los contenidos de CO<sub>2</sub> estructural del apatito con la utilización del microanálisis elemental por MEB-EDAX y el Análisis Termogravimétrico (TG) para obtener la fórmula estequiométrica del mineral cubano y compararla así con las de diferentes países.

Se concluye que el mineral fundamental de fósforo de "Trinidad de Guedes" es del tipo: carbonato-fluorapatito (CFA) o francolita con un alto grado de isomorfismo aniónico estructural. Mediante el cálculo del Índice de Solubilidad Absoluta (ISA) se demuestra que el CFA de "Trinidad de Guedes" es mucho más reactivo que el de "Durango" (Nuevo México) y "La Pimienta" (Cuba), pero semejante al de "La Florida", dado el origen marino de ambos yacimientos y por estar situados en la misma provincia fosfogenética mundial: Litoral Sur del Atlántico, edad Neógeno.

El cálculo de la fórmula estequiométrica del yacimiento "Trinidad de Guedes" permite señalar que es similar a la de Túnez, Marruecos y La Florida por sustitución isomórfica total de iones fosfato por carbonato (1,22; 1,26; 1,20 y 1,18 # iones / fórmula) respectivamente, por ello su reactividad es buena y concuerda con los porcentajes de eficiencia de conversión de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> que reporta Cantera *et al* (1997) de la Empresa Cubana de fertilizantes Rayonitro (provincia de Matanzas).

### ABSTRACT

Unit cell parameters for one pure apatite sample from the "Trinidad de Guedes" deposit were calculated by the powder method of X-ray Diffraction (Debye- Scherrer), in order to study the nature of anionic isomorphism of the phosphorus mineral. Also, Electron Microprobe Analysis with EDAX and Thermogravimetric Analysis (TG) were employed for to calculate: chemical composition; structural carbonate contents and stoichiometric formula of our apatite. Later it was established the corresponding comparisons among Trinidad de Guedes CFA and from the different countries.

It was concluded that the main phosphorus mineral from the "Trinidad de Guedes" deposit is: carbonate-fluorapatite (CFA) type or francolite, and it present a high grade of structural anionic isomorphism. Also, the comparative results of the Absolute Solubility Index (ASI), demonstrates that the "Trinidad de Guedes" CFA is more reactive than "Durango" (New Mexico) and "La Pimienta" (Cuba), but similar to "La Florida" apatite, which can be explained by the sedimentary marine genesis from both deposits and, also because these are situated at the same phosphogenetic province of the world: South Atlantic Coast, Neogene age.

The results obtained shows that the Cuban deposit formula is similar from the Tunisie, Morocco and La Florida ores, taking into account the total isomorphic substitution of PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> / CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ions (1,22; 1,26, 1,20 and 1,18 ions / formula) respectively. This fact reveal a good reactivity in all rocks, making good agree with the conversions of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> reported by Cantera *et al.*, (1997) at the Cuban TVA fertilizer plant of Rayonitro Enterprise (Matanzas province).



## Introducción

Las fosforitas se clasifican entre los yacimientos de minerales industriales e incluyen fundamentalmente las rocas sedimentarias de origen marino y exógeno-continetales, en las que el **carbonato-fluorapatito (CFA) o francolita** constituye el principal mineral portador del componente útil (pentóxido de fósforo;  $P_2O_5$ ) el cual presenta peculiaridades estructurales muy singulares por su alto grado de isomorfismo. Se estima que la cantidad total de fósforo disperso en las rocas sedimentarias del planeta es del orden de  $2 \cdot 10^{15}$  toneladas de los cuales entre el 75 y 80% se agrupan en los yacimientos citados (Baturin, 1995).

Alrededor del 90% de la producción mundial de concentrados de roca fosfórica se destina a la producción de fertilizantes, en la obtención de ácido fosfórico, fósforo elemental, hidrogenofosfato de calcio ( $CaHPO_4$ ) para la alimentación animal y en la recuperación simultánea de elementos minoritarios valiosos que se asocian a las rocas por mecanismos de adsorción e isomorfismo como son: el uranio, estroncio y las tierras raras entre otros (Prévôt, 1990). El resto se emplea como recurso agrogeológico (agromenas) para aplicación directa o en mezclas con diferentes sustratos orgánicos y/o minerales para mejorar las propiedades físico-químicas de los suelos e incrementar el rendimiento de algunos cultivos.

Por lo tanto, el estudio del grado de isomorfismo aniónico que presentan los apatitos que se detectan en las rocas fosfóricas es importante porque contribuye no sólo a corroborar la génesis de los depósitos, sino que permite además predecir el comportamiento reactivo del mineral de fósforo, una propiedad físico-química decisiva en las aplicaciones agrícolas.

El objetivo del presente trabajo consiste en determinar los parámetros y volumen de la celda elemental del apatito presente en las rocas fosfóricas del yacimiento "Trinidad de Guedes" mediante el método de polvo fotográfico de difracción de rayos-X (Debye-Scherrer) y su relación con el Índice de Solubilidad Absoluta (ISA), comparándose los valores que se obtienen con el del yacimiento cubano de origen de infiltración residual "La Pimienta" y el apatito de "Durango" en Nuevo México, y por otra parte realizar el cálculo de la fórmula estequiométrica del CFA del depósito "Trinidad de Guedes" y compararla con las de diferentes países para inferir en ambos casos el comportamiento reactivo de las rocas ya sea en los procesos de fabricación de fertilizantes o como fuente de agromenas.

## Materiales y métodos

Las muestras objeto de estudio se seleccionaron por los geólogos Alemán I y H. Alvarez *et al.* (1991) durante el desarrollo de los trabajos de Exploración Orientativa - Detallada del yacimiento "Trinidad de Guedes" y corresponden a la toma de muestras tecnológicas MT-1, 2, 3 y 4 representativas de los bloques productivos de reservas que conforman el depósito.

A partir de las muestras litotecnológicas de fosforitas granulares MT-1, 2 y 4 se procede a la separación de la fracción monomineral mediante la clasificación granulométrica con corte en la fracción (-0,2+0,1 mm) según proponen Lima *et al.* (1987), Hernández y Montejo (2001). A continuación, las fracciones se tratan con bromoformo grado reactivo (PA), se lavan con etanol, se secan y homogenizan, separándose de estas el apatito puro bajo el microscopio binocular. El diagrama por el método fotográfico (debyeograma) de la fracción monomineral representativa de las rocas que componen el yacimiento, se realiza en cámara de 114 mm de diámetro respectivamente, radiación  $K\alpha$  del Fe; filtro: Mn; tiempo de exposición a la radiación: 4 horas; diferencia de potencial aplicada: 30 kV; corriente anódica: 20 mA.



Para realizar el análisis, la muestra se tritura cada en un mortero de ágata hasta polvo muy fino y se le adiciona una pequeña porción de polvo de germanio como sustancia de calibración interna para la corrección de valores angulares, cuyo patrón de difracción corresponde a la tarjeta PCPDF: 4-545. Luego la mezcla se adhiere a una fina fibra de vidrio que se inserta en el eje de giro de la cámara Debye-Scherrer de diámetro 114 mm y con posterioridad se coloca la película con la disposición de Straumanis. Luego las muestras se exponen a la radiación  $K\alpha$  del Fe filtrada con Mn durante 4 horas. Finalizada esta etapa las placas se revelan y se dejan secar.

Las determinaciones de las distancias interplanares se realizan a través de los ángulos de difracción medidos para cada reflexión y con el auxilio del programa Ttod para PC. Para la interpretación del diagrama de polvo se utiliza la base de datos PCPDF WIN, versión 1.30, JCPDS-ICDD/ 1997 compatible con WINDOWS 98 para Office 2000.

Para el cálculo de los parámetros reticulares se emplea el Programa LSUCRI de Garvey (1986). En el caso de los parámetros del apatito del yacimiento cubano "La Pimienta" se utilizaron los datos que reporta González (1982).

A partir del valor del parámetro  $a$  de la celda elemental del apatito (Sistema cristalino Hexagonal) se calcula el Índice de Solubilidad Absoluta (ISA) de  $P_2O_5$  de rocas fosfóricas en: citrato de amonio, ácido fórmico y ácido cítrico que propone McClellan (1972) según:

- (1) ISA (citrato de amonio; pH 7) =  $421,4 (9,369 - a)$**
- (2) ISA (ácido cítrico 2%) =  $611 (9,378 - a)$**
- (3) ISA (ácido fórmico 2%) =  $1091 (9,367 - a)$**

Los termogramas TG y TGD se determinan en un Derivatógrafo MOM 1500-Q. Se emplean crisoles de cerámica tamaño mediano;  $\alpha - Al_2O_3$  calcinada como material de referencia; atmósfera del horno: aire sin turbulencia; termopares Pt / Pt (Rh-10 %); sistema de registro: X:Y; sensibilidad de los canales: ATD: 250  $\mu V$ ; TG: 500  $\mu V$ ; DTG: 1mV; tiempo de medición: 100 minutos; velocidad del papel: 2,5 mm / min; peso de muestra: entre 450-600 mg; velocidad de calentamiento: 10 $^{\circ}C$  / min.

Previo al proceso de preparación y registro de las termogramas se realiza la calibración metrológica del instrumento termoanalítico con el empleo de un patrón de oxalato de calcio monohidratado de pureza analítica (grado PA). Con posterioridad las muestras se colocan en una desecadora que contiene silica gel o nitrato de magnesio hexahidratado durante 72 horas.

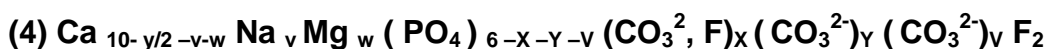
El análisis granulométrico de las muestras tecnológicas se realiza con el empleo de los tamices según norma ASTM de 0,315; 0,10 y 0,032mm respectivamente.

El análisis mineralógico se realiza con un microscopio binocular MBS-1. Los aumentos que se emplean en el sistema óptico son: lentes oculares (8 X, 12,5 X); lente objetivo (2X). Para la separación del CFA mediante líquidos densos se utiliza bromoformo grado reactivo (PA).

Los contenidos químicos de los elementos que componen el apatito monomineral se obtienen en un Microscopio Electrónico de Barrido Philips con EDAX y se utiliza el método de corrección de Rao y Berner (1995). Los parámetros de operación utilizados son: voltaje 25Kv; detector standard; resolución: 146,34; tiempos de exposición al haz de electrones: entre 21 y 115 seg; ángulo de elevación del detector: 27,73 $^{\circ}$ ; constante de tiempo: 40 seg; sin inclinación del haz de electrones. Para el caso de las rocas de Túnez, Marruecos, La Florida y Carolina del Norte se utilizaron los datos del microanálisis elemental que reporta McClellan, 1980 (en Baumer *et al.*



1986). El cálculo de las fórmulas estequiométricas se hizo con el empleo de la expresión de Baumer *et al.*, 1986 (en Prévôt, 1990) que plantea:



Los coeficientes “x” e “y” se calculan:

$$n = x + y + v$$

$$n^1 = 2 + x$$

donde: n; es el número de iones  $\text{CO}_3^{2-}$  / fórmula

$n^1$ ; es el número de iones  $\text{F}^-$  / fórmula.

## Resultados y discusión

En la tabla I se presentan los resultados de la evaluación del diagrama de polvos fotográfico de Debye-Scherrer del apatito monomineral del yacimiento “Trinidad de Guedes”.

A partir de los valores requeridos del diagrama anterior según el programa LSUCRI para computadora personal (CP) de Garvey (1986), se determina mediante refinamiento de la celda unitaria e indexado, los parámetros y volumen de la celda elemental del apatito: **a = 9,319 Å (8); c = 6,912 Å (10); V = 519,8 ± 9 Å<sup>3</sup>**, se concluye que se trata de la variedad carbonática del apatito: Carbonato-fluorapatito (CFA) o francolita, debido a la contracción apreciable del parámetro **a** y corresponde al hecho que: iones  $\text{PO}_4^{3-}$  se sustituyen por  $\text{CO}_3^{2-}$  en la red cristalina del mineral lo que concuerda con lo reportado por Le Geros (1990) y Perdikatsis (1990).

Por otra parte, los contenidos de carbonato estructural que se calculan por TG-DTG permiten señalar que el CFA de “Trinidad de Guedes” presenta un alto grado de isomorfismo aniónico y al que corresponde un valor de 5,61 %  $\text{CO}_2$ .

Se destaca la utilidad aplicada que presenta el resultado obtenido del parámetro de la celda elemental **a** del CFA con relación al Índice de Solubilidad Absoluta (ISA) de la roca fosfórica del yacimiento “Trinidad de Guedes” en diferentes disolventes, los valores que se obtienen se presentan en la Tabla II.

**Tabla II. Resultados del ISA en el CFA presente en rocas fosfóricas cubanas y de diferentes países.**

DEPOSITO	ISA (A. CITRICO; 2%)	ISA (A. FORMICO; 2%)	ISA ( C. DE AMONIO) pH= 7
Trinidad de Guedes	36	52	21
Durango (N. México)	2	9	2,5
La Pimienta (Cuba)	9	12	4
La Florida (USA)	34	49	20

Los valores notablemente más bajos para los CFA de “Durango” y “La Pimienta” guardan correspondencia con lo planteado por Le Geros (1990) y González (1982) referente al grado de





carbonatación tan bajo para estos apatitos por tratarse de un fluorapatito (FA) y CFA de bajo contenido de CO<sub>2</sub> estructural.

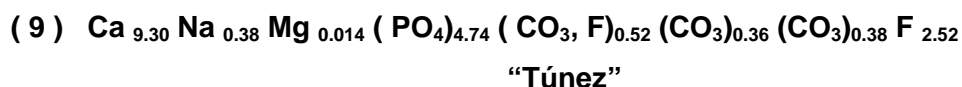
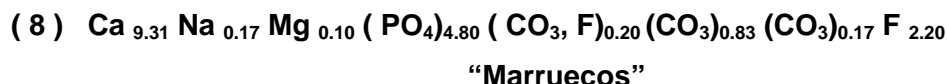
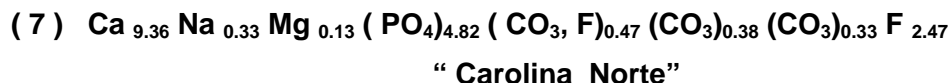
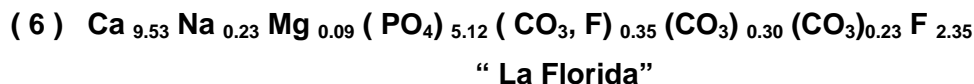
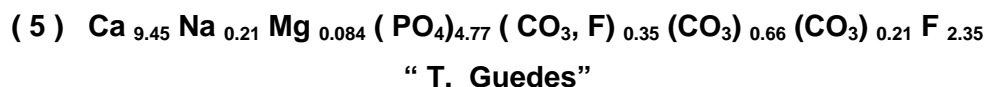
El análisis de los resultados anteriores del ISA permiten establecer que la roca de “Trinidad de Guedes” es mucho más reactiva que la del depósito cubano “La Pimienta” y “Durango” en Nuevo México y semejante a la de “La Florida”, lo cual se corresponde con la génesis sedimentario - marina de ambos depósitos y su similar posición geológico- estratigráfica o provincia fosfogenética: Litoral Sur de la cuenca de La Florida según plantea Riggs, 1984 (en Mederos 1984). Lo anterior se explica porque en condiciones marinas existe una mayor actividad de iones carbonato en las aguas de poro fosfato-sedimento y esto provoca un incremento del grado de isomorfismo aniónico en el CFA durante el proceso de precipitación, por tanto el número total de imperfecciones en la estructura cristalina del apatito aumenta favoreciendo de esta forma su reactividad.

Los resultados del microanálisis elemental por MEB-EDAX del CFA de “Trinidad de Guedes” se presentan en la Tabla II conjuntamente con los de rocas de Marruecos, La Florida, Túnez y Carolina del Norte según reporta McClellan, 1980 ( en Baumer *et al.* 1986).

**Tabla III. Resultados del análisis químico por MEB-EDAX del CFA de “Trinidad de Guedes” y en rocas sedimentarias marinas de diferentes países.**

%	La Florida	C. Norte	Marruecos	Túnez	T. Guedes
<b>CaO</b>	55,50	55,30	54,99	55,20	<b>55,09</b>
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,72	1,04	0,55	1,20	<b>0,69</b>
<b>MgO</b>	0,36	0,52	0,42	0,60	<b>0,35</b>
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	37,10	35,30	35,86	34,70	<b>35,28</b>
<b>CO<sub>2</sub></b>	3,95	5,36	5,55	5,70	<b>5,61</b>
<b>F</b>	4,56	4,85	4,40	4,93	<b>4,66</b>

Las fórmulas estequiométricas de los CFA que se asocian a las rocas son:







La fórmula propuesta para “T. Guedes” guarda similitud con la de “Marruecos”, “Túnez” y “La Florida” (ec. 8, 9 y 6) en lo que se refiere al grado de sustitución isomórfica total de iones  $\text{PO}_4^{3-}$  por  $\text{CO}_3^{2-}$  (1,22; 1,20 y 1,26 # iones / fórmula respectivamente), por ello su reactividad se considera alta y similar en las tres rocas. Al respecto, Cantera *et al.* (1997) obtienen en el país por cientos de Eficiencia de Conversión de  $\text{P}_2\text{O}_5$  semejantes para las rocas de “Trinidad de Guedes” (42%) y “Túnez” (53%) cuando estas se utilizan en la producción de fertilizantes granulados NPK mediante el proceso TVA en la Empresa Rayonitro de Matanzas.

## Conclusiones

1. El mineral de fósforo fundamental, portador del componente útil  $\text{P}_2\text{O}_5$  en las rocas del yacimiento “Trinidad de Guedes” es: carbonato-Fluorapatito (CFA) o francolita, cuyos parámetros reticulares son:  **$a = 9.319 \text{ \AA}$  (8)  $\text{\AA}$ ;  $c = 6.912 \text{ (10) \AA}$ ,  $V = 519.8 \pm 9 \text{ \AA}^3$**  y permiten señalar el alto grado de isomorfismo aniónico por sustitución de iones  $\text{PO}_4^{3-}$  por  $\text{CO}_3^{2-}$  en la estructura de dicha especie mineral.
2. La valoración termoanalítica por TG – DTG confirman la naturaleza carbonática del apatito de “Trinidad de Guedes” y el origen sedimentario marino del depósito, obteniéndose un de 5,61%  $\text{CO}_2$  estructural en el CFA.
3. Se comprueba que la fórmula estequiométrica del CFA del yacimiento “Trinidad de Guedes” guarda similitud con la de Marruecos y Túnez en cuanto al grado de isomorfismo total de iones  $\text{PO}_4^{3-} / \text{CO}_3^{2-}$  y concuerda con los por cientos de eficiencia de conversión de  $\text{P}_2\text{O}_5$  de las rocas, lo que indica buena reactividad y favorece su empleo en la producción de fertilizantes o como recurso agrogeológico.
4. El análisis de los resultados del ISA permiten establecer que la roca de “Trinidad de Guedes” es mucho más reactiva que la del depósito cubano “La Pimienta” y “Durango” en Nuevo México y semejante a CFA de “La Florida”, hecho que se explica debido a la génesis sedimentaria marina de ambos depósitos situados en la misma provincia fosfogenética del Litoral Sur de la cuenca de La Florida.

## Bibliografía

- Alemán I. H. Alvarez, D. Carballo y otros, (1991); “Exploración Orientativa y Detallada del yacimiento de fosforitas Trinidad de Guedes”, Oficina Nacional de Recursos Minerales (ONRM), Informe 4023, MINBAS, Cuba.
- Baturin G, J. Lucas, L. Prévôt-Lucas (1995); “Phosphorus behaviour in marine sedimentation. Continuous P - behaviour versus discontinuous phosphogenesis”. C.R Acad. Sci., Paris, 231, série IIa, 263-278.
- Baumer A, M. Genteaume, L. Khalidou (1986); “Réflexions á propos d’apatites des phosphates sédimentaires”, Chemical Geology, Vol. 54, pag. 311-318.
- Cantera V, M. S Suárez, N. S Suárez (1997); Utilización de minerales fosfóricos para la producción de fertilizantes completos granulados mediante el proceso TVA en la Empresa Rayonitro, Memorias de la 4<sup>ta</sup> Reunión Internacional de la Red Latinoamericana de Roca Fosfórica, EXPOCUBA.
- Garvey R (1986) , “LSUCRI PC Unit Cell Refinement with Indexing for the Personal Computer” Powder Diffraction, N<sup>o</sup> 1, pag. 114-116.
- González C.R, (1982) “ Carácter del isomorfismo de los apatitos del yacimiento La Pimienta”, Serie Geológica, Centro de Investigaciones Geológicas, N<sup>o</sup> 5, pag. 6-13, MINBAS, Cuba.
- Hernández N, E Montejo y otros (2001); “Obtención de concentrados de fosforitas a partir de la mena tipo III del yacimiento Trinidad de Guedes”, Jornada Científica Anual de la Filial Habana, Sociedad Cubana de Geología.
- Le Geros R.Z (1991), “Phosphate in Oral Biology and Medicine” (Monograph), Howard M. Myers (ed.), Vol. 15, 200 pag, 101 fig.



- Lima A.O (1987) "Utilización de la fosforita cubana para la producción de fertilizantes fosfatados", Tesis Doctoral, Moscú, 122 pag. (en ruso).
- Mederos P, (1984)," Regularidades de distribución y composición sustancial de las fosforitas de la región Güines - Pipián". Tesis Doctoral, Moscú, 182 pág. (en ruso).
- McClellan G.H (1972), " Evaluation des Phosphates naturels pour l' application directe", Comité Agronomique de L' Hyperphosphate, Missillac (Loire Atlantique), 12-14 Decembre.
- Perdikatsis B (1990); " X-ray Powder Diffraction study of francolites by the Rietveld method". Materials Science Forum, Vol. 79-82, pag. 809-814.
- Prévôt L (1990); "Geochemistry, Petrography, Genesis of Cretaceous–Eocene Phosphorites. The Ganntour Deposit (Morocco): a type example". Memories de la Société Géologique de France, N° 158, 232 pag.
- Rao J.L, R.A Berner (1995), "Development of an electron microprobe method for the determination of phosphorus and associated elements in sediments", Chemical Geology, Vol. 125, pag. 169-184



**Tabla I. Angulos de difracción ( $\theta$ ), distancias interplanares  $d$  (Å), índices de Miller (hkl) e intensidades relativas ( $I/I_r$ ) del CFA monomineral.**

N/O	(hkl)	$2(\theta)$ corregida	$I/I_r$	$d$ (Å) corregida
1	(110)	13,60	<10	8,16
2	(200)	27,75	<10	4,04
3	(002)	32,55	40	3,46
4	(102)	35,56	14	3,17
5	(210)	36,96	20	3,06
6	(211)	40,71	100	2,78
7	(300)	42,06	60	2,70
8	(202)	43,31	30	2,63
9	(301)	45,20	<10	2,52
10	(212)	49,90	<10	2,296
11	(310)	51,10	20	2,246
12	(221)	52,00	<10	2,209
13	(311)	53,95	<10	2,136
14	(113)	56,00	<10	2,063
15	(400)	57,60	<10	2,032
16	(203)	57,90	<10	2,001
17	(222)	60,10	30	1,9343
18	(312)	61,90	10	1,8834
19	(213)	63,50	30	1,8407
20	(321)	65,76	20	1,7842
21	(410)	66,81	20	1,7596
22	(402)	67,76	20	1,7376
23	(004)	67,81	20	1,7367
24	(322)	72,96	<10	1,6292
25	(420)	79,20	<10	1,5331
26	(421)	80,50	<10	1,4990
27	(502)	82,96	<10	1,4624



## DESARROLLO DE NUEVAS TECNOLOGÍAS PARA EL APROVECHAMIENTO DE MÍNERALES INDUSTRIALES.

***Ing. Lourdes Bobes<sup>(1)</sup>; Ing Emilio Montejo; Lic. Fátima Bugallo; Ing. Martha Velázquez; Ing. Carmen Camporredondo; Lic. Esteban Alfonso; Ing. Nayda Hernández; Germán Antonio Alvarez, Ing Carlos M. Navarrete; MSc. Antonio Vera Blanco.***

<sup>(1)</sup> Centro de Investigaciones para la Industria Minero Metalúrgica (CIPIMM)

### RESUMEN

Los objetivos del trabajo son: mejorar el mercado actual de los Minerales Industriales cubanos, mediante el desarrollo de tecnologías para la diversificación de productos con alto valor agregado; dar solución a los problemas de las producciones actuales y lograr la asimilación de nuevos minerales.

El trabajo está enfocado a la obtención de productos para la agricultura; el desarrollo de nuevos productos a partir de aluminosilicatos (bentonitas y zeolitas) y otros productos para la industria cerámica y del petróleo.

Para el desarrollo de productos agrícolas se estudiaron procesos de obtención de sales de potasio a partir de minerales y de salmueras marinas. Se desarrolló un fertilizante completo con feldespato Hatillo (11.4% K<sub>2</sub>O), roca fosfórica de baja ley y Zeolita amonica.

Con la bentonita Managua tipos I y II se estudió un proceso de presecado y natrificación in "situ" el cual fue introducido industrialmente con resultados satisfactorios fundamentalmente en incremento de la capacidad de procesamiento, aumento de rendimiento en peso, disminución del consumo de combustible y aumento de la calidad del producto final.

Se desarrollaron tecnologías de obtención de zeolitas modificadas aplicables a descontaminación de metales pesados en corrientes líquidas.

Para cerámica se beneficiaron baritas y se desarrolló la tecnología de obtención de carbonato de bario, calidad cerámica. Se realizó un estudio de mercado de productos del bario y se definió la factibilidad de producción de barita (BaSO<sub>4</sub>) como agente de perforación de pozos de petróleo.

### A COMPLET DEVELOPMENT OF NEW TECHNOLOGIES TO USE INDUSTRIAL MINERALS.

#### ABSTRACT

The objectives of this work are: to improve present market of Cuban industrial minerals through the development of technologies to diversify the products with a high added value; give solutions to the problems of present productions and to achieve the assimilation of new minerals.

This work is focused to obtain new products for agriculture, the development of new products based on alumino-silicates (bentonites and zeolites) and other products for the ceramic and petrol industries.

To develop the agricultural products some processes to obtain potassium salts from minerals and sea brines were studied. A complete fertilizer with feldspar from "Hatillo" was developed (11.4% K<sub>2</sub>O), low grade phosphoric rock and amonio zeolite.

With bentonite types I and II from Managua, a pre-drying and natrification process was developed in situ and later introduced in industry with satisfactory results, mainly in the increase of the processing capacity, the increase of the yield in weight, less fuel consumption and an increase of the quality of the final product.

Technologies to obtain modified zeolites were also developed and applied to decontamination of metals in waters. For ceramics, new minerals were benefited and evaluated at industrial scale.



A market study was carried out for barium products and the feasibility of producing barite ( $\text{BaSO}_4$ ) was defined, to be used as an agent for petrol pits drilling .

## Introducción

Los minerales industriales han ido ocupando paulatinamente, a nivel mundial, un espacio importante en las economías de diferentes países, por su amplia utilización en diversas ramas de la industria.

Durante años se han realizado diversos trabajos para diversificar los usos de nuestros minerales industriales e incrementar su calidad, aportándoles valor agregado para convertirlos en fuentes de sustitución de importaciones y exportaciones.

El presente trabajo tuvo por objetivo desarrollar nuevas tecnologías - a partir de algunos de nuestros minerales industriales – enfocadas a los siguientes aspectos:

- Aprovechamiento del potencial de agromenas.
- Desarrollo de nuevos productos a partir de aluminosilicatos (bentonitas y zeolitas).
- Productos para la industria cerámica y del petróleo

El tipo de logro estuvo enmarcado en la Investigación-Desarrollo aplicada y trabajos de desarrollo tecnológico. Se utilizaron métodos de beneficio, lixiviación, activación mecanoquímica, sorción y desorción y cristalización.

## Agromenas

El objetivo de esta etapa fue desarrollar tecnologías para la obtención de compuestos de potasio, fósforo y nitrógeno, utilizables en la agricultura, partiendo de nuestras fuentes minerales.

Uno de los elementos más usados en fertilizantes agrícolas es el potasio pues juega un importante papel fundamentalmente en el metabolismo de los carbohidratos y las proteínas e intensifica la utilización de nitrógeno en forma amoniacal y la capacidad para retener el agua, entre otras muchas funciones.

Los cultivos más exigentes al potasio son las viandas, las hortalizas, cítricos, girasol y el tabaco.

La potasa (“potash”) es un término comercial para una variedad de minerales, menas y productos refinados, todos los cuales contienen el elemento K en una forma soluble en agua [16].

Geológicamente, el término mena potásica se describe como menas que contienen variadas proporciones de minerales de silvita ( $\text{KCl}$ ) y carnalita ( $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).

La principal mena para la producción de potasio es usualmente silvinita (silvita + halita ( $\text{NaCl}$ ), aunque realmente la habilidad para manipular económicamente la química de salmueras se refiere a la carnalitita (carnalita + halita). [7, 8, 10, 15]

Los compuestos potásicos usados fundamentalmente en la agricultura según la FAO [6] son el sulfato y cloruro de potasio y fertilizantes potásicos puros o complejos: nitrógeno – fósforo-potasio (NPK).



En Cuba, las principales fuentes de potasio son el agua de mar y las salmueras salinas, feldespatos y caolines (con potasio prácticamente insoluble) y algunos subproductos industriales como los hollejos de cacao, el polvo de cemento y la vinaza.

### **Materiales utilizados para la obtención de potasio.**

La fuente mineral de mayor contenido de potasio localizada fueron las tobas Nitroclásticas de Hatillo [4]. La caracterización de las muestras representativas utilizadas reflejó que se trata de un feldespato potásico del tipo sanidina desordenada. Su fórmula química es  $\text{KSi}_3\text{AlO}_8$  y posee una pequeña cantidad de montmorillonita.

La caracterización química de la muestra es (%):

$\text{K}_2\text{O}$	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{FeO}_3$	$\text{FeO}$	$\text{SO}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$
11.40	50.82	15.44	0.68	4.52	0.09	0.13	0.06

Las reservas de este mineral son de dos millones de toneladas.

La otra fuente importante utilizada fueron las salmueras de la producción salinera, después de la separación del magnesio mediante precipitación con soluciones amoniacales [1, 2].

Se utilizaron salmueras de densidad 26.6°Be y con la siguiente composición química: (g/L)

K	$\text{NH}_4$	Mg	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4$	Na
5.64	21.43	2.55	162.38	31.65	84.95

### **Extracción del potasio de salmueras**

La producción de 100000 t anuales de sal ( $\text{NaCl}$ ) aportan salmueras con contenidos de 2800t de  $\text{KCl}$ ; sin embargo la alta concentración de  $\text{NaCl}$  en los licores dificulta el proceso tecnológico de extracción del potasio, que está basado en cristalizaciones isotérmicas y politérmicas.

Las investigaciones previas sobre la obtención de magnesio [1,2] de salmueras residuales, se complementarían con una explotación integral del recurso, con la extracción del K.. En adición las sales de amonio presentes deben cristalizar isomórficamente con las sales de potasio, lo que permitiría precipitar sales mezcladas  $\text{K-NH}_4$ . Se desarrolló una tecnología basada en el siguiente esquema tecnológico:

El licor proveniente del proceso de obtención de  $\text{Mg(OH)}_2$  es neutralizado con ácido sulfúrico hasta pH 7-7.3, con un consumo de 12L por  $\text{m}^3$  de salmuera. Se envía entonces a una etapa de evaporación solar hasta concentrar 60%, el volumen inicial. El licor pasa a una etapa de cristalización selectiva a 95°C, evaporándose el 40% de volumen inicial. Por enfriamiento a 25°C se precipita el K, que en su primera etapa produce una sal con contenidos de 2.4% de  $\text{K}_2\text{O}$  19.3 de  $\text{NH}_4$  y 12% de Na.

Para aumentar el contenido de  $\text{K}_2\text{O}$  se requieren 2 etapas posteriores de disoluciones y recristalizaciones con lo cual se eleva el % de  $\text{K}_2\text{O}$  hasta 10% y el de  $\text{NH}_4$  hasta 60%, y se disminuye la relación  $\text{NaCl} / \text{K}_2\text{O}$  hasta 1.5.

### **Discusión sobre la extracción de potasio de salmueras.**



Por el proceso desarrollado es posible obtener una sal  $K-NH_4$  con un contenido de NaCl del 15% aplicable a muchos cultivos (excepto el tabaco).

Sin embargo, el proceso es complejo y requiere gasto de energía considerable.

Evidentemente la química de salmueras se invierte en económica cuando se parte de carnalitas y silvitas, en que la concentración de K inicial es mucho mayor que la obtenida con salmueras marinas [9].

El proceso básico utilizado en ambos casos es la cristalización selectiva del K el cual está basado en que a medida que se incrementa la temperatura la solubilidad del KCl aumenta, mientras que la del NaCl disminuye algo a 100°C [7, 8]. Sin embargo es importante que la relación K / NaCl inicial no sea muy baja para hacer el proceso más simple y económico.

### **Obtención de fertilizantes a partir de feldespato Hatillo.**

Con la referida muestra representativa del mineral del yacimiento Hatillo, con un contenido de 11,4 % de  $K_2O$ , se estudió la solubilización del potasio por varios métodos, utilizando la muestra molida -1 mm y también tratada mecanoquímicamente, mediante la valoración de efectos mecánicos de molienda en tiempos desde 15 hasta 60 min sobre la modificación de la estructura [13] sumamente estable de este feldespato ante tratamientos con ácidos concentrados.

Los resultados se evaluaron por el estudio de la cinética de liberación del potasio con diferentes soluciones. La solución lixiviadora óptima entre las utilizadas fue con  $KH_2PO_4$ , obteniéndose 5,22 % de recuperación de  $K_2O$ . El efecto mecanoquímico disminuyó el tiempo de lixiviación pero no tuvo apreciable influencia en el grado de recuperación.

Estos valores aunque resultan bajos, son adecuados para la formulación de fertilizantes de liberación lenta.

Conociéndose los resultados satisfactorio del uso de la zeolita amónica en la formulación de compuestos como los zeofert en la agricultura [14] se decide preparar una fórmula fertilizante NPK utilizando: mineral Hatillo (11,4 % k) roca fosfórica de baja ley de Trinidad de Güedes tipo III (14 %  $P_2O_5$ ) y zeolita Tasajeras en forma amonio como portadora del nitrógeno.

Se realizó un estudio cinético de desorción del potasio y el fósforo con la fórmula óptima NPK= 2-7-2, con tiempos de contacto desde 0 hasta 48 días, obteniéndose una desorción lenta del K y el P útil para la formulación de fertilizantes organominerales.

Se realizó la evaluación agronómica preliminar por el Instituto de Suelos, con resultados positivos en el desarrollo foliar, radicular y el aprovechamiento de agua, respecto al suelo de bajo potasio como testigo en los cultivos valorados.

### **Nuevos productos a partir de aluminosilicatos.**

#### **Bentonita.**

Las bentonitas cálcicas requieren de natrificación o sea tratamiento con carbonato de sodio (soda ash) para impartirles propiedades de hinchamiento, plasticidad, grado coloidal y pH [5]

Tienen innumerables usos en la industria y se emplean ampliamente como aglomerantes en moldes de fundición, así como en la formación de pelets y en lodos de perforación del petróleo.





En Cuba existe una planta que procesa bentonita del yacimiento Managua, para la industria nacional, en forma granulada y micronizada.

La bentonita natrificada es una arcilla formada principalmente por Montmorillonita y una proporción de beidelita, con cantidades pequeñas de rocas ígneas, álcalis, alcalinotérreos y hierro férrico en forma de polvo fino.

En el presente trabajo se desarrolló una tecnología de presecado y natrificación “in situ” de las bentonitas tipo I (> 80 % de montmorillonita) y tipo II (70-80 % de montmorillonita) del yacimiento Managua.

La tecnología fue introducida a nivel industrial [11] estudiándose diferentes dosificaciones de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en varios lotes experimentales.

Los estudios de la cinética del oreo en las condiciones de la temporada de seca, demuestran que es posible en 6 a 9 días alcanzar un nivel de humedad < 25 %, lo que permite una fácil manipulación del mineral, cuyo peso volumétrico in situ resultó de 1 t mineral seco/m<sup>3</sup>.

La dosificación óptima de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  resultó de 5 %, para satisfacer las propiedades del producto final que satisfagan los requerimientos para la exportación.

Las pruebas industriales demostraron que con esta nueva tecnología se disminuyen los costos de producción sustancialmente, con un incremento de la capacidad de procesamiento en 6,6 veces, un aumento de rendimiento en peso de la fracción útil de más del 50 %, disminución del consumo de combustible en 3 veces y aumento de la calidad del producto final.

Se diversificaron los productos de bentonita, con el desarrollo de tecnologías para “bentonita cama de mascotas” y “grado farmacéutico”.

## **Zeolita.**

Entre los múltiples usos de las zeolitas naturales uno de los más apropiados es en los procesos de depuración de corrientes líquidas, modificando alguna de sus propiedades.

Los minerales de zeolita existentes en el país (clinoptilolita y mordenita) poseen muy buenas propiedades para dichos usos. Se dispone en la actualidad de tres plantas de procesamiento, con una capacidad instalada de aproximadamente 150000 t/año. La de mayor capacidad es la de Tasajeras en Villa Clara.

Con zeolita Tasajeras en granulometría 0,5-1 mm se desarrolló un adsorbente para Mn, Fe y Ni, basado en la modificación a base de compuestos de Mn (recubierta con  $\text{Mn O}_2$ ) [12]. Se obtuvo un contenido de Mn total de 0,014 g/g de adsorbente y más del 95 % del  $\text{Mn}^{2+}$  fue oxidado a  $\text{Mn O}_2$  y depositado sobre la superficie del grano zeolítico.

El análisis mineralógico realizado al adsorbente arrojó que existe un 29 % de zeolita con diseminación parcial y un 67% con entrecrecimiento total.

El producto presenta buena estabilidad química-mecánica en un rango de pH desde 3 hasta 7.



Las pruebas de adsorción realizadas en sistema dinámico (punto de ruptura) demostraron la selectividad de este adsorbente por los metales hierro y manganeso en comparación con el níquel. El proceso de desorción resultó efectivo para los tres metales.

Con los resultados obtenidos se elaboró la tarea técnica [3] para la modificación de la zeolita Tasajeras, con vista a su utilización como adsorbente en la remoción de metales pesados.

El proceso consta de las siguientes etapas:

- Clasificación por vía húmeda de la fracción – 1 + 0,5.
- Conversión de la zeolita a la forma sódica.
- Lavado.
- Impregnación de la zeolita sódica con  $Mn^{2+}$
- Lavado.
- Precipitación in situ del  $MnO_2$ .
- Secado y envase.

### **Productos para la industria cerámica y del petróleo.**

Sobre el tema de materiales para la industria cerámica, el énfasis fundamental estuvo enfocado en los compuestos de bario.

La obtención de concentrados de barita en Cuba es posible a partir de las menas de barita de las zonas occidental y oriental del país los cuales varían en cuanto a pureza y grado de estudio.

En la zona de Matahambre en la región occidental existen depósitos con contenidos variables de  $BaSO_4$  con posibilidades de obtención de concentrados de alta ley (> 90%). También están depositadas las colas de la planta de Oro Castellanos con contenidos de 17,5 %  $BaSO_4$ , con las cuales realizamos pruebas de flotación utilizando 3 colectores: aceite de caña, ácido oleico y aero Promotor 825. Se obtuvieron concentrados de 90 %  $BaSO_4$  y recuperaciones de 37%, 44% y 52 % con los respectivos colectores.

Se desarrolló la tecnología para la obtención de  $BaCO_3$  de calidad cerámica a partir de concentrados de barita ( $BaSO_4$ )

La única reacción que permite el acceso a la química del bario es la reducción a sulfuro, mezclando barita y carbón fino para su calcinación. El sulfuro obtenido se lixivia con agua caliente para obtener  $BaS$  soluble, a partir del cual se producen los compuestos de Ba.

Para el estudio de la obtención de  $BaCO_3$  se partió de una muestra de concentrado de Barita del yacimiento “El Indio”, obtenida por medio de esquema de beneficio desarrollado por nuestro centro, logrando un contenido de  $BaSO_4$  de 91,3 %.

En el proceso de reducción en el sistema dinámico se estudiaron como parámetros fundamentales la temperatura, el tiempo y el consumo de carbón como agente reductor, siendo la temperatura óptima de 950°C, tiempo de 1,5 h y consumo de carbón de 1,8 veces el estequiométrico.

Se estudió el proceso de aglomeración en peletizador de disco empleando como agente aglomerante melaza.



La lixiviación óptima para alcanzar la máxima solubilidad del BaS se obtuvo con una relación líquido/sólido de 7/1, tiempo 13-15 min, logrando licores de 114 g/L de BaS.

El estudio de la obtención del BaCO<sub>3</sub> se realizó precipitando, con NaCO<sub>3</sub> y CO<sub>2</sub>, siendo el consumo de 0,6 g de NaCO<sub>3</sub> por gramo de BaS y 1,06 L de CO<sub>2</sub>.

Se logra obtener un BaCO<sub>3</sub> con pureza de 98,5 %.

Como conclusión de un estudio de mercado de productos del bario se realizó el estudio conceptual de factibilidad de producción de concentrado de barita para su uso como lubricador en perforaciones de profundidad en la extracción del petróleo nacional. Se consideró la utilización de las instalaciones del CIMO, de la Empresa Geominera de Occidente, y como materia prima se utilizaron las colas de Oro Castellanos.

Los resultados en moneda libremente convertible fueron muy positivos, para satisfacer la demanda de barita para lodos de perforación (1200t/año)

## Conclusiones.

- Es factible obtener un fertilizante NPK por mezcla simple de mineral del yacimiento Hatillo portador de potasio (11,4 % K<sub>2</sub>O), roca fosfórica de baja ley Tipo III de Trinidad de Guedes, portadora de fósforo (14 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) y zeolita Tasajeras amoniacal, con la cual se logra la solubilización del potasio y del fósforo en un proceso lento, que resultó positivo en la evaluación agronómica.
- En la extracción de potasio de salmueras salinas provenientes de la precipitación del magnesio con solución amoniacal, se pueden producir sales de potasio-amonio con 10 % K<sub>2</sub>O, 60 % de NH<sub>4</sub> y una relación NaCl/K<sub>2</sub>O de 1,5, aplicables a cultivos no sensibles al cloruro.
- Se requieren 2 etapas de recristalización de la sal de potasio separada por cristalización selectiva, para elevar la concentración de K<sub>2</sub>O desde 2,4 % a 10 % y la de NH<sub>4</sub> de 19,3 % hasta 60 %, lo cual conlleva un gasto de energía considerable.
- La tecnología de secado y natrificación "in situ" desarrollada para la bentonita Managua, e introducida a nivel industrial, permitió una disminución de los costos de producción por un incremento de la capacidad de procesamiento en 6,6 veces, un aumento de rendimiento en peso de la fracción útil de más del 50 %, disminución del consumo de combustible en 3 veces y aumento de la calidad del producto final.
- El adsorbente desarrollado a partir de la zeolita Tasajeras, para la descontaminación de manganeso, hierro y níquel de corrientes líquidas presentó más del 95 % del Mn oxidado como MnO<sub>2</sub> y buena estabilidad química-mecánica en un rango de pH 3-7.  
Las pruebas de adsorción demostraron la selectividad del adsorbente para los metales hierro y manganeso.  
El proceso de desorción resultó efectivo para los tres metales.
- Por la tecnología de obtención de carbonato de bario, calidad cerámica a partir del concentrado de barita del yacimiento "El Indio" se produce un producto final con 98,5 % de pureza como BaCO<sub>3</sub>.
- Es factible técnica y económicamente la producción nacional de barita (BaSO<sub>4</sub>) con pureza > 90 %, para uso fundamental como lubricador en perforaciones de profundidad en la extracción del petróleo.



## Bibliografía

- [1] Bobes L., A Valdés, N. Hernández. (2000). Obtención de hidróxido de magnesio y óxido de magnesio activo I-429 CIPIMM
- [2] Bobes L, N Hernández, (2000). Tarea técnica para la obtención de óxido de magnesio activo – I 430 CIPIMM
- [3] Bugallo M.F., E. Alfonso (2002). Tarea Técnica para la preparación de una zeolita modificada con  $MnO_2$  para la remoción de metales pesados. I-432. CIPIMM
- [4] Cruz F. (1995). Objetivo E.O.D. Tobas zeolitizadas Olimpo. Informe 4417. Fondo geológico. MINBAS.
- [5] Cristie A. B., C. J. Douch B.J. Welfield & B. N. Thompson (2000) New Zealand's. Industrial Minerals. July 66-77 .
- [6] FAO. (1999) "Anuario de Fertilizantes" Vol 48
- [7] Fernández J. A., A. Manili (2000). A fertilizer from bitem, phosphoric acid and ammonia salt. 2000 8<sup>th</sup> World Salt Symposium. Vol. 1. Elsevier. Amsterdam. 589-593
- [8] Forrer P.A. (2000). Carnallite and Potassium Chloride Crystallization and Washing. Salt 2000 8<sup>th</sup> World Salt Symposium. Vol Elsevier. Amsterdam 427-431.
- [9] Houssa, Ch (1998). Dead Sea salt sellers. Industrial Minerals. October. 81-85.
- [10] Mackintosh A. D. (2000). "The Control of brine inflow and support to the resulting solution cavern in conventional Saskatchewan potash mine. Salt 2000. 8<sup>th</sup> World Salt Symposium Vol. 1 Elsevier. Amsterdam. May 381-386.
- [11] Montejo E. et al (2001). Estudio del presecado y natrificación "in situ" de la bentonita del tipo I del yacimiento Managua Parte 1 Laboratorio Parte 2. Escala ampliada IT. CIPIMM.
- [12] Polyak K. J. Hlavay, J Maixner (1995). Surface properties of  $MnO_2$  adsorbent prepared from clinoptilolite rich turf from Tokaj, Hungary, Natural Zeolites'93
- [13] Rabanal M. E. et al (2000). Tratamiento mecanoquímico de la ferrita. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, N° 39, 277-280.
- [14] Velázquez M. et. al (2001). Obtención de un producto de alto valor agregado (Zeofert-p) a partir de zeolitas y rocas fosfóricas de baja ley. Inf. CIPIMM
- [15] Vera A., L Bobes, P Pacheco. (2000). Fuentes de potasio para la agricultura. CIPIMM I – 431
- [16] Warren J. K. (2000). "Geological Controls on the quality of Potash". Salt 2000, 8<sup>th</sup> World Salt Symposium Vol1. Elsevier. Amsterdam. May 173-180.



## LAS ZEOLITAS, CONTRIBUCIÓN AL DESARROLLO SOSTENIBLE

**Dr. José Castellanos Suárez, Inv. Titular, Dr. Miguel Soca, Inv. Titular; Ing. Aurora Picayo, Inv.**

Centro de Investigaciones para la Industria Minero Metalúrgica (CIPIMM), Varona No. 12028 Km 1 1/2, Boyeros, Ciudad de La Habana CP 11800, Cuba, [cipimm@ip.minbas.cu](mailto:cipimm@ip.minbas.cu).

### RESUMEN

La Agricultura y la minería por si misma tienen un impacto grande económico y sobre el Medio Ambiente.

Esto ha hecho que los esfuerzos de la Comunidad Científica se enfoquen hacia la mitigación o reconversión de los efectos negativos del desarrollo sostenible, en beneficio del desarrollo.

Un camino o forma de lograr esta vía de desarrollo sostenible es con el uso de las zeolitas mineral natural. Las zeolitas son capaces de transformar los suelos degradados y agotados, un depósito de mineral cerrado y las coleras o residuos minerales (por ejemplos: coleras de escorias, zonas cultivables o reforestación), eliminación de posible erosión, o transformaciones de los suelos y el agua, etc y mejoramiento de la calidad del aire, entre otras bondades.

Las materias orgánicas (procedentes de la agroindustrias como frutas, cítricos, café y bananas, entre otros) son altamente contaminantes del medio, pero pueden ser transformadas en agentes favorables para la agricultura, como fertilizantes, reduciendo el consumo de los fertilizantes químicos, que degradan los suelos.

El mejoramiento de la calidad de los efluentes gaseosos, líquidos y sólidos tienen una solución simple y económica cuando son tratados con zeolitas, resolviendo los problemas del impacto al medio.

La disponibilidad de zeolita y de tecnologías base en zeolitas no constituye una solución por si sola, pues se requiere de aprendizaje y conocimiento de cómo aplicarlas y la asesoría técnica necesaria durante la asimilación de dichas tecnologías.

El uso de productos naturales, como la zeolita en lugar de productos químicos reduce la contaminación potencial de la naturaleza y la afectación potencial de la salud de los seres vivos.

El desarrollo sostenible encierra el concepto del desarrollo económico y social actual tal que no pone en peligro la supervivencia de generaciones futuras.

En este trabajo se revisa la situación mundial y en particular de Cuba, proponiendo las soluciones técnicas adecuadas para lograr el desarrollo sostenible de la sociedad.

### ABSTRACT

#### **ZEOLITES: A CONTRIBUTION TO SUSTAINABLE DEVELOPMENT.**

Agriculture and mining by themselves have a great impact on economy and on the environment.

This has made that the Scientific Community focus its efforts to mitigation or re-conversion of the negative effects they have on sustainable development, also benefiting development.

way to achieve this form of sustainable development is using natural zeolites. Zeolites are capable to transform degraded and exhausted soils, a closed mineral deposit and tailings or mineral residues (for example, slag tailings, zones for cultivation or re-forest) eliminating the possible erosion or transforming soils and water, etc. so improving air quality among other benefits.

The organic materials (from agroindustries like the fruits, citric, coffee, bananas, etc among others) are highly polluting for the environment but they can be transformed in favorable agents for agriculture, as fertilizers, reducing the chemical fertilizers consumption that degrade soils.

The improvement of quality of gas emissions, liquids and solids have a simple and economic solution when treated with zeolites, solving the problems of their impact on environment.

The disposability of zeolites and technologies based on them do not constitute a solution by itself, because learning and knowledge are required regarding how to apply them and the technical advisory during the execution of those techniques.



The use of natural products as zeolite instead of chemical products reduces the potential pollution of the environment and the potential affection to living creatures health.

Sustainable development involves the concept of present economic and social development which does not threatens the survivor of future generations.

This paper checks the world situation and specially, the Cuban situation, proposing the adequate technical solutions to achieve the sustainable development of society.

## Introducción.

Aunque en la reunión conocida como Cumbre sobre la Tierra, donde participaron 178 gobiernos se establecieron líneas y programas para superar los aspectos negativos señalados anteriormente, pero los resultados se han visto afectados por la negativa de algunos países en aceptar los calendarios y objetivos para reducir las emisiones gaseosas y el Tratado de biodiversidad.

En la Cumbre se logró dar a conocer los problemas existentes y que ponían en peligro el futuro del planeta (Enciclopedia Encarta, 1999).

El Desarrollo sostenible aceptado por muchos países está en marcha en el campo del desarrollo agrícola, donde la transición hacia la agricultura sostenible ha incrementado la producción de alimento, en especial en las regiones más pobres o las regiones de pobres.

Algunos gobiernos han favorecido la adopción de variedades modernas para las cosechas y de razas modernas de ganado, junto con recursos externos, (como fertilizantes, pesticidas, antibióticos, etc) pero esto ha conllevado a tres tipos de agriculturas:

- ✓ Industrializada.
- ✓ La revolución verde
- ✓ La agricultura convencional

Los tipos a y b responden a los avances tecnológicos y requieren de grandes recursos externos, obteniendo altos rendimientos en la producción de alimentos.

Este sistema (revolución verde) emplea grandes llanuras y deltas irrigados, donde se siembra arroz, trigo, algodón, plátano, piñas, etc. Estos tipos de agricultura permitieron duplicar la producción de cereales en 30 años como promedio, pero en forma diferente, aumentando en 30% en el sureste asiático y disminuyendo en 20% en África.

En los países industrializados se produjo una revolución similar a la revolución verde. El tercer tipo de agricultura del cual viven 1900 a 2100 millones de personas, se basa en baja aportación externa, uso de tierras secas, tierras pantanosas, tierras altas, sabanas, pantanos, colinas, bosques, etc. La productividad es baja (0.5-1.0 tonelada/ha) y no garantiza la alimentación mínima de dicha población





## **Impacto de industria sostenible.**

Las políticas de desarrollo agrícola han tenido un éxito notable en potenciar la importación o aportación de recursos externos (generalmente proveniente de países desarrollados), lo cual se refleja en el consumo de pesticidas, fertilizantes inorgánicos, piensos animales y maquinarias.

Estas aportaciones externas además de deteriorar los suelos y afectar el medio han remplazado los recursos y procesos naturales de control, haciendo más vulnerable el ecosistema.

Los pesticidas han sustituido a los medios biológicos, mecánicos y de cultivos para controlar las plagas, las malas hierbas y las enfermedades; los agricultores han remplazado el estiércol, el abono vegetal y las cosechas fijadoras de nitrógeno por fertilizantes inorgánicos. Así estos residuos y productos anteriormente beneficiosos hoy se transforman en productos de desechos que contaminan el medio.

El reto de la agricultura sostenible es lograr un mejor aprovechamiento de los recursos o subproductos obtenidos en la producción agrícola.

La solución en parte de este reto está en el uso creciente y sostenido de la zeolita en el sector agro-industrial lo que favorece la regeneración de dichos recursos rápidamente y una mejor utilización de los mismos.

De esta manera se logra una mayor incorporación de los procesos naturales, como el ciclo de nutrientes y la fijación de nitrógeno. Renovación o disminución del uso de aportaciones externas no renovables, que más dañan al medio ambiente y/o a la salud de los agricultores y consumidores, todo ello conlleva a una producción rentable y eficiente, con un incremento de la producción, logrando la conservación del suelo, el agua, la energía y los recursos biológicos.

## **Mejoramiento y conservación de suelos**

La degradación de los suelos y la disponibilidad de agua potable, son dos de los problemas apremiantes que enfrenta el mundo en el presente siglo.

Del área terrestre, 25% se encuentra afectada por alguna de las manifestaciones de la degradación, en tanto en 37 países en la actualidad enfrentan problemas crónicos de escasez de agua y se estima que 48 lo enfrentarán en el 2025 y es que los fenómenos o causas de degradación de suelos se encuentran íntimamente relacionados.

Los estudios realizados en Cuba constituyen un ejemplo de cómo debemos evaluar y buscar las soluciones para lograr un sistema agrícola sostenible (Programa Nacional de Mejoramiento y Conservación de Suelos, Institutos de Suelos, MINAGRI, Sep 2001).

En el caso de los suelos de Cuba se ha observado que la erosión y el uso intensivo de los fertilizantes minerales constituyen entre los factores principales que más influyen en la acidificación de los suelos cubanos. Según el Instituto de Suelos se reporta un total de 3,4 millones de hectáreas afectadas, representadas por 14 tipos de suelos. (Figura 1 y 2).

La degradación de los suelos cubanos (por mala explotación de los mismos) se reporta en la Tabla I.





TABLA I.-PRINCIPALES FACTORES EDÁFICOS LIMITANTES Y ÁREAS AFECTADAS EN CUBA

FACTORES	MILLONES DE HÉCTAREAS	% DEL AREA
<b>Salinidad y sodicidad</b>	<b>1.00</b>	<b>14.9</b>
<b>Erosión (fuerte a media)</b>	<b>2.90</b>	<b>43.3</b>
<b>Mal drenaje</b>	<b>2.70</b>	<b>40.3</b>
<b>(Con mal drenaje interno)</b>	<b>180</b>	<b>26.9</b>
<b>Baja fertilidad</b>	<b>3.00</b>	<b>44.8</b>
<b>Compactación elevada (natural o provocada)</b>	<b>1.60</b>	<b>23.9</b>
<b>Acidez (pH KCl 6.0)</b>	<b>2.70</b>	<b>40.3</b>
<b>PH KCl 4.6</b>	<b>0.70</b>	<b>12.2</b>
<b>Muy bajo contenido de MO</b>	<b>4.66</b>	<b>69.6</b>
<b>Baja retención de la humedad</b>	<b>2.50</b>	<b>37.3</b>
<b>Pedregosidad y rocosidad de ellas muy rocosas y/o pedregosas</b>	<b>0.80</b>	<b>11.9</b>
<b>Desertificación (zonas sub-húmedas)</b>	<b>0.81</b>	<b>12.1</b>
<b>(Zonas secas )</b>	<b>0.71</b>	<b>10.6</b>

Si observamos en la Tabla II.- hoy un 44.8% del territorio nacional posee baja fertilidad.

Los estudios realizados con el empleo de zeolita natural, sustituyendo en parte el fertilizante químico y/o utilizando fertilizante órgano-mineral han dado solución a los programas de los suelos cubanos, además de que han suplido la falta de fertilizantes (aporte externo), han permitido el aprovechamiento de los residuos orgánicos de la agroindustria, la disminución de los costos y un incremento en la producción agrícola en 10-15% en prácticamente todos los productos ( Soca,M. y Castellanos,J., 1-1999).

En el caso de la producción de la papa los resultados han sido sorprendente: La producción mundial de papa reporta un rendimiento de 20t/ha, con la aplicación de zeolita en Cuba se elevó a 30t/ha en los últimos años y en el año 2001, con mejoras integrales en la cosecha de papa se alcanzó 44t/ha como promedio(Soca,M y Castellanos,J.,1-1999).

El consumo de zeolita fue de 15% en la mezcla con fertilizante, con una disminución del mismo orden del consumo de fertilizante.

Como resultado del empleo de zeolita se ha reportado que por cada 8 000t de zeolita aplicada en la fertilización el país ahorra 1.4 millones de dólares.

El uso extendido y generalizado de la zeolita natural en los suelos cubanos ha permitido mantener una alta producción agrícola, aun en el período especial (con pocos recursos financieros) y con un bloqueo económico fortalecido por USA.

La zeolita ha sido usada en los cultivos: caña, plátano, cítricos, frutales, arroz, tabaco, cultivos varios, papa, etc, que utilizan las mayores áreas o superficie en el país (Tabla II). Castellanos,J y Soca,M,1-1999).



**TABLA II.- DISTRIBUCIÓN DE LA SUPERFICIE TOTAL DE CUBA**

CONCEPTO	AREA (ha)
<b>Superficie total del país</b>	<b>10 972 226</b>
<b>Superficie de cayos</b>	<b>312273</b>
Superficie de tierra firme	0 659 953
<b>Superficie agrícola</b>	<b>6 686 749</b>
<b>Superficie cultivada</b>	<b>3 701 459</b>
<b>Superficie cultivos permanentes</b>	<b>606 136</b>
Caña	1769 960
Café	141 221
Cacao	9 794
Henequén	8 687
Pastos y forrajes	366 302
Plátano	123 052
Cítricos	92 875
Frutales	84 117
<b>Superficie cultivos temporales</b>	<b>1 089 443</b>
Arroz	22 4465
Cultivos varios	66 708
<b>Superficie no cultivada</b>	<b>2 985 290</b>
Otras	Diferencia
Fuente: ONE, Julio 1998	

**TABLA III.- USO DE ZEOLITA NATURAL PERDIDAS DE  $\text{NH}_4^+$  ACUMULADA EN 60 DIAS (mg)**

FERTILIZANTE	PERDIDAS DE $\text{NH}_4^+$
<b>Urea normal 240kg/ha</b>	<b>141.0</b>
<b>300kg/ka</b>	<b>165.0</b>
<b>Urea con 5% Fertisol 240kg/t</b>	<b>117.0</b>
<b>Urea con 5% Fertisol 300 kg/t</b>	<b>131.0</b>
<b>Urea con 10% Fertisol 240kg/t</b>	<b>75.0</b>
<b>Urea con 10% Fertisol 300kg/t</b>	<b>97.0</b>

Como se observa el uso de las zeolitas disminuye las perdidas de anión de amonio, con un mayor aprovechamiento del fertilizante, aminorando el impacto sobre el medio ambiente.

La capacidad que tiene las zeolitas para adsorber hasta un 70% de agua (propiedad usada para mantener la humedad en suelos), de adsorber hasta un 30% de su peso en gases como  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  y otros le da un valor agregado, para su uso en la agricultura y en la alimentación animal.

Se ha demostrado que el agua contaminada con  $\text{NH}_4^+$ , resultante de los basureros, (percolado), de residuos orgánicos de los, procesos industriales y de la producción de carne puede ser tratada con zeolitas, logrando la recirculación de hasta un 90-95% de dicha agua para uso industrial, irrigación, etc.



Nuevos productos zeolíticos se utilizan exitosamente en la conservación de los granos en grandes almacenes, aminorando el efecto de las aflatoxinas, en la producción posterior de carne.

### Alimentación animal.

Uno de los retos de la agricultura es la producción de carne mediante tecnologías limpias a bajo costo.

Los estudios realizados( Castellanos,J.1999) en el país demuestran que la producción de residuales en la agricultura alcanza cifras muy alta, por ejemplo en Cuba, país pequeño con una producción moderada producía (1988) los residuales siguientes (cifras anuales estimadas):

TABLA IV.

Agricultura	35 millones de M <sup>3</sup> , de ellas 8 Millones sólidos
Actividad Porcina	35 Millones de M <sup>3</sup> de residuales líquidos
Ganadera Vacuna	20 Millones de M <sup>3</sup> de residuales líquidos.

El tratamiento de estos residuales es costoso y crea nuevos residuales que impactan sobre el medio.

Nuevas soluciones y tecnologías basadas en el uso de Zeolitas han permitido convertir estos residuales en fertilizantes órgano-minerales.

La producción de desechos de acuerdo al tipo de animal en comparación con el hombre presenta una magnitud aproximada de:

TABLA V.

7 aves (pollos)	Equivalente	1 humano
7 conejos	Equivalente	1 humano
1 cerdo	Equivalente	2,5 humanos
1 cabra	Equivalente	8 humanos
1 mulo	Equivalente	8 humanos
1 oveja	Equivalente	2.5 humanos

El uso de las zeolitas, tanto en la alimentación animal o en el tratamiento de residuales aminoran o eliminan el impacto sobre el medio ambiente, y favorecen el incremento de la producción de carne.

### Uso de la zeolita en la alimentación animal.

La aplicación de la zeolita en la alimentación animal tiene las ventajas siguientes:

- ✓ Elimina los olores de NH<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>S, que producen irritación en los animales.
- ✓ Reduce la incidencia de la diarrea
- ✓ Neutraliza y elimina las aflatoxinas.
- ✓ Incrementa el rendimiento en peso de carne.
- ✓ Reduce los costos en la alimentación.



El consumo de zeolita en la alimentación animal en nuestro país ha sido:

TABLA VI.

ANO	t/AÑO	
2 000	1 500t	Postura (Para precio del huevo menor de 4 cts/postura) se importa
2001	3 000t	Postura
2002	5 000t	Cerdos (3% en la mezcla)
	10 000t	Cerdos (2.5% base miel)

(Soca,M.,2002)

Se exporta más de 2 000t de zeolitas a Venezuela y de 15 000t a Francia para alimentación animal.

Así la zeolita juega un papel importante en el incremento de la producción de carne, disminución de la mortalidad animal (menos enfermedades diarreicas), menor costo de producción y reducción apreciable del impacto sobre el medio ambiente, constituyendo un instrumento y elemento importante en el desarrollo sostenible de la agricultura.

### **Aplicaciones en el campo industrial.**

Las aplicaciones de la zeolita para tratar los residuales gaseosos, líquidos y sólidos de la industria ha aminorado el impacto, de los mismos sobre el medio ambiente.

La zeolita es un material adecuado para eliminar los contaminantes gaseosos como SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, NH<sub>3</sub>, etc. (Castellanos,J. y Soca,M.,2-1999).

En su uso como clarificador del guarapo de caña es eficiente, siendo la producción de azúcar natural sin químicos.

En el mercado actual las zeolitas se aplican y generalizan en el uso como lecho cama para animales (gato, caballo, etc) con alta capacidad para adsorber líquido, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> y otras sustancias dañinas para los animales.

La zeolita natural es un deshumidificador y mediante tratamientos sencillos se convierte en un disecante efectivo y adecuado para la transportación de diferentes productos a costos muy competitivos. Además se utiliza en la eliminación de olores en refrigeradores, locales cerrados, etc.

En el tratamiento de aguas (negras, contaminadas, etc) (Castellanos,J. y Soca,M.,3-1999) ha encontrado ser un mineral natural con buenas propiedades, que además de producir el agua con la calidad requerida no incorpora productos tóxicos o químicos al agua. Una ventaja importante es su uso por largo tiempo, mediante un tratamiento adecuado para la recirculación.

Tiene otros usos en pintura, la construcción, el papel donde siempre incorpora sus propiedades de su beneficiosa siendo un controlador del medio ambiente.

El uso de las zeolitas se ha generalizado en todos los medios y aspectos relacionada con los seres vivos, ofreciendo un mineral natural con un valor agregado muy especial: su contribución al mejoramiento de la vida y cuidado de la naturaleza.



La técnica de fertilización, forma de preparación de las fórmulas de zeolitas y fertilizantes y la asesoría técnica de los expertos cubanos en la agricultura garantizaron los éxitos alcanzados.

El consumo de zeolita en la agricultura alcanzó cifras altas (ciento de miles de toneladas) antes del período especial (después de la desaparición del campo socialista) llegando a casi cero en 1994-95.

A partir del 1999 empezó a recuperarse como se observa en la tabla siguiente:

TABLA VII. CONSUMO DE LA ZEOLITA EN LA AGRICULTURA (Datos del autor)

AÑO	CONSUMO DE ZEOLITA (t/año)	FORMA DE USO
Año	Consumo de zeolita (t/año)	
1999	10 000	Mezcla de fertilizante granulado
2000	15 000	Mezcla de fertilizante granulado
2001	20 000	Mezcla de fertilizante granulado
2002	25 000	10 000 t en formulación 5 000 t en agricultura urbana 10 000t casa de cultivo
2005	35 000	

La producción de compost a partir de los residuos orgánicos de la Agroindustria constituye una vía efectiva y rápida para reducir el consumo de fertilizantes químicos, que además de reducir el costo significativamente, incrementa la producción en 10-15%(Soca,M. y Castellanos,J.,5-1999).

TABLA VIII. RECONVERSIÓN DE RESIDUOS AGROINDUSTRIALES EN FERTILIZANTES ORGANO-MINERALES

Composteo Tipo de Residuo	Residuo Fresco Peso, Kg	Conversión Fertilizante Organo- mineral	Costo USD/t	Observaciones
Banano de rechazo, tallos, hojas	400	360 kg	106	Sustituye 50% de fertilizante químico. Incremento del 10-15% de la producción. Recirculación de 80% P y K
Residuos de frutas	344	170 kg	75-120	Sustituye 50% fertilizante NPK. Incrementa el 10% de la cosecha.
Residuos-Gallinaza	1000	650 kg	60-100	Sustituye 50% fertilizante NPK. Incrementa el 10-12% de la cosecha
Residuos Pulpa de Café	1000 kg de cereza	400 kg	50-90	1000 kg equivale a una aplicación 10 kg de fertilizante químico. 14-3-37 sustituye el 25%. Incrementa el 10% la cosecha del café cereza.
Residuos Cachaza	1000	600 kg	50-85	Sustituye 50% fertilizante NPK. Incrementa el 20% la cosecha de la caña de azúcar.
Residuo Estiércol	1000	600 kg	80-95	Sustituye 50% fertilización NPK. Incrementa el 15% de cualquier cultivo.
Residuo Porcino	1000	550 kg	90-100	Sustituye 50% fertilización NPK. Incrementa el 10% de los cultivos.



NOTA: La reconversión se realizó para las variedades, costos, características de los residuos vegetales y/o animal y bajo las condiciones climáticas de Cuba

**TABLA IX. COSTO DE LA FERTILIZACIÓN Y SU COMPARACIÓN CON EL COMPOST EN EL CULTIVO DE BRÓCOLIS.(Soca,M.,1-2002).**

Brocolis	
Costo abono químico	275.18 USD
Aplicación de 2t/Ha de Compost con fertilizol	112.55 USD
Aplicación del 50% de la fertilización mineral por Ha.	137.59 USD
Total fertilización a base de compost.	250.14 USD
Ahorro por el nuevo esquema de fertilización	25.04 USD/ha

## Conclusiones

El desarrollo sostenible está limitado por la falta de recursos financieros, los cuales solo en los países desarrollados por decisiones de los gobiernos se han resuelto.

En los países pobres la situación es más crítica, que además de mantenerse en un nivel de producción bajo de alimentos el impacto sobre el medio ambiente está en crecimiento sostenido.

Una de las vías de resolver esta situación es la aplicación generalizada y extensiva de las zeolitas – mineral natural, que por sus cualidades amigas del hombre y su empleo en diferentes ramas y proceso lleva a las tecnologías a ser más limpias y más amigables al medio.

Además de los beneficios medio-ambientales que ofrecen las zeolitas permiten incrementar la producción de los alimentos, disminuir los costos de producción, reducir el consumo de agentes químicos en la agricultura y lograr una mayor recirculación del agua al proceso.

Las tecnologías de aplicación de las zeolitas son sencillas pero requieren de aprendizaje y asesoría técnica durante la asimilación de las mismas.

Hoy por hoy es la única vía barata y disponible para la agricultura en cualquiera de los tipos existentes, pero en particular para la agricultura tradicional.

## Bibliografía.

Castellanos, J.,1999. Reflexiones sobre el estado actual de la minería. CIPIMM

Castellanos, J. y Soca, M. 2-1999. Empleo de zeolitas Naturales en la Purificación de Gases y Producción de Oxígeno. *Seminario sobre aplicaciones de Zeolitas*, Universidad Pontificia Bolivariana de Medellín, Colombia.

Castellanos ,J. y Soca, M 3-1999. Nuevo enfoque sobre el tratamiento de Residuales y Potabilización de agua con productos zeolíticos. *Seminario sobre aplicaciones de Zeolitas*, Universidad Pontificia Bolivariana de Medellín, Colombia.

Programa Nacional de Mejoramiento y Conservación de Suelos, Institutos de Suelos, MINAGRI, Sep. 2001). *Enciclopedia Microsoft and Encarta* ,1999, 1993-1998.

Soca ,M. y Castellanos, J . 1-1999. Utilización de fertisol en la Agricultura. *Seminario sobre aplicaciones de Zeolitas*, Universidad Pontificia Bolivariana de Medellín, Colombia.

Soca, M.,2002. Correspondencia privada.

Soca ,M.1-2002. Correspondencia personal.



## EVALUACIÓN DE LA MENA FELDESPÁTICA " LOMA DE DAGUILLA" PARA LA INDUSTRIA CERÁMICA.

**Ing. Nayda Hernández Martínez, Ing. Gustavo Cuervo Samón, Ing. Carlos M. Navarrete Martínez, Lic. Ileana Cabrera, Téc. Roxana Alfonso.**

Centro de Investigaciones para la Industria Minero Metalúrgica. Carretera Varona #12028 Km 1 ½, Capdevila, Boyeros, Ciudad de La Habana, Cuba Telé: 44-7182/57-8072/57-8360, Fax: (537)57-8082  
[e-mail: cipimm@ip.minbas.cu](mailto:cipimm@ip.minbas.cu)

### RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados de la caracterización, el beneficio por separación electromagnética de una muestra de mena feldespática del depósito "LOMA DE DAGUILLA" de la Isla de la Juventud y la evaluación de la materia prima cruda y beneficiada para su posible uso en la industria cerámica.

La caracterización se realizó mediante análisis químico, análisis petro-mineralógico, y análisis granulométrico de la materia prima feldespática, determinándose que está constituida fundamentalmente por feldespato y cuarzo. Las principales impurezas son  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (1.53 %) y  $\text{TiO}_2$  (0.34 %) cuyos minerales portadores son la magnetita, titanomagnetita, limonita y la pirita.

La separación electromagnética se realizó por vía seca a escala de laboratorio empleando diferentes grados de molienda e intensidades de campo. Como mejor resultado se obtuvo un concentrado con contenido de 0.44 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y 0.13 %  $\text{TiO}_2$  a partir del mineral molido a -1 mm (19 % -0.074 mm) y una intensidad de campo de 1.31 tesla.

Se realizó la prueba de cono tomando como referencia la materia prima actual para evaluar la coloración del feldespato crudo y beneficiado, determinándose que el material crudo quemó con coloración oscura y el concentrado con coloración mucho más clara que el de referencia.

Los resultados fueron corroborados industrialmente en la Isla de la Juventud con el procesamiento de una muestra industrial en el separador electromagnético de la Unidad Geominera. El concentrado (producto no electromagnético) se evaluó en masas cerámicas a escala industrial con resultados satisfactorios en la fundición, en la que se cuantificó un ahorro energético del 30% del consumo de combustible, por concepto del empleo de este producto en la formulación cerámica.

### SUMMARY

This paper is to present the results of the characterization and beneficiation through electromagnetic separation of a feldspar ore sample from the "Loma de Daguilla" deposit, in the Isle of Youth, and the evaluation of the natural raw material and the one that had already gone through a beneficiation process, for its possible use in the ceramic industry.

The characterization of feldspar material was carried out through chemical analysis, petrol-mineralogical analysis and granulometric analysis, determining it is mainly constituted by feldspar and quartz. Its main impurities are  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , (1.53%) and  $\text{TiO}_2$  (0.34%), which bearing minerals are magnetite, titanomagnetite, limonite and pyrite.

The electromagnetic separation was carried out through the dry way at lab scale, using different grinding grades and at different field intensities. The best result was the one of the concentrate with a content of 0.44%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and 0.13%  $\text{TiO}_2$ , from the mineral ground at -1mm (19% -0.074mm) and at a field intensity of 1.31 tesla.

A cone test was carried out by taking as reference the present raw material to evaluate the cooperation of the feldspar either raw or benefited, determining that the raw material burnt with a dark color and the concentrate burnt with a very much lighter color than the reference sample.

The results were corroborated by processing of an industrial sample, at industrial scale, in Isle of Youth, in an electromagnetic separator of the Geo-mining Unit. The concentrate (non electromagnetic product) was evaluated in ceramic compounds at industrial scale with satisfactory results regarding melting, on which we quantified an energy saving of a 30% of the fuel consumption due to the use of this product in the ceramic formula.





## Introducción.

La industria Cerámica en Cuba, presenta dificultades con la calidad de sus producciones debido a problemas de control tecnológico y a la calidad de las materias primas. Producto del desarrollo del Turismo y las necesidades de la construcción, es imprescindible la elaboración de productos cerámicos competitivos, lo que implica garantizar la calidad de las materias primas. Por lo que se requiere la evaluación de nuevas materias primas y el incremento de la calidad establecida a las mismas.

En visitas realizadas a las plantas de cerámica sanitaria de San José y a la planta de cerámica vajillera de la Isla de la Juventud se ha corroborado esta problemática observándose que se están importando o están en plan de importación materias primas o productos que pudieran ser sustituidos por nacionales <sup>(2)</sup>.

La planta de la Isla de la Juventud está importando de Italia feldespato potásico para garantizar el blanqueo de sus producciones.

La planta de San José importa feldespato de México y otros productos como: silicato de circonio, carbonato de bario, humitán, carbonato de sodio, silicato de sodio, tripolifosfato de sodio, pigmentos.

Las menas de feldespato son materias primas tradicionales en la industria cerámica. En la naturaleza estas menas aparecen con diferentes estructuras y composición y son sustancialmente descompuestas por influencias atmosféricas y en muchos casos están rodeadas por una fina capa que contiene caolín lo que caracteriza su estructura física y química <sup>(7)</sup>.

Por otra parte, las partículas de cuarzo se cubren a veces con una capa fina de hidróxido de hierro, que da la apariencia rojo-carmelita. Otras impurezas minerales características de estas menas tales como la magnetita, titanomagnetita, etc., son también portadores de coloraciones indeseables en la producción de cuerpos cerámicos o esmaltes <sup>(7)</sup>. Es por ello, que se hace necesario el tratamiento de las menas feldespáticas para eliminar estas fases mineralógicas colorantes, mediante separación magnética, deslamado flotación, atrición y otros métodos cuya selección depende del tipo de impureza colorante y de la forma en que se presente.

La mena feldespática del depósito "Loma de Daguiña" de la Isla de la Juventud da coloraciones oscuras en las mezclas cerámicas no deseables en la industria. Este fenómeno está asociado al elevado contenido de hierro, por lo cual debe ser beneficiado

El objetivo de este trabajo es la caracterización y evaluación del feldespato Loma Daguiña de la Isla de la Juventud como materia prima cerámica para las plantas de San José y La Isla de la Juventud. En San José se requiere un material fundente con la coloración similar al fundido del feldespato de Holguín utilizado actualmente, y una coloración más clara para emplearlo en esmaltes y en la cerámica de la Isla de la Juventud se requiere un material con  $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0.4 \%$  y  $\text{TiO}_2 < 0.14 \%$  para lograr el blanqueo de sus productos.



### Evaluación del feldespato "Loma de Dagulla".

El feldespato del yacimiento Loma Dagulla de la Isla de la Juventud está constituido por rocas calcasilicatadas y anfibolíticas. Se encuentra en estadio de prospección y exploración para su evaluación como fundente cerámico. Por lo que se tomó una muestra representativa MT-1 (100 Kg) de una trinchera realizada durante los trabajos geológicos del sector de investigación situado en la parte Este de Loma Dagulla, bordeando una elevación de poca altura con acceso por carretera para esta investigación <sup>(5)</sup>.

Se realizó la caracterización de la muestra mediante análisis químico, granulométrico, químico por fracciones y petro - mineralógico.

#### Análisis químico.

Los análisis químicos se realizaron por la norma del CIPIMM DQA-PE-08-001: Determinación del contenido de Al, Si, Fe, P, K, Na, Ti, Ca, Mg y Mn en rocas, sedimentos, refractarios y otros materiales mediante fusión con metaborato de litio por ICP-AES. La composición química de la muestra natural ensayada se presenta en la Tabla I. Como se observa en la tabla, los contenidos de Fe y Ti son superiores a los requeridos lo que hace difícil obtener fundidos claros.

**Tabla I. Composición química de la muestra de feldespato "Loma Dagulla" (%).**

SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	PPI
69.33	1.53	0.34	7.34	6.80	0.90	1.37	3.21	5.03

#### Análisis granulométrico.

Se realizó el análisis granulométrico del material molido a -1.8 mm, por vía seca en una máquina XYZ con un juego de tamices W-S Taylor de abertura cuadrada con enrejado de alambre. La duración del tamizaje fue de 20 minutos.

En cada fracción granulométrica, se determinó el rendimiento en peso y el contenido de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub> que son los componentes colorantes. En la Tabla II aparecen reflejados los resultados de este análisis.



**Tabla II. Rendimiento en peso y distribución del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  por fracción granulométrica (%).**

Fracción Granulométrica (mm)	% Peso Retenido	% Peso Acumulado	$\text{Fe}_2\text{O}_3$		$\text{TiO}_2$	
			$\delta$	$\beta$	$\delta$	$\beta$
- 1.8 + 1.0	12.73	12.73	1.46	12.3	0.15	5.5
- 1.0 + 0.5	28.71	41.44	1.39	26.4	0.15	12.5
- 0.5 + 0.2	19.67	61.14	1.47	19.1	0.14	8.0
- 0.21 + 0.15	19.97	81.08	1.47	19.1	0.99	57.7
- 0.15 + 0.074	3.82	84.90	2.12	5.8	0.88	9.8
- 0.074 + 0.044	6.83	91.73	1.55	7.0	0.14	2.8
- 0.044	8.27	100.00	1.94	10.6	0.24	5.7
C.C.	100.0		1.51		0.34	

Donde:  $\delta$  - Ley del componente ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ó  $\text{TiO}_2$ )  $\beta$  - Recuperación componente ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ó  $\text{TiO}_2$ )

C.C. - Cabeza calculada

De los resultados de esta tabla se puede establecer que el hierro se concentra en las fracciones > 0.15 mm, aunque las fracciones más finas tienen mayor ley y el titanio se concentra en las fracciones < 0.21 mm. No se observa posibilidades de enriquecimiento por fracciones.

#### Estudio petro - mineralógico.

En el estudio petro- minerográfico realizado a esta muestra se corroboró que las rocas eran de una estructura masiva del tipo calco silicatada con una textura entre granolepidoblástica y granonematoblástica. La masa principal de la roca está formada por un agregado félsico de cuarzo (20-25%), con formas irregulares, algo fragmentados y poiquilítico, carbonato algo recrystalizado (10-15%), feldespato potásico (15-20%), de la variedad ortosa (raramente microclina) de color rosado- turbio, con formas anhédricas, a veces entrecrecido con cuarzo y plagioclasa Fig.1, también con algunas inclusiones,- plagioclasa es de composición ácida (albita-oligoclasa) de un 10-15 % algo alteradas (carbonato-clorita-epidota). En cantidad subordinada se observa clinopiroxeno (7-10%), de forma tabular, en ocasiones maclados generalmente sustituidos por anfíbol ( tremolita ) Fig.2, el que a su vez se altera a clorita y mica, con frecuencia se observan poiquilitos de cuarzo, zoisita, plagioclasa, carbonato y mica <sup>(4)</sup>. Como accesorios se observa esfena (formando finos cordoncillos), zoisita con epidota escasa, tremolita y pennina, los que no sobrepasan el 5%. El metálico es titano-magnetita (ilmenita), se encuentra diseminado. La roca está afectada por procesos secundarios de carbonatación, cloritización y epidotización.

El mineral metálico que presenta esta muestra es fundamentalmente titanomagnetita, Fig.3 producto de una fuerte descomposición del mineral magnetita a ilmenita se observa en láminas prismáticas alargadas y en pequeños agregados del 5-7%, en ocasiones se asocia al clinopiroxeno y a la mica. También se puede observar fina diseminación en agregados de hematita Fig.4.



El resultado del cálculo mineralógico se muestra en la tabla III.

**Tabla III. Cálculo mineralógico con los resultados de la hoja de cálculo y rendimiento en peso del análisis granulométrico**

MINERAL	f+1.0	f+0.5	f+0.25	f+0.1	f+0.074	f+0.045	f-0.045	TOTAL
Anfibol	0.13	2.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.14
Calcita	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11	0.42	1.82	2.36
Cuarzo	0.38	0.92	5.76	16.13	2.64	5.22	5.22	36.26
Epidota	1.45	0.00	0.67	0.38	0.00	0.00	0.00	2.49
Feldespato	7.64	18.94	11.80	2.42	0.84	0.68	0.66	42.99
Feldespato entrecrecido	2.89	6.67	0.93	0.85	0.14	0.00	0.00	11.47
limonita	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05
Magnetita	0.20	0.05	0.11	0.04	0.00	0.00	0.15	0.54
Muscovita	0.00	0.12	0.41	0.00	0.00	0.14	0.13	0.80
Pirita	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.03
Titanomagnetita	0.00	0.00	0.00	0.15	0.06	0.36	0.29	0.86
<b>SUMA</b>	<b>12.73</b>	<b>28.70</b>	<b>19.67</b>	<b>19.97</b>	<b>3.83</b>	<b>6.83</b>	<b>8.27</b>	<b>100.00</b>

De la tabla III se puede observar que el contenido de feldespato en la muestra es del orden de 43-54 %, estando 11% entrecrecido.

#### Evaluación del feldespato.

La muestra del feldespato "Loma de Daguilla" de la Isla de la Juventud finamente molida fue evaluada como fundente cerámico en la planta de San José, para ello se realizó el análisis por tamices, y se obtuvo la distribución siguiente:

Malla	% Retenido.
100	0.1
200	0.7
325	7.7
bajo 325	91.5

Se realizó la prueba del cono, que consiste en la conformación de un cono con el material ensayado y uno de referencia (en este caso se utilizó el material del feldespato de Holguín, utilizado actualmente en la planta, con contenido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.62\%$ ). Ambos conos soportados en una base cerámica se someten a tratamiento térmico a  $1200^\circ\text{C}$ , temperatura a la cual funde la masa. Se observó comparativamente que la muestra de ensayo quemó bien aunque el color difiere, esto es debido al mayor contenido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . En la Fig. 5 puede verse una foto de los botones fundidos, el botón 1 corresponde a la muestra de ensayo y el botón 2 corresponde a la muestra de referencia <sup>(1)</sup>.



Teniendo en cuenta estos resultados, los requerimientos de la planta de cerámica de la Isla de la Juventud para el blanqueo de sus productos y las posibilidades de procesamiento en la Unidad Geominera Isla mediante separación electromagnética por vía seca, se realizaron pruebas orientativas de separación magnética al mineral con granulometría de -1 mm y molido a diferentes grados (19, 50 y 62% bajo 0.074mm), determinándose que ya con 19 % bajo 0.074mm e intensidad de campo de 1.2 tesla se reduce el contenido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a valores de 0.74% con un rendimiento en peso del concentrado de 72%. En estas pruebas también se observó que cuando la molienda es más fina se dificulta la separación ya que el material fino es arrastrado <sup>(3)</sup>.

A partir de los resultados de las pruebas preliminares, se realizaron pruebas con diferentes intensidades de campo, con 2 etapas de limpieza y con la granulometría más gruesa -1 mm con 19 % bajo 0.074 mm.

Las pruebas de separación electromagnética se realizaron por vía seca en un separador SM-138T de producción soviética, ya que es el equipo que dispone la Empresa actualmente para la introducción industrial. Los resultados de estas pruebas se presentan en la tabla IV.

**Tabla IV. Resultados de las pruebas de separación electromagnética.**

Producto	INTENSIDADES DE CAMPO ( TESLA )											
	0.08			0.68			1.24			1.31		
	Rec. en peso %	% $\text{Fe}_2\text{O}_3$	Rec. $\text{Fe}_2\text{O}_3$ %	Rec. en peso %	% $\text{Fe}_2\text{O}_3$	Rec. $\text{Fe}_2\text{O}_3$ %	Rec. en peso %	% $\text{Fe}_2\text{O}_3$	Rec. $\text{Fe}_2\text{O}_3$ %	Rec. en peso %	% $\text{Fe}_2\text{O}_3$	Rec. $\text{Fe}_2\text{O}_3$ %
<b>Electro-magnético</b>	0.7	53.84	26.0	24.0	4.16	66.6	26.4	4.38	76.6	25.9	4.51	78.2
<b>No electro-magnético</b>	99.3	1.08	74.0	76.0	0.66	33.4	73.6	0.48	23.4	74.1	0.44	21.8
<b>C.cal.</b>		1.47			1.50			1.509			1.494	

Según la tabla IV, como resultado de la separación electromagnética se obtiene un producto con una ley de  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.44\%$ , cercana a las solicitudes de la planta de la Isla de la Juventud para el blanqueo de sus producciones y un rendimiento en peso de 74%.

Las pruebas de cono realizadas a los productos de la separación electromagnética, indicaron que a partir de la intensidad de campo de 0.68 Tesla, donde la ley de  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.66\%$  se obtienen coloraciones muy claras en los fundidos por lo que estos productos pueden ser útiles en la producción de cuerpos cerámicos de la planta de San José. De estos resultados se infiere la necesidad de las pruebas de uso en la planta cerámica de la Isla para los cuerpos cerámicos y en la planta de San José para la producción de esmaltes cerámicos del producto de más bajo contenido de hierro obtenido ( 0.44% ).

El contenido de titanio en estos productos fue de 0.13-0.14% de  $\text{TiO}_2$ , por lo que están dentro del rango de las especificaciones establecidas por el cliente. En la figura 6 se presenta una foto de los botones fundidos del feldespato beneficiado por separación electromagnética y el de referencia. En este caso se observó una coloración muy clara en la muestra de ensayo (botón



1) en comparación con la de referencia (botón 2). Otra observación muy importante fue que la muestra de ensayo fundió formando un botón, lo debido a que la temperatura de fundición era menor que la utilizada en el ensayo y por lo tanto los requerimientos energéticos para procesar las masas conformadas con este material son inferiores.

Estos resultados fueron corroborados industrialmente en la Isla de la Juventud cuando se procesó una muestra industrial en el separador electromagnético de la Unidad Geominera y el concentrado (producto no electromagnético) se probó en masas cerámicas a nivel industrial con resultados satisfactorios en la fundición en la que se cuantificó un ahorro energético por concepto del empleo de este producto en la formulación cerámica <sup>(6)</sup>.

### Conclusiones.

1.- La muestra de feldespato Loma de Daguilla evaluada tiene la siguiente composición química:

SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	PPI
69.33	1.53	0.34	7.34	6.80	0.90	1.37	3.21	5.03

2.- La mena natural quema bien como fundente, pero con una coloración más oscura en comparación con la materia prima actualmente empleada en la planta cerámica San José, debido al elevado contenido de los compuestos colorantes (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1.53 %, TiO<sub>2</sub> = 0.34%).

3.- De acuerdo con el análisis mineralógico de la muestra estudiada, los principales minerales que la constituyen son feldespato y cuarzo y los minerales portadores de los iones colorantes (Fe y Ti) aunque son secundarios, se encuentran diseminados en la masa de feldespato en forma de magnetita, titanomagnetita y en muy pequeñas proporciones como limonita y pirita.

4.- La diseminación de los minerales portadores de Fe y Ti en la masa de feldespato afecta la separación mecánica de los mismos.

5.- Mediante la separación electromagnética el mineral molido a - 1 mm ( 19% bajo 0.074mm), con una intensidad de campo de 1.31 Tesla se logra obtener un concentrado con rendimiento en peso de 74% y leyes de 0.44% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 0.14% de TiO<sub>2</sub> que puede ser útil en el blanqueo de las masas cerámicas de la Isla de la Juventud y en esmaltes de la planta de San José.

6.- Con el empleo del feldespato beneficiado en las formulaciones cerámicas, es posible reducir el consumo de energía en la quema, debido a que éste funde a temperatura inferior a 1 200°C.

### Bibliografía.

- 1.- Christie A., C. J. Douch, B. J. Winfield y B. N. Thompson, (2000): New Zealand's Pp. 66-77.
- 2.- Formulación con feldespato "Loma de Daguilla" para pasta de vaciado de la Fabrica III Congreso. Empresa Cerámica "Botija", Isla de la Juventud (2001).
- 3.- Harben, P.W. (1999): The Industrial Minerals Handy Book III.
- 4.- Milovski A.V. y O.V. Kónonov. (1988). Mineralogía. Edit. Min. Moscú, pp. 167-230.



- 5.- Pasaporte de la muestra tecnológica de Feldespato "Loma de Daguilla" Empresa Geominera Isla. (2001).
- 6.- Perry J.H. 1973 Chemical Engineers Handbook. Tomo 1. Edición Revolucionaria. Inst. Cubano del Libro. Cuarta Edición.
- 7.- Uhlig, D. 1966. Processing feldspar sands by flotation. Proceedings of the light conference on the silicate industry. Pp. 493-503.





## COMPUESTOS CERÁMICOS TIPO CORDIERITAS A PARTIR DE MINERALES INDUSTRIALES.

***Ing. Carlos M. Navarrete M., Ing A. Nayda Hernández, Lic Jose A. Alonso***  
***Coautores: Lic. Ileana Cabrera, Lic. Joelis Rodríguez, Lic. Lianett Hechavarría,***  
***Tec. Mirtha Hidalgo, Tec. Roxana Alfonso.***

*Centro de Investigaciones para la Industria Minero Metalúrgica, Carretera Varona #12028 Km 1 ½,  
Capdevila, Boyeros, Ciudad de La Habana, Cuba. [cipimm@ip.minbas.cu](mailto:cipimm@ip.minbas.cu)*

### RESUMEN

Debido a deterioro de la minería no niquelífera en Cuba, se decide como estrategia ministerial potenciar y uso y desarrollo de los minerales industriales, para incrementar la producción mercantil y la búsqueda de nuevos mercados, desarrollando programa de investigación, con el objetivo de dar valor agregado a nuestras producciones que por lo general son minerales industriales y lograr nuevos productos.

Se presentan los resultados alcanzados, en la síntesis de cuerpos cerámicos tipo cordierita por la tecnología sólido-sólido, lo cual permite obtener compuestos con características especiales, empleando como precursores minerales industriales de forma natural tales como: arenas cuarzosas, caolín, magnesita, zeolita y vidrio volcánico. Se logra alcanzar contenidos de cordierita en los cuerpos cerámicos obtenidos de hasta 98%, con régimen y parámetros controlados durante la síntesis.

Se estudió el proceso de obtención de pigmentos cerámicos tipo cordierita, así como su evaluación en la industria de forma preliminar como sustituto de los tradicionales empleados.

Se presenta la caracterización de los productos obtenidos mediante Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía óptica.

### ABSTRACT

Due to deterioration of the non – nickel mining in Cuba, it was decided as ministerial strategy to promote, use and develop the industrial minerals, to increase the mercantile production and the search of new markets, developing an investigation program, with the scope of giving added value to our productions that in general are industrial minerals and to achieve new products.

The results achieved are presented, in the synthesis of ceramics bodies type cordierite for the technology solid – solid, which allows to obtain them with special characteristic, using industrial mineral precursors in a natural way as: quartz – containing sands, kaolin, magnesite, zeolite and volcanic glass. It is possible to reach cordierite contents in the obtained ceramics bodies of up to 98%, with regime and parameters controlled during the synthesis.

The process of obtaining ceramics pigments type cordierite was studied, as well as their evaluation in the industry in a preliminary way as the substitute of the one traditionally used.

The characterization of products by X Ray Diffraction (XRD) and optic microscope is presented.

### Introducción

El extraordinario desarrollo que han logrado en las últimas décadas los programas de I+D en ciencia y tecnología de los materiales, es debido a la necesidad de la demanda de sofisticadas tecnologías, de materiales con características especiales tales como <sup>[12,18,19]</sup>:

- Estabilidad mecánica y química por períodos de más de 10 años.
- Materiales resistentes a altas temperaturas en condiciones oxidantes.
- Bajo coeficiente de dilatación.
- Alta resistencia a choques térmicos, entre otras.



Por ello para poder satisfacer los requerimientos de las nuevas tecnologías, se hace imperativo el diseño y síntesis de nuevos materiales a nivel atómico, microestructural y morfológico, dentro de los que se encuentran las cordieritas y los materiales vitrocerámicos conteniendo cordieritas, siendo materiales ampliamente utilizados en:

- Empaquetamiento electrónico
- Componentes de radares
- Microfiltración
- Materiales para hornos de ciclo corto
- Soporte de catalizadores
- Pigmentos y esmaltes cerámicos.

A pesar de existir un número considerable de publicaciones sobre materiales vitrocerámicos conteniendo cordierita<sup>[5,16]</sup>, hasta el momento no se ha podido asociar a la fase cordierita una microestructura definida, debido fundamentalmente al uso de diferentes materias primas, así como el estrecho margen de acción durante la síntesis, lo cual condiciona su obtención.

La composición de la cordierita en el sistema  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  es  $2\text{MgO-2 Al}_2\text{O}_3\text{-5SiO}_2$ , considerándose esta la ecuación estequiométrica de la cordierita en la mezcla precursora y que expresada en por ciento m/m equivale a 14% MgO - 35%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 51%  $\text{SiO}_2$ .

Otros autores<sup>[6,15,17,20]</sup> estudiaron el mecanismo de la formación de cordierita, empleando ATD y DRX a alta temperatura, demostrando que con mezclas tradicionales la temperatura para obtener piezas con alto contenido de cordierita se encuentra entre 1300 – 1355°C, verificándose el mecanismo en dos etapas. En la primera se forma una pequeña cantidad de cordierita por reacción en estado sólido (mullita – prontoenstatita – cristobalita) a 1275°C. En la segunda etapa, la pequeña cantidad de cordierita formada reacciona con la prontoenstatita y la cristobalita mediante un mecanismo de fusión diferencial para dar un líquido a 1300°C, el cual reacciona nuevamente con el resto de la mullita para producir nuevamente cordierita, demostrado por el efecto endotérmico presente en la curva de ATD a 1330°C por la formación del líquido y otro exotérmico a 1357°C por la formación de cordierita.

La temperatura de formación es crítica para lograr abundante desarrollo en el cuerpo cerámico (1300-1355°C) que de no alcanzarse, la cordierita se produce en muy pequeña cantidad, por lo que el coeficiente de dilatación de la pieza se verá grandemente afectado. A partir de 1375°C, el contenido de cordierita comienza a disminuir.

Otra de las variantes de uso de las cordieritas es la sintetización de pigmentos cerámicos base cordierita<sup>[1,2,3,4,11]</sup> los cuales presentan alta resistencia térmica y química, así como elevados índices cromáticos y coloración estable, empleándose como pigmentos cerámicos de sobrevidriado, aumentando la paleta de colores cerámicos con características especiales.

El objetivo del presente trabajo es el de lograr a partir de los resultados obtenidos en nuestra institución<sup>[7,8,9,10,13,14]</sup> en cuanto a la síntesis de cordieritas y pigmentos tipo cordieritas, la obtención de estos compuestos a partir de la utilización de minerales industriales de forma natural como precursores, con lo que se da una nueva utilidad a nuestros minerales industriales y se obtienen materiales cerámicos con características especiales.



## Materiales y Métodos

### Síntesis de Cordieritas

Dado que las cordieritas están formadas estequiométricamente por  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , empleamos en la síntesis tanto de cordieritas como de pigmentos de cordierita, minerales industriales de forma natural portadores de los compuestos necesarios. La caracterización química de los minerales se presenta en la tabla I.

Tabla I. Composición química de los precursores\* (%)

Precursor	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
Magnesita Yacimiento Redención	19.17	2.77	33.94	-
Caolín Yacimiento Santa Elena	43.12	36.72	0.09	1.82
Arena Sílice Yacimiento West Port	99.30	0.15	<0.01	0.18
Vidrio Volcánico Yacimiento Guaramanao	66.05	11.81	<0.10	2.83
Zeolita Yacimiento Tasajeras	65.45	11.46	<0.10	2.80

\* Los contenidos fueron determinados por Espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado por inducción (EEA-ICP) y Espectrometría de absorción atómica (EAA)

Según la composición química de los precursores y los porcentajes de cada compuesto que constituyen la cordierita estequiométrica, se desarrollaron tres sistemas de ecuaciones lineales para determinar las mezclas precursoras de cordieritas a partir de los minerales industriales naturales obteniendo las siguientes composiciones de mezclas:

Cordierita Natural 1: 2.47%Arena Sílice + 30.14%Magnesita + 67.39%Caolín

Cordierita Natural 2: 4.66%Zeolita + 29.90%Magnesita + 65.43%Caolín

Cordierita Natural 3: 4.64%Vidrio Volcánico + 29.93%Magnesita + 65.43%Caolín

Las muestras fueron mezcladas en estado sólido, briqueteadas y tratadas térmicamente con régimen de calentamiento y enfriamiento controlado automáticamente en mufla de  $1500^\circ\text{C}$ . Después de diferentes ensayos, variando parámetros como granulometría, tipo de mezclado, briqueteado, régimen y temperatura de síntesis, se obtienen según caracterización por DRX y microscopía óptica los resultados que se presentan en las Figuras 1,2,3,4,5 y 6.

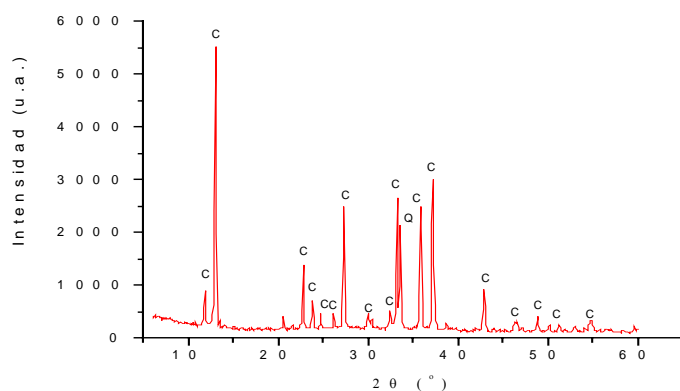


Figura 1. Muestra CN-1; Cordierita (94%), Cuarzo

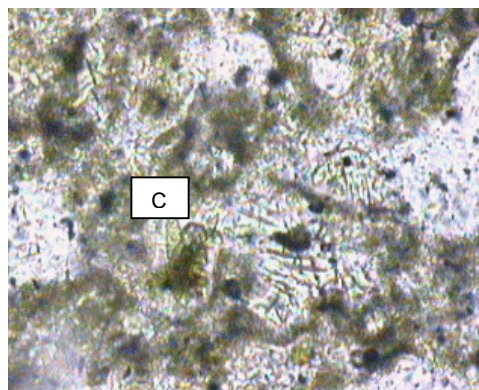


Figura 2. CN-1, Cordierita natural en agregados cristalinos pardo verdosos con cristales seudo hexagonales y textura acicular.

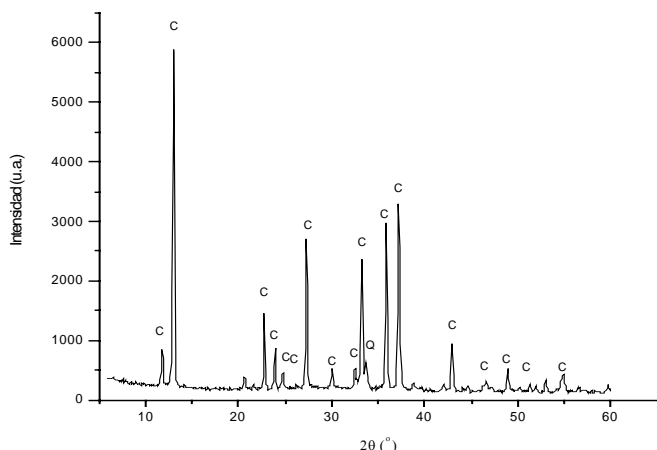


Figura 3. Muestra CN-2; Cordierita (98%), Cuarzo

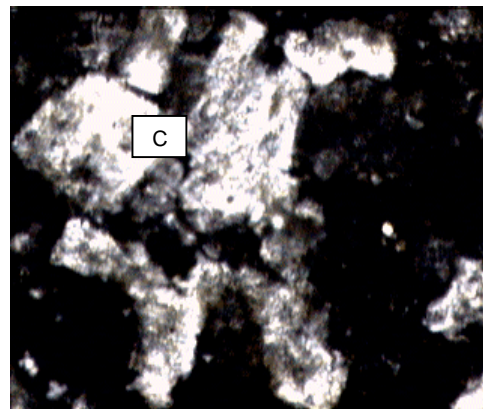


Figura 4. CN-2, Agregado de cordieritas con pseudo hexagonales, sección delgada Nícoles X, Aumento 200X.

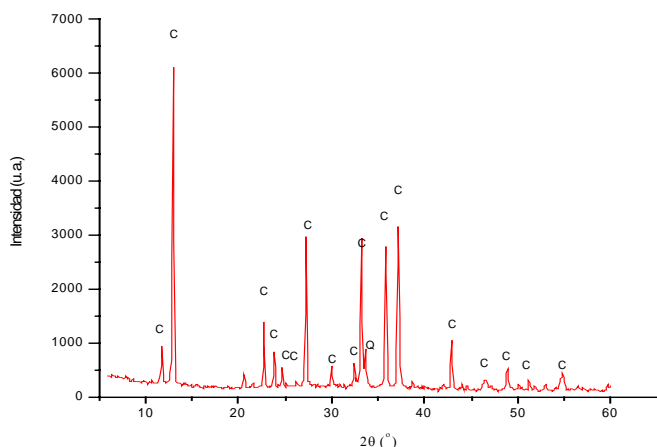


Figura 5. Muestra CN-3, Cordierita (96%), Cuarzo

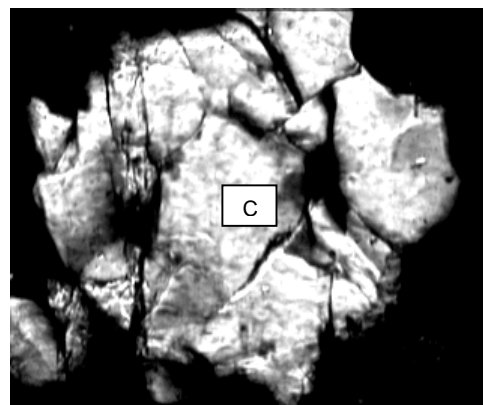


Figura 6. CN-3, Cristal muy bien formado de cordierita, secc. delgada nicoles X, aumento 200X

Como se puede observar, es factible obtener cuerpos cerámicos con contenidos de fase cordierita superiores al 90% al emplear minerales industriales naturales de forma directa como precursores en la síntesis de cordierita, logrando resultados muy satisfactorios según la literatura consultada y los estudios realizados con anterioridad, cuando solo empleamos como precursor natural la arena sílice como portador de  $\text{SiO}_2$ , denotándose perfectamente los picos de alta intensidad correspondientes a la fase cordierita y su estructura por microscopía óptica.

### Síntesis de Pigmentos

En la síntesis de pigmentos cerámicos base cordierita, empleamos los mismos minerales industriales en forma natural como precursores y sales de metales para efectuar la sustitución equimolar. Los compuestos de cobalto y manganeso utilizados fueron de calidad puro para análisis y son de posible producción nacional, mientras que para el níquel se empleó carbonato básico de níquel producido en la planta "René Ramos Latour" de Nicaro.

La fórmula química y coloración para la sustitución de un mol se presentan en la tabla II.



Tabla II. Fórmula química y coloración de los pigmentos

Metal	Fórmula Química	Color a obtener
Cobalto	$\text{CoO} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Azul Celeste Vivo
Manganeso	$\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Beige Castaño
Níquel	$2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{NiCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Celeste Verdoso

Al igual que para determinar la mezcla de cordieritas, en el caso de los pigmentos base cordierita, según la composición química de los precursores y para una sustitución de un mol de MgO por un mol de óxido metálico, se desarrolló un sistema de ecuaciones lineales para cada pigmento, obteniendo la siguiente composición para cada mezcla:

Cobalto: 27.99%  $\text{CoO} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  + 8.10%Zeolita + 11.85%Magnesita + 52.05%Caolín

Manganeso: 23.63%  $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  + 8.56%Zeolita + 12.59%Magnesita + 55.22%Caolín

Níquel: 14.81% $2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{NiCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ +9.57%Zeolita+14.07%Magnesita + 61.58%Caolín

Después de ejecutar el tratamiento térmico en condiciones controladas, como se puede observar en los difractogramas (Figuras 7 y 9) se denotan picos de cordierita con alta intensidad, lo cual demuestra la obtención del pigmento cerámico tipo cordierita para el caso del cobalto y manganeso, corroborado en las figuras 8 y 10 mediante caracterización por microscopía óptica.

En el caso del níquel, en el difractograma (Figura 11) no se aprecia presencia de cordierita, solo espinela y ópalo, fases intermedias de la síntesis de cordierita, lo cual evidencia la necesidad de continuar profundizando en la síntesis de este pigmento.

Los pigmentos de cobalto y manganeso fueron evaluados de forma preliminar a nivel de laboratorio en la Planta de Cerámica de San José de las Lajas con resultados alentadores. A partir de estos resultados se planifica la ejecución de pruebas a escala semindustrial.

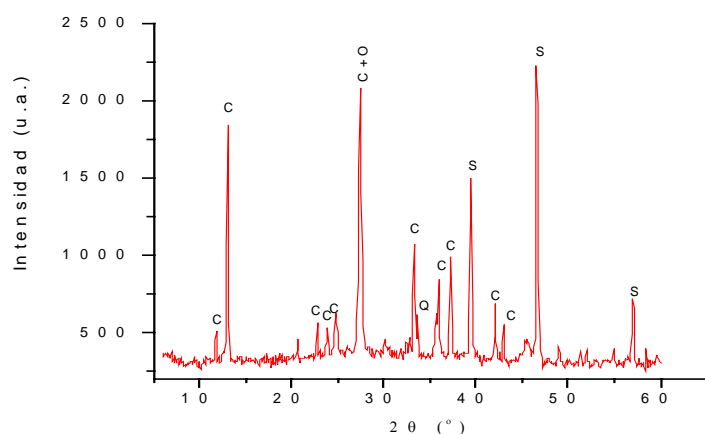


Figura 7. Pigmento Cobalto: Cordierita, Espinela, Ópalo, poco cuarzo y fase amorfa

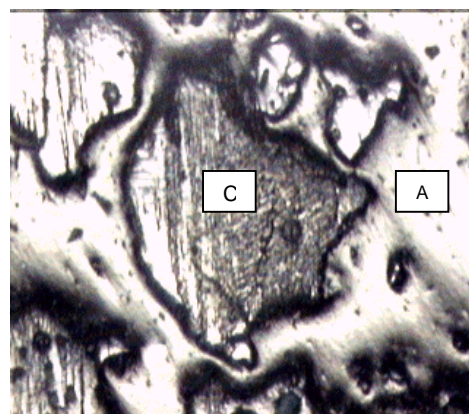


Figura 8. Pigmento con Co con grano de cordierita irregular en una masa de mineral amorfo (A), cuarzo etc. Secc. pulida, Nícoles X, Aumento 200X.



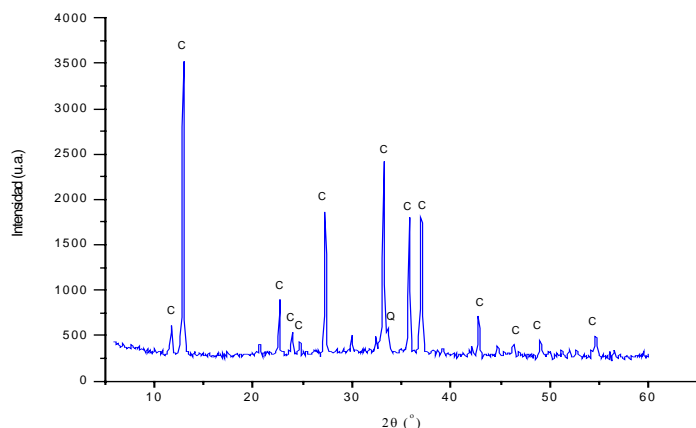


Figura 9. Pigmento Manganese: Cordierita, poco cuarzo y fase amorfa

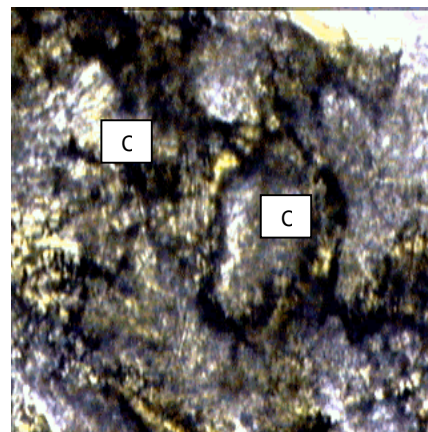


Figura 10. Pigmento de Mn con cristales de cordierita ( C ) en una masa formada por cuarzo, material amorfo etc, secc. delgada, nicoles //, aumento 200X.

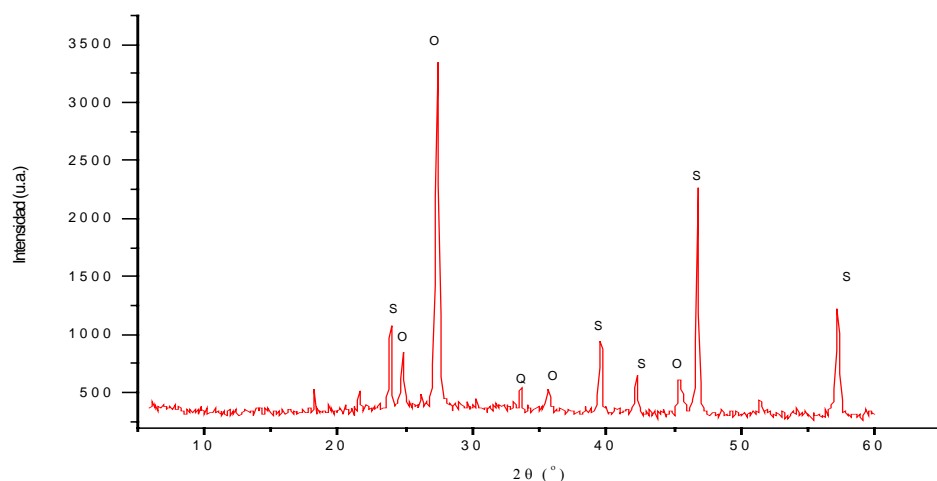


Figura 11. Pigmento de Níquel: Ópalo, Espinela, poco cuarzo y fase amorfa

## Conclusiones

1. Se demuestra la factibilidad de obtener materiales cerámicos tipo cordierita por reacción sólido – sólido empleando materias primas naturales en la totalidad de las mezclas precursoras.
2. Se demuestra mediante análisis de Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía óptica la presencia de cordierita como fase mayoritaria con contenidos superiores al 90%.
3. Se obtienen pigmentos cerámicos tipo cordierita a partir de sales y óxidos de manganeso y cobalto.



## Bibliografía

- Busguan A. (1979) Características de cuerpos colorantes cerámicos a base de mezclas de óxidos metálicos. *Interceram*. Vol. 28, No 1 pp50.
- Cherepanina L. J. y otros (1979) Síntesis e investigación de los pigmentos cerámicos del sistema  $\text{MgO-NiO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . *Steklo i Keramika*, 10, pp 20-24.
- Cherepanina L. J. y otros (1978) Pigmentos cerámicos del tipo cordierita del sistema  $\text{MgO-CoO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . *Steklo i Keramika*, 12, pp 27-28.
- Cherepanina L. J. y otros (1985) Pigmentos con Manganeseo del tipo cordierita. *Steklo i Keramika*, 6, pp 22-23.
- Cameruci M.A. y otros (1998) Comportamiento mecánico de componentes cordierita-mullita, IX Congreso Internacional y III del Mercosur de Cerámica, vidrio y refractarios. Argentina.
- De Aza, S y J. Espinosa (1997) Mecanismo de formación de cordierita en cuerpos cerámicos. *Bol Esp Cer.- Vid.* No 5 vol 11, P 1, p 315-322.
- Hernández A.N., C. Navarrete, y otros (2000) Informe del resultado 4.0. Tecnología para la obtención de precursores de silicio. I -360 CIPIMM.
- Hernández A.N., C. Navarrete, y otros. (2000) Informe del Resultado 3.0. Tecnología para la obtención de precursores de aluminio a partir de fuentes nacionales. I-359, CIPIMM.
- Hernández A.N., L. Bobes y otros (2000) Informe del Resultado 2.0 Definición de la fuente y tecnología adecuada para la obtención de precursores de magnesio. I-360, CIPIMM.
- Hernández A.N, C. Navarrete (2002) Informe final del Resultado 8.0. Síntesis de espinelas y cordieritas, CIPIMM.
- Kharashvili, E. (1985) Tendencia del desarrollo de los pigmentos cerámicos. *Steklo i Keramika*, 10, pp, 20-22.
- Moya J.S. (1998) El desafío de los materiales cerámicos. *Bol. Soc. Esp. Cerm y Vidrio*. N4 Vol 37. Julio-agosto pp.319
- Navarrete C., A.N Hernández. y otros. (1998) Tecnología para la producción de sulfatos de aluminio a partir de materias primas caolínicas cubanas. II-94, CIPIMM.
- Navarrete, C, A.N Hernández. (2002) Informe de Resultado 7.0. Síntesis de materiales compuestos tipo cordierita, CIPIMM.
- Patent Number 4,912, 078 Mar 27, 1990.
- Pinto, A.E. (1998) Interpretación de los resultados en frío para comprender el comportamiento en caliente de una cordierita. IX Congreso Internacional y III Mercosur de Cerámica, vidrio y refractarios. Argentina, p 185-191.
- Schawandt H. (1979) Kiln furniture for rapid firing processes. *Interceram*. No 5.
- Tyrrell M.E y otros (1961) Synthetic cordierite. *Bullentin* 594. Bureau of Mines. USA.
- Vila J., C. Valentin y otros. (1998) Cristalización de cordierita en vidrios derivados del sistema cuaternario  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . Influencia de la composición del vidrio. *Bol. Soc. Esp. Cer y Vidrio*. No 5 Vol. 37, Sept -Oct, pp 390-395
- Vila, J. y otros (1999) Cristalización de cordierita a partir de geles y vidrios estequiométricos. *Soc. Esp. De Cerámica y vidrio*, Vol. 38 Ene-Feb. pp. 21-28.





## “ANÁLISIS TERMODINÁMICO DE LAS REACCIONES SÓLIDO-SÓLIDOS EN ALTA TEMPERATURA”.

**Dr. José Castellanos, Ing. Aurora Picayo; Ing. Nayda Hernández; Lic. Joelis Rodríguez.**

Centro de Investigaciones para la Industria Minero Metalúrgica (CIPIMM), Varona No. 12028 Km 1 1/2 , Boyeros, Ciudad de La Habana CP 11800, Cuba, [cipimm@ip.minbas.cu](mailto:cipimm@ip.minbas.cu).

### RESUMEN

Este trabajo enfoca el desarrollo de un método que sirva como herramienta para el diseño y preparación de nuevos materiales con el objetivo de predecir técnicamente el comportamiento de mezcla de óxidos a altas temperaturas.

Este tema toma mayor vigencia si tenemos en cuenta el rol importante que juegan los nuevos materiales en el campo de la ciencia y la tecnología de los materiales se desarrolla un amplio trabajo investigativo en esta temática especialmente en la síntesis de minerales que constituye una vía de desarrollo de los mismos.

Se hace necesario entonces profundizar en el conocimiento científico de las materias primas, productos, propiedades, tecnología de procesamiento, etc., involucrada en esta rama del saber y de las herramientas que ayudan al diseño y evaluación de los mismos.

A través de una intensiva búsqueda bibliográfica incluyendo INTERNET se obtuvo la información de las propiedades termodinámicas de los óxidos y mezclas de óxidos antes y después del tratamiento térmico, que permitió hacer los cálculos de la variación de energía de Gibb ( $\Delta G$ ) durante las reacciones de transformación, enfatizando como caso de confirmación del modelo se utilizaron los resultados de ensayos experimentales de las investigaciones de síntesis de espinelas, cordieritas y materiales con contenidos de espinela o cordierita.

Se plantearon las ecuaciones que rigen el proceso termodinámico de transformación asociándose estos cambios de la composición cualitativa estimada de las mezclas iniciales durante el tratamiento térmico desarrollando un algoritmo para la programación.

El software y las funciones termodinámicas permiten predecir el comportamiento de las mezclas de óxidos de metales a altas temperaturas, con vista a la predicción de las reacciones mas probables y los productos a obtener corroborándose los resultados con las fases reales determinadas mediante los análisis de RX lo que permite optimizar el proceso de investigación y proporciona la caracterización físico química de los productos.

### THERMODYNAMIC ANALYSIS OF SOLID/ SOLID REACTIONS AT HIGH TEMPERATURES.

#### ABSTRACT

This paper focuses on developing a method to design and prepare new materials that permit us to technically predict the behavior of oxide mixtures at high temperatures.

This subject is more valid if we take into account the very important role new materials play in the fields of materials science and technology which develops a wide research work, specially in minerals synthesis that constitutes a way to develop them.

It is necessary then to deep in the scientific knowledge of raw materials, products, properties, processing technology, etc. involved with this branch of knowledge and the tools that help to design and evaluate them.

Through a very intensive bibliographic search, including INTERNET, we obtained the information on the thermodynamic properties of the oxides and oxides mixtures before and after the thermal treatment. This let us made the calculations on the Gibb energy variation ( $\Delta G$ ) during the transformation reactions.



Emphasizing the case to confirm the model, the results of the experimental assays of the researches on spinel synthesis, cordierites and materials which contains spinels or cordierites were used.

Equations that rule the thermodynamic process of transformation were given, linking these changes on the esteemed qualitative composition of the initial mixtures during the thermal treatment, developing an algorithm for programming them.

The software and the thermodynamic functions permit to predict the behavior of the metal oxides mixtures at high temperatures, to be able to predict the more probable reactions and the products to be obtained, supporting the results with the real phases determined through the RX analysis, to optimize the research process and give the correct physical and chemical characterization of the products.

## Introducción.

Debido al rol importante que juegan los nuevos materiales en el campo de la Ciencia y la Tecnología de los materiales, se desarrolla un amplio trabajo investigativo en esta temática, especialmente en la síntesis de minerales que constituye una vía de desarrollo de las mismas. Se hace necesario entonces profundizar en el conocimiento científico de las materias primas, productos, propiedades, tecnología de procesamiento, etc, involucradas en esta rama del saber. (Hummel, F.A1984). (Bennettl. H. 1985).

Por regla general la predicción del comportamiento de un sistema y la simulación o modelación de un proceso, facilitan la investigación del mismo y ayudan a comprender muchos fenómenos que ocurren o a explicarlos y de ahí la conveniencia de poder llevar a expresiones matemáticas los fenómenos que físicamente observamos en nuestros sistemas. (Rosato, D.V. 1997)

En el CIPIMM, se ejecutó el proyecto para la síntesis de nuevos materiales, y entre uno de los objetivos, tenía el desarrollo de un software para el diseño de materiales.

Debido a la complejidad de los sistemas investigados, así como la limitada fuente de información a nuestro alcance sobre dichos materiales se decidió elaborar un software sencillo pero útil.

El objetivo de este trabajo es el desarrollo del algoritmo para la programación de un método que me permita predecir el comportamiento de las mezclas empleadas para la síntesis de materiales como Espinelas  $MgAl_2O_4$ , cordieritas  $2MgO.1Al_2O_3.5SiO_2$  y materiales compuestos con contenidos de espinela o cordieritas y que pueda servir de base para el diseño de otros productos, desarrollando así un software para el diseño.

## Desarrollo del trabajo.

El procedimiento desarrollado para hacer la programación de nuestro sistema consiste en dos etapas fundamentales:

- 1) Predicción
- 2) Comprobación

La primera etapa permite predecir el comportamiento de las mezclas empleadas en cada sistema realizada basado en los cambios de energía de Gibbs o energía libre de reacción ( $\Delta G$ ). Las reacciones más probables son aquellos cuyo  $\Delta G < 0$ .

Se determina  $\Delta G$  de las reacciones posibles en el intervalo de temperaturas apoyado en los diagramas de equilibrio de fases, se plantea  $\Delta G$  en función de T para seleccionar la ecuación



de la reacción según el criterio de  $\Delta G$ . El pronóstico se basa en la estabilidad de las fases formadas y no se tienen en cuenta factores cinéticos.

- 3) La segunda etapa es comprobatoria y se realiza a partir del análisis de las fases en los productos de reacción por difracción de rayos X y microscopía óptica.

Desarrollo del Algoritmo.

Para la programación lo primero es la creación de la base de datos, esta base de datos es de tipo operativa e informativa y además de la información necesaria para los cálculos, contiene datos de tipo informativo que pueden ser útiles en el diseño de materiales.

### Base de Datos.

La información que aparece en la base de datos es la siguiente:

- 1- Nombre y fórmula química de las posibles materias primas que se mezclan (reactivos).
- 2- Nombre y fórmula química de los posibles productos de las reacciones (Productos)
- 3- Propiedades termodinámicas de los productos y reactivos a  $T = 25^{\circ}\text{C}$  y  $P = 1\text{atm}$ :
  - Calor específico a  $P=\text{CTE}$  (RP)
  - Variación de energía libre ( $\Delta G$ )
  - Variación de entalpía ( $\Delta H$ )
  - Variación de entropía ( $\Delta S$ )
- 4- Otras propiedades y características de los productos y reactivos.

### Procedimiento:

1. Crear base de datos.
2. Plantear las posibles reacciones
3. Cálculo de las propiedades termodinámicas a diferentes temperaturas. ( $\Delta P$ ,  $\Delta H$  y  $\Delta S$ )
4. Cálculo de  $\Delta G$  a diferentes temperaturas.
5. Ploteo de  $\Delta G$  vs  $T$ .
6. Selección de la reacción a una temperatura determinada.
7. Entrada de datos de las fases reales detectadas por DRX.
8. Comparar los productos de reacción de las propiedades seleccionadas con los detectados.
9. Verificación del resultado.

### Método de cálculo para la energía libre de las reacciones principales.

Los procesos que ocurren en las reacciones sólido-sólido son complejas y generalmente se producen varias reacciones en paralelos con posibilidad de formación de distintos productos.

La energía libre ( $\Delta G_T$ ) de cada reacción indicará la mayor probabilidad de que se produce una reacción determinada.

La ecuación que relaciona la energía libre con la entalpía y la entropía se puede representar por: (Ragatz, H W. 1979, 1985, 1959).

$$(1) \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$d\Delta H = (c_p' - c_p)dT = \Delta C_p dT$$



$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta CT^2$$

Integrando se obtiene

$$(2) \Delta H_T = I_H + \Delta aT + 1/2 \Delta bT^2 + 1/3 \Delta CT^3 + 1/4 \Delta dT^4 - \Delta e/T.$$

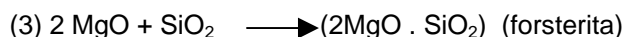
Para la entropía se obtiene una expresión similar.

$$(3) \Delta S_T = I_s + \Delta a \ln T + \Delta bT + 1/2 \Delta CT^2 + 1/3 \Delta dT^3 - \frac{\Delta e}{2T^2}$$

Sustituyendo (2) y (3) en (1)

$$\frac{\Delta G^0}{T} = \frac{I_H}{T} + (\Delta a - I_s) - \Delta a \ln T - \frac{\Delta bT}{2} - \frac{\Delta CT^2}{6} - \frac{\Delta dT^3}{12} - \frac{\Delta e}{2T^2}$$

Reacciones a Evaluar:



Cálculo de  $\Delta G$  a distintas temperaturas sustituyendo los datos obtenidos de la Tabla I se obtiene la expresión siguiente.

$$\frac{\Delta G_T}{T} = \frac{I_H}{T} + (\Delta a - I_s) - \Delta a \ln T - \frac{\Delta bT}{2} - \frac{\Delta CT^2}{6} - \frac{\Delta dT^3}{12} - \frac{\Delta e}{2T^2}$$

El cálculo de  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$ ,  $\Delta G^0$ ,  $25^\circ C$  se realizó usando EXCEL. Lo cual facilita los cálculos.

Para  $MgO \cdot Al_2O_3$

(Espinela)

$$\frac{\Delta G_T}{T} = \frac{-86826}{T} + \frac{92.56}{T} - 15.06 \ln T + 0.005T - \frac{365600}{T^2}$$

Para  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  (Mullita)

$$\Delta G_T = 31730.12 + (-43.18 - 393.56) - (-43.18 \ln T) - \frac{(-0.056T)}{2} - \frac{4459740}{2T^2}$$

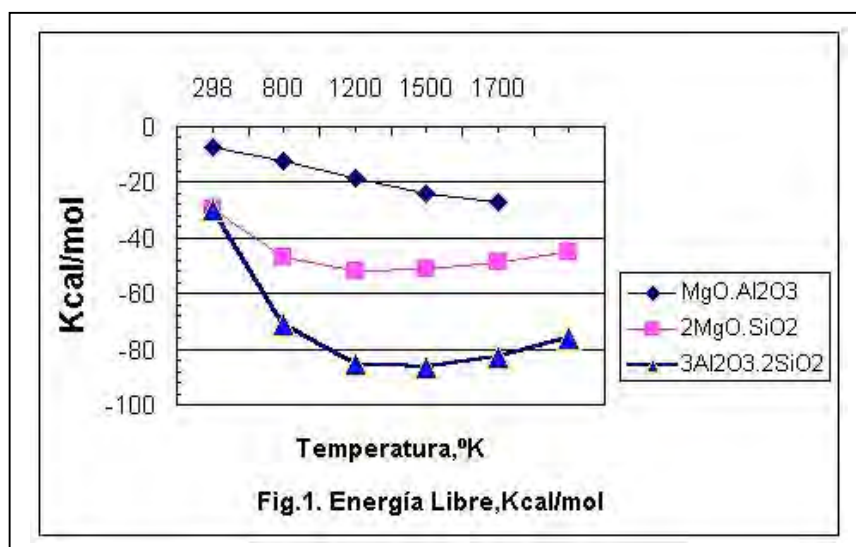
$$\frac{\Delta G_T}{T} = \frac{31730.12}{T} - \frac{436.24}{T} + 43.18 \ln T + \frac{0.028T}{2} - \frac{2229870}{T^2}$$



Para  $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$  (forsterita)

$$\Delta G_T = \frac{740.15}{T} + \frac{(-28.78 - 228.65)}{T} - (-28.78 \ln T) - (0.017T) - \frac{1877400}{2} - \frac{938700}{2T^2}$$

Mediante el procesamiento de estas ecuaciones se obtuvo el  $\Delta G$  en función de la temperatura reportándose los resultados en la Figura 1.



## Discusión de los resultados.

Utilizando las ecuaciones anteriormente calculadas y las propiedades termodinámicas y termoquímicas de los productos formados y óxidos reaccionantes se calculó la energía libre de las reacciones principales cuyos resultados aparecen en la Figura 1.

Como se observa la energía libre adquiere el mayor valor en un rango de temperatura 1200 y 1500K, se produce la formación de la espinela, la mullita y la forsterita.

La formación de espinela ( $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) es alrededor 1200 y 1500K, sucediendo que prácticamente lo mismo con la forsterita ( $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ), mientras que la mullita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) su formación es alrededor de los 1500K.

Teniendo en cuenta que la cinética es relativamente baja y las reacciones son reversibles el proceso debe ser prolongado para lograr la formación de los compuestos y su estabilización requiriéndose estudios para precisar los parámetros del proceso y las condiciones de enfriamiento de los productos.

Como se observa la energía libre adquiere el mayor valor en un rango de temperatura 1200 y 1500K, se produce la formación de la espinela, la mullita y la forsterita.



La formación de espinela ( $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) es alrededor 1200 y 1500K, sucediendo que prácticamente lo mismo con la forsterita ( $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ), mientras que la mullita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) su formación es alrededor de los 1500k.

Teniendo en cuenta que la cinética es relativamente baja y las reacciones son reversibles el proceso debe ser prolongado para lograr la formación de los compuestos y su estabilización requiriéndose estudios para precisar los parámetros del proceso y las condiciones de enfriamiento de los productos.

## **Conclusiones.**

1.- Mediante un sistema sencillo es posible diagnosticar las fases formadas en las reacciones donde es mínima la variación de energía de Gibbs, que son las más estables, termodinámicamente. La presencia de estas fases se confirma con el análisis de fase por difracción de Rayos X y el auxilio de las técnicas de microscopía.

## **Bibliografía consultada.**

Bennett L. H. 1985. The metallurgical Society Book. Computer Modeling of Phase Diagrams Canadá pp – 3- 17.

Cunha, F.N. and Bradt, C.R. 1999. Reactions of. Constituents de Compuestos en Refractarios pp. 143.

Hummel, F. A. 1984. Introduction to phase equilibrium in ceramic systems. Ed. Marcel Dekker New York.

Perry R. H. 1984. Chemical Engineers hand Book Sixth edition.

Ragatz, H, W. 1985. Principios de los procesos Químicos Part.I. Balance de Materiales y Energía (en Inglés), pp 343.

Ragatz, H.w. July 1959 Chemical Process. Principles Part II Thermodynamics pp 987.

Ragatz, H. W, 1979. Principios de los procesos Químicos part. II. Termodinámica, Editorial Pueblo y Educación pp 458.

Rosato, D.V. 1997. Designing with Reinforced Composites Ed, Hanser, Viena.

San Sonora, G. V 1978 propiedades Físico Química de los óxidos (en Ruso). Editorial, Metalurgia pp 30-66.



**TABLA I. PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE LOS MATERIALES.**

Fase	Fórmula	Cp Cal / mol °K	$\Delta H^0$ k cal / mol	$\Delta G^0$ k cal/mol	$\Delta S^0$ k cal/mol °K
Espinela	MgO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28	-550.0	-100.21	-520.3
Forsterita	2MgO . SiO <sub>2</sub>	28.2	-520.8	-95.3	-492.3
Mullita	3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . 2SiO <sub>2</sub>	77.5	-1631.7	-302.8	-1541.3
Corindón	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$22.0.8 + 0.008971T - \frac{22500}{T^2}$	-399.09	-376.87	12.186
Sillimanita	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . SiO <sub>2</sub>	$49.79 + 0.004763T - \frac{992810}{T^2}$	-648.7		27.0
Disteno	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .SiO <sub>2</sub>	$41.81 + 0.00583T - \frac{21100}{T^2}$	-642.4		
Andalucita	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .SiO <sub>2</sub>	$43.96 + 0.001923T - \frac{108.600}{T^2}$	-1874		
Calcita	CaCO <sub>3</sub>	$1968 + 0.01189 T - \frac{3076000}{T_2}$	-289.54		
Aragonita	CaCO <sub>3</sub>		-289.5	-270.8	
Dolomita	CaCO <sub>3</sub> . MgCO <sub>3</sub>	40.1	-558.8	-270.8	
Dióxido	CaO. MgO. 2SiO <sub>2</sub>	$54.46 + 0.0057 + \frac{1500000}{T^2}$		-144	
Oxido de Calcio	CaO	-151.7		-213.9	
Hidróxido de calcio	Ca(OH) <sub>2</sub>	-235.58		-207.9	
Wollastonita	CaO.SiO <sub>2</sub>	$27.95 + 0.002056 T - \frac{745600}{T^2}$	-377.9	-357.5	
Pseudo Wollastonita	CaO.SiO <sub>2</sub>	$25348 + 0.0041132 T - \frac{488100}{T^2}$	-376.6		
Anortita	CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . 2SiO <sub>2</sub>	$63.13 + 0.01500T - \frac{1537000}{T^2}$			
Sílice	SiO <sub>2</sub>	$56.06+0.015T-1446000/T^2$	-217.9	+18.6	-190.4
Periclasa	MgO	$10.86+0.001197T-208700/T^2$	-144.02	+6.4	-136.17
Ilmenita	3 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . 2 SiO <sub>2</sub>	77.5	-1631.7	-302.8	-1541.3
Protenstatita	MgO.SiO <sub>2</sub>		-347.5	-326.7	
Hidróxido Mg	Mg(OH) <sub>2</sub>	$56.06+0.015T-1446000/T^2$	-221.9	-200.17	
Brucita	Mg(OH) <sub>2</sub>	18.2	-223.9	-193.3	
Cristobalita	SiO <sub>2</sub> 1600°C	$3.65+0.0240T$	-202.62		
Cristobalita	SiO <sub>2</sub> 1100°C	$17.19+0.00045T-897200/T^2$	202.46		
Cuarzo	SiO <sub>2</sub>	$10.87+0.008712T-241200/T^2$	-203.35	-190.4	
Tridimanita	SiO <sub>2</sub>	$12.80+0.00447T-302000/T^2$	-203.23		

#### Referencias:

Cunha, F. N. And Bradt, C. R 1999.  
San Sonova, G.V. 1978.  
Perry, R.H. 1984.





**TABLA 2. CÁLCULOS DE EJEMPLOS TÍPICOS**

<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*2SiO<sub>2</sub>=Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+2SiO<sub>2</sub></b>			
<b>T</b>	<b>deltaH</b>	<b>deltaS</b>	<b>deltaG</b>
<b>C</b>	<b>kcal</b>	<b>cal</b>	<b>kcal</b>
0.000	-36.882	0.655	-37.061
100.000	-38.058	-3.070	-36.913
200.000	-38.732	-4.687	-36.514
300.000	-39.100	-5.401	-36.004
400.000	-39.227	-5.609	-35.451
500.000	-39.128	-5.476	-34.894
600.000	-38.577	-4.814	-34.374
700.000	-38.627	-4.868	-33.890
800.000	-38.677	-4.917	-33.400
900.000	-37.746	-4.053	-32.991
1000.000	-37.790	-4.090	-32.584
<b>Fórmula</b>	<b>FM</b>	<b>Conc.</b>	<b>Amount</b>
	<b>g/mol</b>	<b>wt-%</b>	<b>mol</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *2SiO <sub>2</sub>	222.130	100.000	1.000
	<b>g/mol</b>	<b>wt-%</b>	<b>mol</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	101.961	45.902	1.000
SiO <sub>2</sub>	60.084	54.098	2.000
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*2SiO<sub>2</sub>*2H<sub>2</sub>O=Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+2SiO<sub>2</sub> +2H<sub>2</sub>O</b>			
<b>T</b>	<b>deltaH</b>	<b>deltaS</b>	<b>deltaG</b>
<b>C</b>	<b>kcal</b>	<b>cal</b>	<b>kcal</b>
100.000	13.406	20.135	5.893
200.000	14.985	23.881	3.686
300.000	16.796	27.342	1.125
400.000	19.101	31.036	-1.791
500.000	22.084	35.156	-5.096
600.000	26.121	40.050	-8.849
700.000	30.283	44.555	-13.076
800.000	35.279	49.435	-17.772
900.000	42.194	55.624	-23.061
1000.000	49.166	61.321	-28.905
<b>Fórmula</b>	<b>FM</b>	<b>Conc.</b>	<b>Amount</b>
	<b>g/mol</b>	<b>wt-%</b>	<b>mol</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *2SiO <sub>2</sub> *2H <sub>2</sub> O	258.160	100.000	1.000
	<b>g/mol</b>	<b>wt-%</b>	<b>mol</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	101.961	39.495	1.000
SiO <sub>2</sub>	60.084	46.548	2.000
H <sub>2</sub> O	18.015	13.957	2.000



## CARACTERIZACIÓN Y DETERMINACIÓN CUANTITATIVA POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE CORDIERITAS OBTENIDAS POR DIFERENTES VÍAS DE SÍNTESIS.

**Joelis Rodríguez, José A. Alonso, Nayda Hernández, Carlos Navarrete**

*Centro de Investigaciones para la Industria Minero Metalúrgica (CIPIMM) Carretera Varona Km 1 ½ # 12028 Capdevila, Boyeros, C.P. 11800, Ciudad de la Habana, Cuba E-mail: joelis@cipimm.minbas.cu*

### RESUMEN

Como parte del Proyecto CITMA que desarrolla el CIPIMM para la obtención de Cordierita a partir de diferentes materias primas nacionales portadoras de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{MgO}$ , se caracteriza por medio de la técnica analítica de difracción de rayos-X las fases que se forman durante la síntesis por reacción sólido-sólido y sol-gel en las diferentes corridas experimentales.

Por otra parte, se establece además una metodología de análisis cuantitativo de la fase cordierita mediante el ajuste total del patrón de difracción de rayos-X con el empleo del método de refinamiento de Rietveld para el caso de la muestra patrón y se selecciona el método del estándar interno para las corridas experimentales con el empleo de cuarzo del yacimiento "Coyují" como estándar interno.

Los resultados del análisis cuantitativo por DRX de la muestra patrón se comparan con el recálculo mineralógico a partir de los análisis químicos de  $\text{MgO}$ , y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , obteniéndose buena coincidencia para la fase de interés en cuanto a exactitud se refiere. A partir de este resultado se construye entonces la curva de calibración correspondiente de la muestra patrón de cordierita con el estándar interno y se ajusta por mínimos cuadrados.

Los resultados que se obtienen cumplen los requisitos de precisión y exactitud establecidos para el análisis de fases cuantitativo acorde a los requerimientos de la literatura internacional.

### ABSTRACT

As part of the CITMA project developed by CIPIMM to obtain cordierite from different national raw materials bearing  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{MgO}$ , form during the synthesis by solid-solid or sol-gel reactions in the different experimental tests, they were characterized by the analytical technique of X Ray diffraction.

Also it was established a methodology of quantitative analysis of the cordierite phase through the total adjustment of the X Ray diffraction pattern using the Rietveld refinement method for the master sample and the internal standard method for the experimental tests using quartz from "Coyují" deposit as internal standard.

The results of the quantitative analysis through X Ray diffraction of the master sample are compared to the mineralogical re-calculation basing on the chemical analysis of  $\text{MgO}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , obtaining a good coincidence for the phase of our interest regarding accuracy. Based on this result we made a calibration curve corresponding to the cordierite master sample with the internal standard and adjusted by least squares methods.

The results obtained suit the requirements of accuracy and precision established for the quantitative analysis of the phases, according to the requirements expressed in international literature.

### Introducción

La Cordierita es un silicato de aluminio y magnesio de fórmula  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ , que presenta diversas aplicaciones en la industria (Moya J. S. 1998), y es objetivo actual de nuestro centro, a raíz del proyecto CITMA-CIPIMM, su síntesis vía reacción sólido-sólido y sol-gel, a partir de diferentes materias primas portadoras de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{MgO}$  (Hernández A. N. y col. 2002), así como la caracterización cualitativa y cuantitativa de las diferentes variantes experimentales



mediante el uso de la técnica analítica de difracción de rayos X, con el objetivo de estudiar los diferentes usos posibles.

La metodología para la caracterización cualitativa por difracción de rayos-X (DRX) fue desarrollada en 1936 por Hanawalt y colaboradores con la publicación de aproximadamente 1000 patrones; denominándose método de Hanawalt (Cullity B. D. 1967). En la actualidad existen cerca de 51 000 patrones y con el uso de la computación la búsqueda se realiza con más rapidez. Además se han creado bases de datos de patrones de DRX de polvos (Powder Diffraction File PDF) (Jenkins R.; D. K. Smith 1987); el cual consta de una colección de patrones de difracción obtenidos para fases puras. Estos patrones se presentan en formas de tablas de listados de distancia interplanar ( $d$ ) e intensidades relativas ( $I/I_0$ ) características del compuesto, así como, los índices de Miller, parámetros de la celda unitaria (si están indexados), propiedades físicas y la referencia bibliográfica.

La caracterización cuantitativa de fases por difracción de Rayos X de polvo, ha sido aplicada durante 70 años. En este tiempo, diferentes metodologías se han desarrollado con el fin de cuantificar las fases presentes en las muestras; dentro de las que contamos con el método de relación de intensidades usando estándar interno o externo, el cual es el más universalmente usado (Klug H., L. Alexander 1974); pero con el uso de la computación y de la digitalización de la data, las técnicas de ajustes del patrón de difracción total (incluye el método de Rietveld) están siendo las más populares (Hill R., C. Howard; 1987).

El método de Rietveld surge de la necesidad del refinamiento de estructuras cristalinas a partir de data de difracción de rayos X de polvo, a pequeños cristales los cuales no podían ser obtenidos en forma de monocristales. La esencia del método es calcular el patrón de difracción total usando una variedad de parámetros refinables por métodos de mínimos cuadrados; minimizando la suma en peso de la diferencia cuadrática entre el patrón de polvo observado (experimental) y el calculado. En la actualidad el método de Rietveld no es solamente aplicable al refinamiento de estructuras cristalinas, además es ampliamente usado en campos como el análisis cuantitativo de fases, mediciones de tensiones y tamaño de cristalita, entre otras (Rietveld H. M. 1969).

## **Materiales y Métodos.**

En las síntesis de cordierita se emplearon las vías de reacción sólido-sólido y sol-gel. En la primera se empleó como precursor del elemento silicio el residuo sólido del tratamiento ácido del caolín RESIAM- (Cor-1) y las arenas cuarzosas de los yacimientos West Port (Cor-2) y Santa Teresa (Cor-3). Como precursores de aluminio y magnesio se utilizaron reactivos técnicos. Una vez establecidas las condiciones para las síntesis, se evaluaron los precursores de aluminio y magnesio de fuentes naturales (caolin y magnesita respectivamente) e hidróxidos (Cor-Nat) obtenidos por tecnologías del CIPIMM (Navarrete C. y col. 2001). En la segunda vía de síntesis se emplearon soluciones saturadas de sulfato de aluminio, solución estable de silicato de sodio y pulpa de hidróxido de magnesio (Cor-5). Los tres precursores se obtienen por tecnologías desarrolladas en el CIPIMM a partir de fuentes naturales o productos de rechazo (Pacheco P. y col. 2001).

Los patrones de difracción de rayos-X para las diferentes síntesis fueron obtenidos usando radiación  $K\alpha\text{Fe}$  ( $\lambda = 1.93604 \text{ \AA}$ ) filtrada con Mn en un Difractómetro Philips PW 1710, operado a 30 kV y 20 mA. El alineamiento del Difractómetro fue chequeado usando un standard externo de silicio del Instituto Nacional de Standard y Tecnología NIST-SRM-640b con parámetro de celda  $a = 5.430940 (3) \text{ \AA}$  (Pomes R. 1997) a  $25^\circ\text{C}$ . Los patrones fueron registrados a  $25 (1) ^\circ\text{C}$



de 6 a 60° (2 $\theta$ ) usando un paso angular de 0.05° y 4s de tiempo de conteos. Por su parte, para la determinación cuantitativa del contenido de cordierita de la muestra patrón con materias primas nacionales se utilizó el ajuste total del patrón de difracción por el método de refinamiento de Rietveld bajo las siguientes condiciones experimentales: intervalo angular 6 - 100° (2 $\theta$ ); paso 0.03° y 7s de tiempo de conteo.

El cálculo de las áreas de los máximos de difracción de las restantes síntesis se obtuvo bajo las mismas condiciones experimentales que en el caso anterior, sólo que el rango angular dependía del máximo a medir, además se consideran tres factores fundamentales tanto de la muestra como instrumentales:

- (a) Los efectos de orientación preferencial de las reflexiones fueran mínimos.
- (b) Una superposición nula o muy baja de los máximos de difracción.
- (c) Alta estabilidad de conteos en el tiempo de medición.

De esta forma se escogieron los siguientes intervalos angulares: (ver tabla I)

Tabla I: Rangos angulares utilizados para el cálculo del área en las respectivas síntesis

Máximo de Difracción d (Å)	Rango angular (2 $\theta$ )
8.47	12.0 - 14.0
3.38	32.0 - 38.0
3.13	
3.03	

Para la preparación de las diferentes diluciones, se utilizó una balanza analítica marca Sartorius con precisión de ( $\pm$  0.0001 g).

## Resultados y Discusión

El análisis cualitativo empleando el método de polvo difractométrico de difracción de rayos X arrojó la presencia de Cordierita (# PDF 13-294) como fase mayoritaria, acompañado de mullita, cristobalita, cuarzo, corindón, espinela y material amorfo en pequeñas proporciones que varían según la variante experimental de síntesis. En la figura I se muestran los respectivos difractogramas para las diferentes variantes de síntesis.

Al observar los diferentes patrones de difracción de rayos-X pudimos notar que la muestra obtenida con materias primas naturales daba el mayor contenido de cordierita y solamente tenía como impureza cuarzo en pequeñas cuantías. Por ello nos dimos a la tarea de ajustar su patrón de difracción de rayos X teniendo en cuenta el refinamiento por el método de Rietveld, cuantificando así las fases presente en la muestra.

Nuestro primer paso consistió en ajustar los parámetros de la celda unidad, para ello se determinaron la intensidad y posición de los máximos de difracción por funciones del tipo Pearson VII para los máximos de difracción. Las posiciones de los máximos fueron entradas en el programa de refinamiento por mínimos cuadrados de la celda unidad LSUCRI (Garvey, R.; 1986). Los parámetros de la celda iniciales para el refinamiento, así como el grupo espacial de simetría fueron obtenidos de la base de datos del Powder Diffraction File. En la tabla II se reportan los datos cristalográficos para la muestra obtenida con materias primas naturales determinados del refinamiento por mínimos cuadrados.

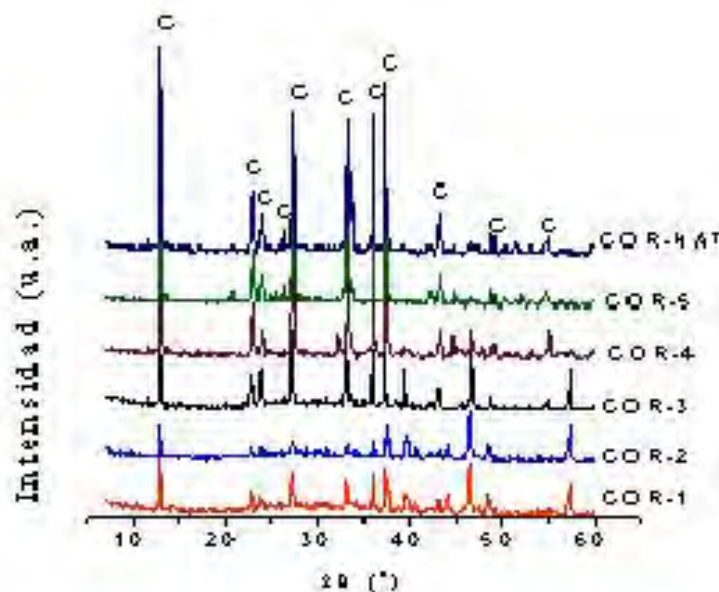


Figura 1: Difractogramas de las diferentes variantes de síntesis

Tabla II. Datos cristalográficos de la cordierita obtenida con materias primas naturales

Rad $K\alpha Fe$ ( $\lambda = 1.93604 \text{ \AA}$ )	Filtro Mn
Sym. ortorrómbico	Grupo Espacial: C c c m
$a = 9.77637(6)$ $b = 17.04558(14)$ $c = 9.37835(3) \text{ \AA}$	$V = 1562.84 (4) \text{ \AA}^3$
$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
$Z = 2$	

Una vez refinados los parámetros de la celda unidad procedimos a ajustar el patrón de difracción total usando el método de refinamiento de Rietveld; realizando así el análisis cuantitativo. Inicialmente, los parámetros de la celda obtenidos del refinamiento, el grupo espacial de simetría y las posiciones atómicas para las dos fases, las cuales son extraídas de la base de datos del ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) (Bergerhoff G.; I. D. Brown 1987) son introducidas en el programa Fullprof (Rodríguez-Carvajal J.; 1998), basado en el refinamiento por el método de Rietveld. Para ello debemos tener en cuenta esencialmente dos condiciones:

- La muestra debe estar bien homogenizada, obteniendo así un número suficiente de partículas que están orientadas aleatoriamente.
- Los factores de estructuras deben ser calculados correctamente.

En una mezcla de N fases cristalinas, la fracción en peso ( $W_j$ ) de la fase j es hallada por la relación (1):

$$W_j = \frac{S_j \cdot Z_j \cdot M_j \cdot V_j / t_j}{\sum_i S_i \cdot Z_i \cdot M_i \cdot V_i / t_i} \quad (1)$$



donde:  $S_j$  es el factor de escala de la fase  $j$ ,  $Z_j$  es el número de átomos por unidad de celda para la fase  $j$ ,  $M_j$  es la masa de la fórmula unitaria,  $V_j$  es el volumen de la celda unitaria,  $t_j$  coeficiente de Brigley, el cual está relacionado con el efecto de microabsorción de la muestra  $j$  (Hill R., C. Howard, 1987).

En el refinamiento por el método de Rietveld se tiene en cuenta una serie de parámetros los cuales son refinados mediante métodos de mínimos cuadrados entre ellos los de mayor peso son: el factor de escala, los parámetros de la celda unidad, los del perfil de los máximos de difracción, las posiciones atómicas, el factor de ocupación y los parámetros térmicos, con la finalidad de minimizar la relación (2)

$$R = \sum_i W_i(Y_{io} - Y_{ic})^2 \quad (2)$$

donde:  $Y_{io}$ ;  $Y_{ic}$  son las intensidades observadas y calculadas para el punto  $i$ ;  $W_i$  es el peso asociado a la intensidad para cada punto.

De esa forma logramos que el patrón de polvo calculado (basado en el modelo estructural) se aproxime al patrón de polvo observado; teniendo en cuenta siempre las relaciones que nos infieren el progreso del refinamiento de Rietveld, entre ellas las de mayor peso son  $R_{wp}$  y  $\chi^2$  las cuales presentan en el numerador la magnitud que queremos minimizar durante el refinamiento por mínimos cuadrados.

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i W_i(Y_{io} - Y_{ic})^2}{\sum_i W_i Y_{io}^2}} \quad (3)$$

$$\chi^2 = \sum_i W_i(Y_{io} - Y_{ic})^2 / (N - P) \quad (4)$$

donde  $N$  es el número de data en el patrón de difracción y  $P$  es el número de parámetros refinados.

Siguiendo una estrategia de refinamiento, desarrollada para este compuesto, pudimos ajustar el patrón de difracción total, pudiendo cuantificar así las fases presentes en la muestra. En la figura II, se muestra el ajuste del patrón de difracción para la muestra obtenida con materias primas naturales.

Del ajuste obtuvimos que la muestra obtenida con materias primas naturales estaba constituida fundamentalmente por cordierita ( $93.7 \pm 0.4\%$ ) y cuarzo en forma minoritaria ( $6.3 \pm 0.5\%$ ).

Una vez conocido el % de cordierita usando la metodología anterior, pudimos cuantificar la fase de interés en las restantes muestras objeto de estudio, preparando diferentes diluciones de 23.5; 47 y 70.5% de la muestra patrón en la matriz de cuarzo del yacimiento "Coyují". El método de preparación utilizado fue un diseño en cascada. Posteriormente se ajustó la curva de calibración, obteniéndose la ecuación de la recta del área medida vs. concentración.

$$A = m \cdot C \quad (5)$$

donde  $A$  es el área medida,  $m$  pendiente de la recta y  $C$  concentración para las diferentes diluciones.



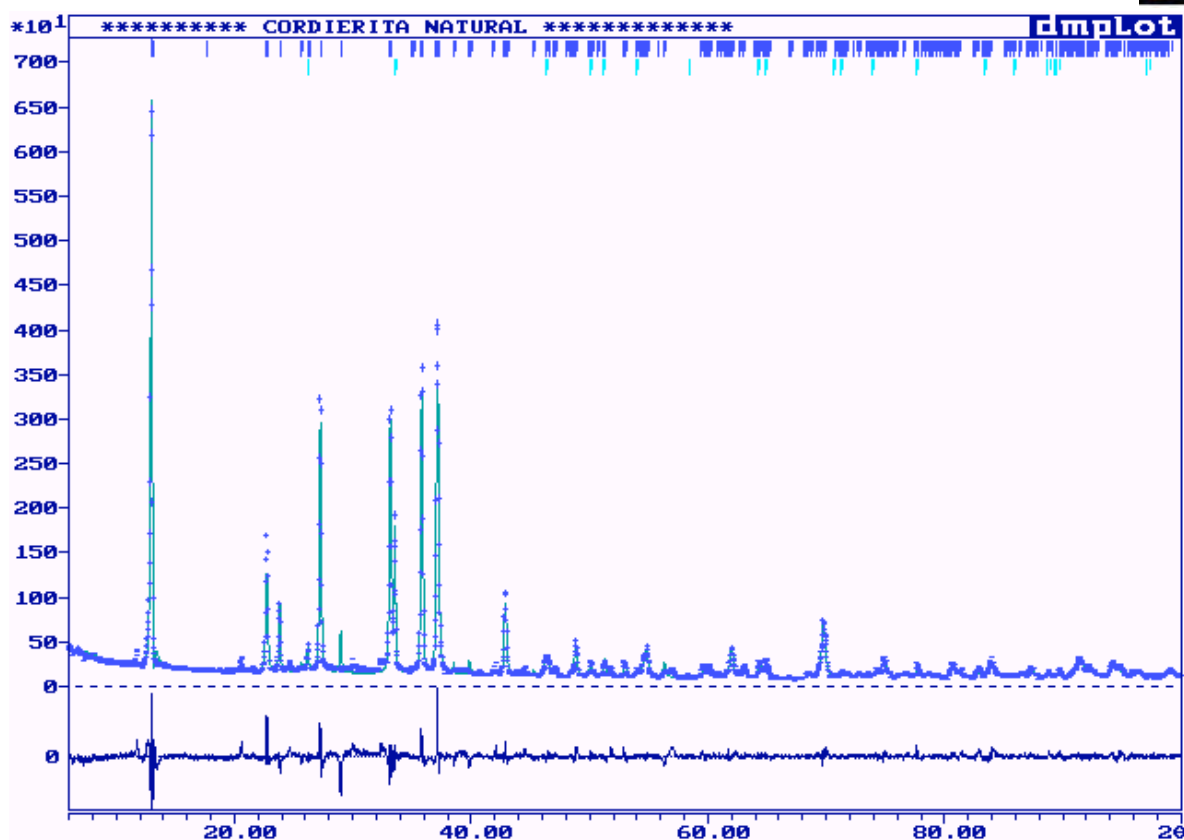


Figura 2: Ajuste del patrón de difracción total para la cordierita obtenida con materias primas naturales. Patrón observado (cruces), patrón calculado (línea continua) y diferencia (abajo).

El ajuste de las curvas se hizo por el método de mínimos cuadrados. Los resultados de la regresión lineal y bondad del ajuste obtenido, son mostrados en la tabla III.

Tabla III Resultados de la regresión lineal obtenida para las diluciones.

Área medida	Concentración (%)	Pendiente
3779	94	$39.6 \pm 0.7$ $r = 0.99791$
2811	70.5	
1713	47	
937	23.5	

Una vez construida la curva de calibración, medimos las muestras objeto de estudio en los diferentes intervalos angulares de medición, calculando las respectivas áreas y dividiéndola entre el valor de la pendiente, cuantificando así el contenido de cordierita en las diferentes síntesis. En la tabla IV se muestran las fases presente en cada síntesis, así como los contenidos de la fase cordierita.

En la tabla V se muestra la composición química para la cordierita obtenida con materias primas naturales y teniendo en cuenta el recalcu mineralógico para el magnesio y el aluminio al que corresponde un contenido de 92% de cordierita y que está en concordancia con los resultados de DRX.





Tabla IV Composición en fases y contenido de cordierita para cada síntesis.

Muestra	Fases y composición
Cor-1	cordierita (42%), espinela (20%), amorfo
Cor-2	cordierita (30%), espinela (17%), amorfo
Cor-3	cordierita (46%), espinela (35%), amorfo
Cor-4	Cordierita (65%), mullita, cristobalita
Cor-5	Cordierita (60%), cristobalita, mullita, cuarzo
Cor-Nat	Cordierita (93%) y cuarzo (7%)

Nota: Los contenidos de espinela fueron determinados según metodología implementada

Tabla V Resultados del análisis químico en la muestra Cor-Nat

Muestra	Composición Química (%)		
	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
Cor-Nat	12.7	32.1	55..2

Los resultados de la evaluación de la precisión y exactitud se muestran en la tabla VI para concentraciones altas de cordieritas. Si comparamos los errores obtenidos para el cálculo de la precisión y exactitud propuestos con los planteados en la literatura donde se acepta un error relativo no mayor del 10% (González C. R.; R. Roque 1987), vemos que los nuestros están comprendidos dentro del rango de errores. Lo mismo ocurre con el recuperado el cual debe oscilar entre el 95-108% y que también se cumplen en nuestras determinaciones.

Tabla VI. Resultados de la evaluación de la precisión y exactitud

Muestra	Contenidos (%)		G. L.	Precisión	Exactitud	
	AQ	DRX		Sr (%)	Erel %	Rec %
Cor-Nat	92	93	15	1.2	1.19	99

G.L. Grados de Libertad, Sr: Desviación Típica Relativa, Rec: Recuperado

## Conclusiones

- Se caracteriza cristalográficamente la muestra obtenida con materias primas naturales, cristalizando en el sistema ortorrómbico con parámetros  $a = 9.77637(6)$   $b = 17.04558(14)$   $c = 9.37835(3)$  Å  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  en el grupo espacial C c c m.
- Se caracteriza cualitativamente todas las muestras obtenidas por diferentes variantes de síntesis experimentales (sólido-sólido y sol-gel), empleadas en la obtención de la fase cordierita.
- Se determina cuantitativamente el contenido de cordierita en la muestra obtenida con materias primas nacionales a partir del ajuste del patrón de difracción total por el método de refinamiento de Rietveld.
- Se crea una metodología para la determinación del contenido de la fase cordierita, mediante la construcción de la curva de calibración empleando para ello diferentes diluciones de la fase de interés, usando el cuarzo como estándar interno.



- Los resultados del análisis cuantitativo por DRX de la muestra patrón se comparan con el recálculo mineralógico a partir de los análisis químicos de MgO, y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, obteniéndose buena coincidencia para la fase de interés en cuanto a exactitud se refiere.
- Los resultados que se obtienen cumplen los requisitos de precisión y exactitud establecidos para el análisis de fases cuantitativo.

## Bibliografía

- Bergerhoff G.; I. D. Brown (1987) Inorganic Crystal Structure Database. In International Union of Crystallography, Chester, England, 77-95
- Cullity B. D. (1967) Elements of X-ray Diffraction, Ed. revolucionaria, Cuba
- Garvey, R.; (1986) "LSUCRI PCUnit Cell Refinement with Indexing for the Personal Computer" Powder Diffraction, 1, 114-116.
- González C. R.; R. Roque (1987); "Optimization of quantitative x-Rays phase Analysis by Monte Carlo Methods" Acta Crystallographica A43, 622-626.
- Hernández A. N. y col. (2002) Informe de resultado final 8.0 Obtención de Espinelas, Cordieritas y sus precursores para el desarrollo de composites a partir de fuentes nacionales, CIPIMM
- Hill R., C. Howard; (1987); Journal Appl. Cryst., 20, 467-472
- Jenkins R.; D. K. Smith (1987) Powder Diffraction Files. In International Union of Crystallography, Chester, England, 158-177
- Klug H., L. Alexander (1974) X-ray diffraction procedures, 2da edición Wiley, New York
- Moya J. S. (1998) El desafío de los materiales cerámicos. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 4, Vol. 37. 319-322.
- Navarrete C. y col. (2001) Síntesis de cordieritas por reacciones sólido-sólido, Evento Tecnomat
- Pacheco P. y col. (2001) Síntesis de Cordieritas por sol-gel a partir de precursores de obtenidos de fuentes nacionales, Evento Tecnomat
- Pomes R.; (1997); "Análisis de fases cuantitativo usando difracción de rayos-X"; editorial Quetzatcoal, México, 140.
- Rietveld H. M. (1969) "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures" J. Appl. Cryst. 2, 65-71.
- Rodríguez J. y col. 2002 "Evaluación del contenido de espinelas por Difracción de Rayos-X, Obtenidas por Reacción Sólido-Sólido y Sol-Gel"; enviado al V Congreso de GEOMIN 2003.
- Rodríguez-Carvajal J.; (1998) Program FULLPROF (Version 0.2-Mar98) Rietveld, Profile Matching & Integrated Intensity. Refinement of X-ray and/or Neutron Data,



## CARACTERIZACION DE RESERVORIOS Y GRUPOS LITOLOGICOS EMPLEANDO LOS METODOS ACUSTICOS

**Juan Rodríguez-Loeches<sup>(1)</sup>, Yosmel Sánchez Hernández<sup>(2)</sup>**

(1) Ceinpet, Washington N.º 169 ESQ. A Churrucá, Cerro, Ciudad de la Habana, Cuba,  
C..Eléct [loeches@ceinpet.inf.cu](mailto:loeches@ceinpet.inf.cu)

(2) Instituto Superior de Ciencias y Tecnología Nucleares (ISCTN) Ave. Salvador Allende No.322, Ciudad de la Habana, Cuba.

### RESUMEN

El objeto de investigación de este trabajo está dirigido al estudio del comportamiento acústico de varios yacimientos cubanos.

En el trabajo son empleados los métodos acústicos de pozos y determinaciones acústicas de laboratorio. Las mediciones en núcleos se realizaron con un equipo de ultrasonido de fabricación cubana.

Se obtienen diferentes dependencias como son  $\Delta t$  vs  $\Phi$  y  $V$  vs  $\Phi$  para las mediciones de núcleos;  $\Delta t$  vs profundidad para los datos de los registros sónicos y comparación con los datos de núcleo.

Para el cálculo de porosidad empleando el método acústico de pozo fue empleada la ecuación de Wyllie de tiempo promedio y a partir de la comparación de los resultados de porosidad obtenidos por métodos de laboratorio y los calculados por la ecuación de Wyllie, se recalcularon para algunos casos las porosidades, introduciendo el factor de compactación en la mencionada ecuación. Para las rocas tobáceas se recomienda un coeficiente de corrección por compactación de 1.6 en mediciones realizadas a profundidades menores a 1000 metros con un coeficiente de intercambio catiónico superior a 6 meq/100g.

Con el establecimiento de estas dependencias fueron obtenidos los tiempos de tránsito de las ondas en el esqueleto de las rocas para diferentes grupos litológicos, donde se destaca el estudio en rocas vulcanógenas sedimentarias (tobas y efusivos) de diferentes yacimientos y pozos.

### ABSTRACT

A study of the acoustic characteristics of different lithologies is made starting from the study of laboratory methods and of sonic logs.

For the calculation of the porosity using the acoustic method the equation of Wyllie of time average was used.

They are established the travel time for the skeleton of these rocks and the value of the coefficient of correction of the equation of Wyllie for the calculation of the porosity.

### Introducción

La interpretación del carotaje acústico para el estudio de las características de los pozos cubanos no está muy difundida dentro del círculo de especialistas cubanos, por lo que la mayoría de los trabajos realizados en esta rama utilizan otros tipos de registros.

A partir del año 1982 se comenzó a emplear en Cuba el método de carotaje acústico y en el año 1984 se iniciaron las mediciones en muestras de laboratorio.

El objeto principal del establecimiento de las características acústicas de las rocas empleando el carotaje acústico es el cálculo de la porosidad, la cual es determinada a partir de la ecuación de Wyllie. En esta ecuación intervienen el tiempo de tránsito en la roca ( $\Delta t_r$ ), en el esqueleto ( $\Delta t_{esq}$ ) y en el fluido ( $\Delta t_f$ ). En Cuba se han desarrollado diferentes trabajos de laboratorio para el



conocimiento de estas características (1,2) con el objetivo de proporcionarle al interpretador del cabotaje acústico los diferentes parámetros para el cálculo de la porosidad. En un inicio estos trabajos se realizaron en pozos aislados que cortaron una gran cantidad de núcleos, pudiéndose establecer las características de la velocidad y el  $\Delta t_{esq}$  (1,2). Con posterioridad (3,4) se establecieron estas dependencias para los vulcanógenos sedimentarios (tobas y efusivos) de los Yacimientos Pina y Cristales. Más tarde, fue generalizada toda esta información y se realizaron nuevas determinaciones (5) donde además, se correlacionaron las características acústicas obtenidas por los métodos de laboratorio con el carotaje acústico.

## Materiales y métodos

En este trabajo, se realiza un completamiento de la base de datos petrofísicas existente en el Centro de Investigaciones y desarrollo del Petróleo (CEINPET), haciendo mediciones de laboratorio en muestras y clasificando toda la data existente según su litología. Fueron empleadas muestras de Pina, Cristales, Caridad, La Rosa, Las Mangas, Candelarias y otros yacimientos y pozos aislados.

El equipo empleado para la determinación del tiempo de tránsito es de fabricación cubana (LUSAC). Es un equipo ultrasónico que consta de dos palpadores (emisor y receptor del pulso). La muestra medidas son cortadas de forma cilíndrica, con dos caras paralelas bien pulidas y donde la longitud es dos o más veces el diámetro de las mismas. Entre el palpador y la muestra se unta grasa para mejorar el contacto. El equipo mide el tiempo de tránsito (en microsegundos) que demora la onda ultrasónica en atravesar la muestra en condiciones de laboratorio (sin presión y temperatura aplicada).

Para la determinación de la porosidad y densidad, se empleó el método clásico de inmersión.

Para el cálculo de la porosidad a partir del carotaje acústico, fue empleada la ecuación de Wyllie de tiempo promedio, la cual fue obtenida por M. R. J. Wyllie después de numerosas determinaciones de laboratorio (6)] y se puede expresar de la forma:

$$\Phi = \frac{\Delta t_R - \Delta t_{esq}}{\Delta t_f - \Delta t_{esq}}$$

donde cada término fue definido en la introducción de este trabajo.

El tiempo de propagación de la onda sónica en el fluido que satura la roca oscila entre los 550 y 650  $\mu\text{s/m}$ . En este trabajo fue empleado el valor recomendado en la literatura consultada [6] de 620  $\mu\text{s/m}$ .

La ecuación que relaciona la porosidad con el tiempo de tránsito es una línea recta:

$$\Delta t_r = A \cdot \Phi + B$$

donde:

$\Delta t_r$  : es el tiempo de tránsito en la roca

$\Phi$  : es la porosidad de la roca

A, B: son la pendiente y el intercepto respectivamente



Cuando se hace una determinación de  $\Delta t_r$  en una roca con porosidad cercana a cero, el resultado es relativo al esqueleto de la roca. Es obvio entonces que en la relación anterior, el intercepto nos indica el valor de  $\Delta t_{esq}$ . En la fórmula de Wyllie se utilizan, para determinadas litologías, coeficientes de corrección por compactación, lo cual se recomienda en formaciones con alto contenido de arcillas y/o poco profundas (1000 metros o menos). Esto se debe a que en la medida que aumenta la profundidad, las condiciones de compactación de las formaciones son más homogéneas lo que no ocurre de igual forma para profundidades pequeñas. De esta forma la ecuación de Wyllie corregida quedaría como:

$$\Phi = \frac{\Delta t_R - \Delta t_{esq}}{\Delta t_f - \Delta t_{esq}} \frac{1}{C_P}$$

donde :

$C_P$  : Es el coeficiente de corrección por compactación.

Este coeficiente es muy utilizado en litologías con alto contenido de arcilla como lo pueden ser las Arenas arcillosas o en el caso de Cuba las Tobas del Yacimiento Pina. En la bibliografía consultada no se reportan correcciones para formaciones de origen volcánico, como es el caso de las Tobas y Efusivos del mencionado Yacimiento, lo que constituye una parte importante en este trabajo. Si existen lutitas (arcillas) laminadas dentro de la arenisca, los valores aparentes de porosidad sónica por lo general se aumentan por una cantidad proporcional al volumen total de las laminaciones. Esto es equivalente a que la medición de la porosidad incluye determinado error por lo que se debe corregir utilizando el  $C_P$ .

## Resultados y discusión

En este trabajo se ajustaron dependencias petrofísicas para yacimientos y pozos aislados, así como otras generales para toda Cuba las que fueron construidas por grupos litológicos (carbonatos, areniscas, tobas y efusivos). En este trabajo expondremos los resultados generales así como algunos particulares que por su importancia y novedad consideramos de interés.

### Carbonatos

En la figura No.1 se muestra la dependencia para los carbonatos, donde se han considerado todas aquellas determinaciones de  $\Delta t_r$  realizados a muestras con las siguientes litologías: Micritas, Micritas Arcillosas, Biomicritas, Marga Arenosa, Marga Organógena, Biointraesparita Arenosa, Brechas, Conglomerados, Dolomitas y otras, cuyo contenido de carbonatos promedio es de 84.1%.

En la construcción de esta dependencia no se incluyeron algunos pares de valores ( $\Delta t_r$ ,  $\Phi$ ), por presentar la muestra medida un elevado coeficiente de intercambio catiónico (CEC). Estas muestras carbonatadas, fundamentalmente margas, argilitas y micritas arcillosas, aunque presentaron un contenido de carbonatos superior a los 60-70%, su CEC es superior a los 5 meq/100g y la presencia de arcilla en su constitución le confieren a la muestra propiedades atenuantes de la onda, por lo que el  $\Delta t_r$  obtenido es superior a los 500  $\mu s/m$  independientemente del rango de porosidad.



Como regla general es posible establecer dependencias por áreas teniendo en cuenta litologías específicas. Ejemplo de esto es el caso que se muestra en la figura No.2 del pozo Camagüey 1, constituido fundamentalmente por biomicritas con un rango de porosidad entre 0.2 y 12%, un contenido de carbonatos de 93.3%, limpios de arcilla y un  $\Delta tr$  bien definido entre 150 y 200  $\mu s/m$ , con un  $\Delta tesq$  de 159.42  $\mu s/m$  y una correlación de 0.8827.

Otra característica observada para los carbonatos fue en el pozo Candelaria 1, donde están constituidas fundamentalmente por micritas arcillosas con un amplio rango de porosidad (de 4 a 27%) y el incremento de la porosidad está relacionado con el incremento de material arcilloso (círculos de la figura No.3). Estas muestras son las que poseen mayor porosidad y los valores de  $\Delta tr$  se incrementan desde 207 a 436  $\mu s/m$ . Las muestras con valores mayores de 80% de contenido de carbonatos (cuadrados de la figura No.3) no tienen variación significativa del  $\Delta tr$  y el CEC está por debajo de los 4 meq/100 g.

### Areniscas

Al igual que con los carbonatos, se seleccionaron todos los pares de valores ( $\Delta tr$ ,  $\Phi$ ) obtenidos en areniscas (polimícticas, cuarcíferas, sublitoarenita y otras) de diferentes yacimientos y pozos. En la figura No.4 se muestra la regresión obtenida con una correlación de 0.9489 y un  $\Delta tesq$  de 179.11, algo superior al obtenido para las areniscas de pozos aislados como fueron las de Candelaria y Las Mangas. En esta correlación se incluyeron muestras de los yacimientos y pozos siguientes: Las Mangas, Martín Mesa, Candelaria, Pinar, Cayajabo, Chacón, Cejas, Puerto Esperanza, La Rosa, Pina Norte y Menelao.

En esta dependencia no se incluyeron algunas mediciones, por poseer elevados  $\Delta tr$  por la presencia de minerales arcillosos, como fueron la vaca cuarcífera y vaca lítica de Pina Norte y Pina, respectivamente.

### Efusivos

Para la construcción de la dependencia de  $\Delta tr$  vs  $\Phi$  para establecer el  $\Delta tesq$  de los efusivos, se procedió de la misma forma que para los carbonatos y las areniscas, para finalmente obtener el gráfico en el que se incluyen los siguientes Yacimientos y pozos: Pina, Pina Sur 1, Cristales, Caridad, La Rosa, Banes 1 y Cantel. Las litologías son fundamentalmente andesitas y basaltos, aunque también se incluyen diabasas, lavas volcánicas y otros.

La figura No.5 muestra los resultados del comportamiento del  $\Delta tr$  con la porosidad para los Efusivos de los yacimientos mencionados anteriormente, donde la presencia de la microfracturación incide en el valor de  $\Delta tesq$  calculado (176.43  $\mu s/m$ ). Similar resultado de  $\Delta tesq$  se obtuvo para el Yacimiento Pina (176.62  $\mu s/m$ )

### Tobas de grano grueso Yacimiento Pina

La regresión para las tobas de granos gruesos está representada en la figura No.6, donde se evidencia una distribución uniforme con un rango de  $\Delta tr$  entre 200 y 500  $\mu s/m$ . El  $\Delta tesq$  obtenido es de 169.44  $\mu s/m$ . Este valor, inferior a los obtenidos en las areniscas, se debe a que el volumen específico de los granos es mayor al de las areniscas, por lo cual los puntos de contacto entre los granos, relacionados con la porosidad intergranular, interfieren en menor medida el paso de las ondas acústicas. También se puede decir que los valores de porosidad están homogéneamente distribuidos sin manifestarse una población de puntos hacia la zona de las porosidades altas cuya incidencia pudiera determinar altos valores del  $\Delta tesq$ . El  $\Delta tesq$  para las tobas gruesas no había sido obtenido con anterioridad para este yacimiento, por lo que





permite, en futuras investigaciones, realizar una mejor caracterización acústica en este tipo de rocas.

### Datos de registro y núcleos

En este trabajo se presenta una correlación entre los datos de  $\Delta t_r$  obtenidos por registro y por laboratorio, con el objetivo de investigar la necesidad o no de establecer la corrección por compactación en la ecuación de Wyllie en carbonatos, areniscas y tobas. A modo de ejemplo se presentan los casos del pozo Las Mangas 1 y para las tobas de algunos pozos del Yacimiento Pina. El cálculo de la porosidad empleando la mencionada ecuación se utilizó los  $\Delta t_{esq}$  obtenido en este trabajo para cada litología.

### Las Mangas 1

Para las areniscas de este pozo existe una correspondencia entre los datos reportados por la herramienta sónica y los obtenidos en el laboratorio. La comparación entre los valores de porosidad obtenidos por la fórmula de Wyllie y por las mediciones de laboratorio no se obtuvieron diferencias significativas por lo que no se hace necesaria la corrección de la porosidad. Esto se debe a que los ocho núcleos analizados fueron cortados a profundidades entre 1300 – 2200 metros y a que el contenido de carbonatos para este pozo es elevado.

Se debe resaltar en el caso del núcleo 17 (figura No. 7), donde para algunas mediciones existe una desviación entre los valores de porosidad obtenidos por los métodos de laboratorio y los de la ecuación de Wyllie. Esto se debe a que el contenido de carbonatos de este núcleo es alto al igual que su contenido de arcilla, esta última al poseer una permeabilidad muy baja altera la información real del registro acústico lo cual determina la desviación en los valores de porosidad.

A modo de ejemplo se presenta en la figura No.8 la buena correlación existente entre los datos de porosidad obtenidos por métodos de laboratorio y los calculados por la ecuación de Wyllie para el caso de los carbonatos de este pozo.

### Pina

La determinación de la porosidad por el método de laboratorio y la empleada por la fórmula de Wyllie muestra en sentido general una correspondencia para varios pozos del Yacimiento Pina. En algunos pozos se comprobó la necesidad de fundamentar la corrección por el efecto de compactación. A modo de ejemplo se muestran las figuras No. 9 y 10. En el cálculo de la porosidad, por el método de Wyllie, para los núcleos 13 y 4 de los pozos Pina 3 y Pina 30 respectivamente no se hace necesaria la estimación del coeficiente de corrección pues estos se cortaron a profundidades superiores a los mil metros (1948-1951mts. para Pina 3 y 1010-1018mts. para Pina 30) lo que le confiere un alto grado de compactación y el contenido de arcilla es relativamente bajo para este intervalo (1,5 - 4.8 meq/100g), por lo que el resultado de las porosidades es muy similar.

En los casos Pina 24 núcleo 3 y Pina 2 núcleos 6 y 8 no ocurre de la misma forma pues estos fueron tomados a profundidades menores que 900 metros y su grado de arcillosidad es considerable (24,8 meq/100g para el primero y 8,7 meq/100g para el segundo). La diferencia entre los valores de porosidad obtenidos por ambas vías es notable por lo que se hace necesario estimar el coeficiente de corrección.

A partir de los resultados presentados anteriormente y teniendo en cuenta el análisis realizado para otros tres pozos más, pertenecientes al Yacimiento Pina (8 en total: Pina 2,3,21,22,24,30,35,37), es que llegamos a la conclusión de que para los cálculos de porosidad en formaciones volcánicas utilizando la herramienta sónica y aplicando la fórmula de Wyllie, en





profundidades menores a 1000 metros y con un contenido de arcilla mayor que 6 meq/100g debe incluirse un factor de corrección por compactación cuyo valor se propone que sea 1.6.

Tabla I Resultados obtenidos por las mediciones de laboratorio y por la ecuación de Wyllie corregida y sin corregir.

Pozo	Núcleo	Porosidad Lab.	Porosidad Wyllie	Porosidad correg.
Pina 2	6	18.86	29.6	18.5
Pina 2	8	16.49	28.6	17.87
Pina 2	10	12.84	25.57	15.8
Pina 24	3	22.84	33.42	20.89
Pina 24	4	25.95	44.51	27.8
Pina 21	4	24.49	47.62	26.76
Pina 35	4	15.64	26.99	16.86
Pina 37	4	10.11	17.5	10.94

En la Tabla I se presenta una comparación entre los resultados de las mediciones de porosidad de laboratorio y las determinadas por la ecuación de Wyllie con y sin la corrección.

## Conclusiones

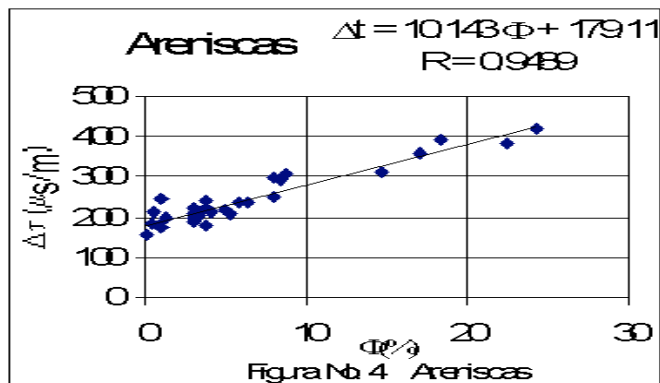
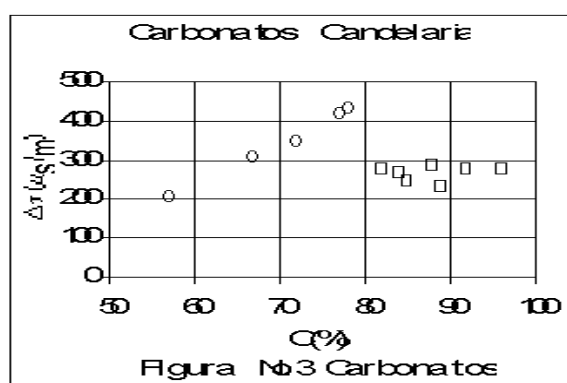
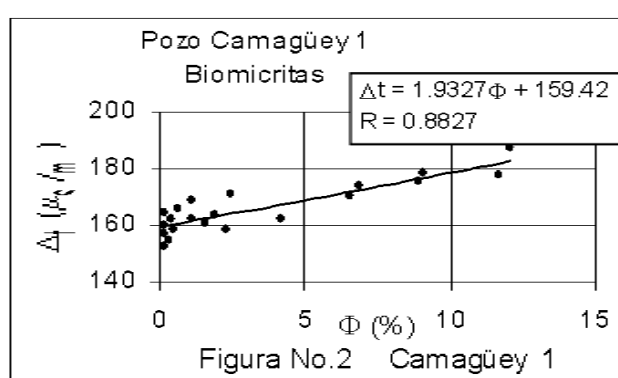
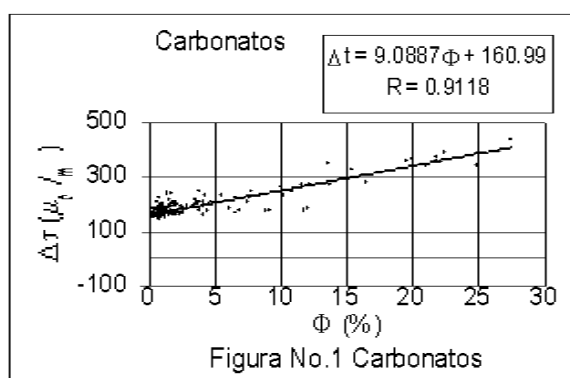
1. Se evaluó el comportamiento de la velocidad y el tiempo de tránsito de las ondas en carbonatos, areniscas, tobas y efusivos a partir de mediciones acústicas de laboratorio.
2. Se obtuvo el tiempo de tránsito en la matriz ( $\Delta t_{esq}$ ) para estos grupos litológicos.
3. Se demostró la correspondencia entre los valores de porosidad obtenidos por el método de inmersión de laboratorio y evaluando la ecuación de Wyllie.
4. Se corroboró la idea de que en rocas con alto contenido de carbonatos y relativamente bajo de arcillas no se hacen necesarias las correcciones por compactación.
5. Se recomienda un coeficiente de corrección, por compactación, de la porosidad de 1.6 en mediciones realizadas a profundidades menores a 1000 mts. con un CEC superior a 6 meq/100g. para las tobas del yacimiento Pina.

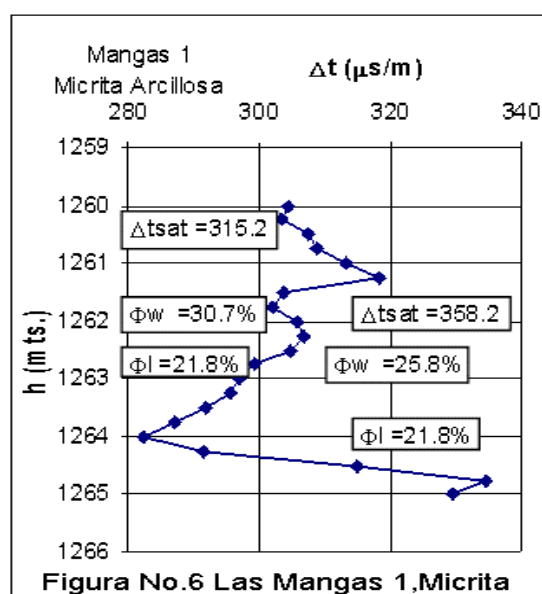
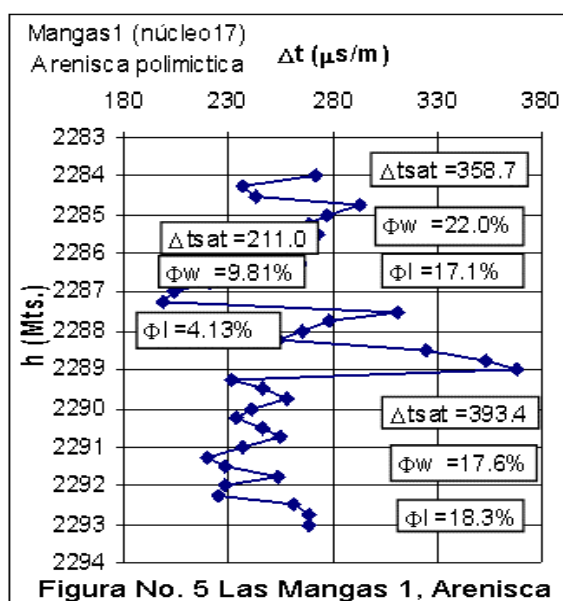
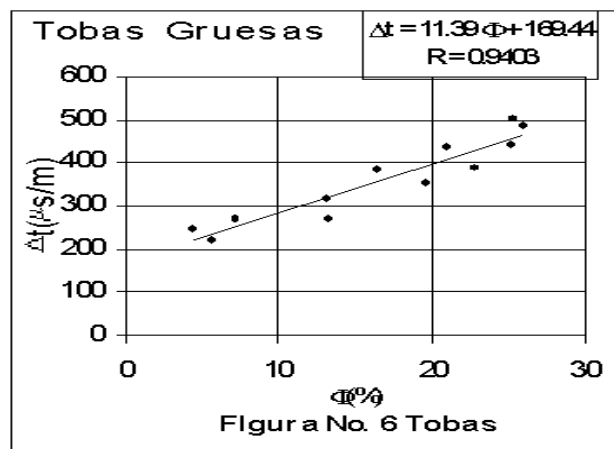
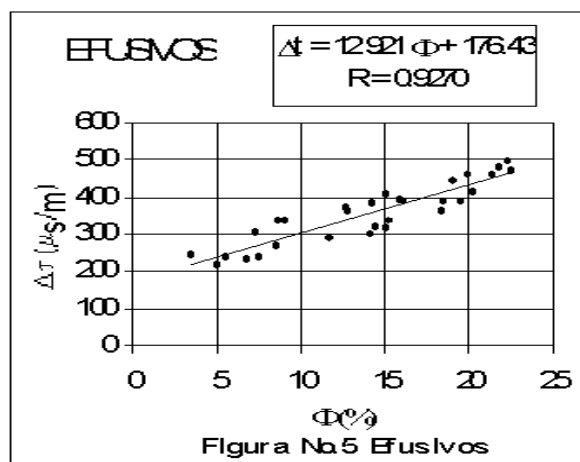


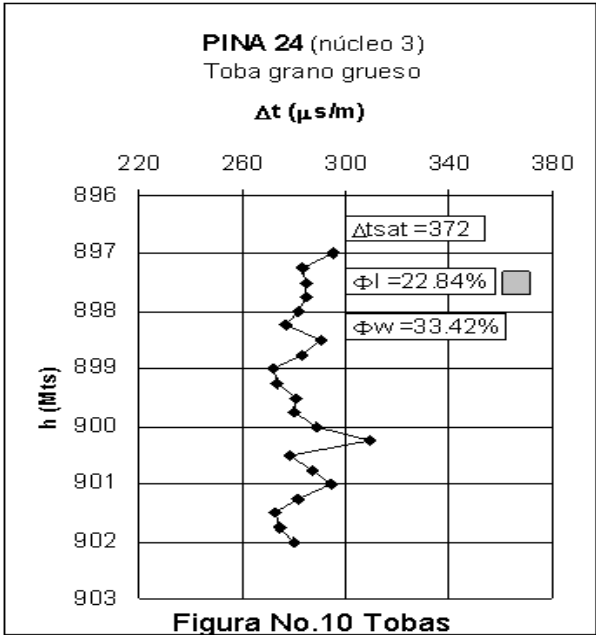
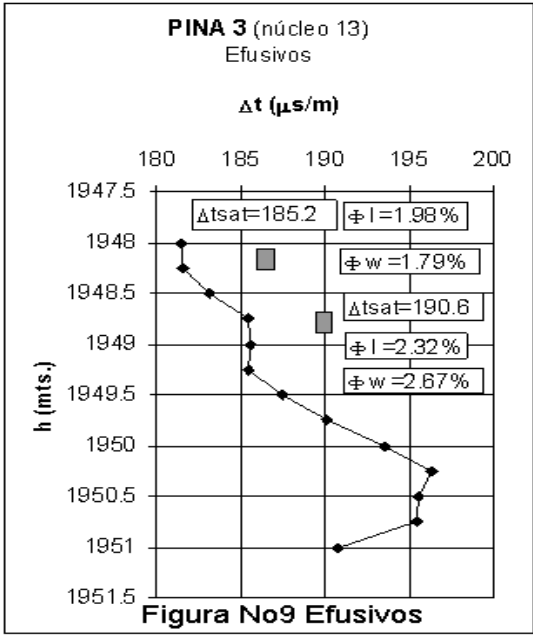
## Bibliografía

- López, N., N. Rodríguez, J. Rodríguez-Loeches y otros. 1988 "Argumentación de la determinación de los parámetros y los tipos de colectores por mediciones acústicas". Serie Geológica No.1, Cuba. Pág. 34-53
- Rodríguez N., López A, Rodríguez-Loeches J, y otros. 1990 "La utilización de la medición de la velocidad de la propagación de las ondas elásticas para el estudio de las rocas colectoras". Archivo Técnico CEINPET.
- Díaz L., Rodríguez-Loeches J, Díaz A, y otros 1998 " Proyecto 2121. Recuperación Mejorada en el Yacimiento Pina. Etapa 1. Caracterización del Reservoirio". Archivo Técnico CEINPET.
- Díaz A., Rodríguez-Loeches J, Mérida M, y otros. 1998. "Proyecto 2235 Método alternativo para la recuperación mejorada: Bloque Sur del área del pozo Cristales 77" ETAPA 1: Estudio de continuidad de las capas productivas.
- Sánchez Y. 2002 "Caracterización de Reservoirios y grupos litológicos empleando los métodos acústicos". Tesis de grado. Fac.de Ciencias y Tecnología Nuclear. La Habana.
- Schlumberger. "Principios y aplicaciones de la interpretación de registros". Pág.33-40.

## ANEXOS









## OPTIMIZACIÓN DE PROCEDIMIENTOS CLÁSICOS PARA EL CONTROL DE MINERALES INDUSTRIALES.

***Inq. Luis Álvarez Toledo, Dra. Aida Álvarez Alonso, Lic. Guillermo Cilano Campos, Ing. Mercedes Bozan Borges.***

***CIPIMM. Carretera de Varona #12028 km 1<sup>1/2</sup>. Boyeros. Ciudad de La Habana. E-mail [cipimm@ip.minbas.cu](mailto:cipimm@ip.minbas.cu).***

### RESUMEN

Producto de las auditorias efectuadas a las Empresas de la UGM por el CIPIMM (Centro Rector de la Calidad a nivel de Unión), se detectó que no todos los Laboratorios de estas Empresas poseen los métodos analíticos apropiados para el control de sus producciones, por lo que se desarrolló un método analítico para el control de los Minerales Industriales de interés en la Industria Minera; el método en cuestión unifica en una sola técnica analítica, los métodos actuales (ya obsoletos) para la determinación de Magnesita, Dolomita, Caliza, Bentonita y Zeolitas, de este modo se disminuye el tiempo de respuesta analítica sin afectar la calidad de los análisis químicos. El método desarrollado está basado en las Normas Internacionales de análisis de la Caliza y Dolomita.

Para el desarrollo del método se utilizaron Muestras de Referencia de Carbonato de Calcio, Magnesita, Dolomita, Zeolitas, mientras que el análisis de la Bentonita se realizó comparando el método propuesto con la técnica analítica de ICP-AES, ya que no poseemos Muestra de Referencia de este material.

En general el método contempla los aspectos siguientes:

Disolución de la muestra de ensayo con los ácidos clorhídrico y perclórico, hasta aparición de humos blancos, filtración del residuo insoluble para la determinación del SiO<sub>2</sub>

El residuo procedente de esta determinación se funde con mezcla fundente (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) la masa fundida se lixivia con agua, se acidula, se lleva a un volumen determinado y de este volumen se toman las alícuotas correspondientes para la determinación de los compuestos de interés.

### ABSTRACT

Due to the supervisions done to the Enterprises of the UGM by CIPIMM (Ruling Center for Quality Control at Union level), it was detected that not all Laboratories in those Enterprises have the adequate analytical methods to control their productions, so in interest of our Mining Industry, an analytical method to control Industrial Minerals was developed. This method unifies in only one analytical technique the existing methods (obsolete ones) to determine magnesite, dolomite, chalice, bentonite and zeolites, so diminishing the time of analytical response without affecting the quality of the chemical analysis. This method is based on the International Standards for chalice and dolomite analysis.

To develop this method Certified Reference Material were used of chalice, magnesite, dolomite and zeolites, while for the analysis of bentonite it was carried out by comparing the proposed method with the analytical technique of ICP-AES, because we did not have a Certified Reference Material of this mineral.

In general, the method implies the following aspects:

Dissolution of the sample with chlorhydric and perchloric acids, until the rising of white vapors, filtering the non-soluble residue to determine the SiO<sub>2</sub> content.

The residue coming from this determination is melted with a melting mixture (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>). The mass obtained is leached with water, acidified and taken to a determined volume. From this volume the corresponding aliquots are taken to determine the compounds we are interested in.



## Introducción

Desde su fundación en 1967, el DQA del CIPIMM, actualmente (Dirección de Caracterización de Materiales), viene trabajando en la introducción de nuevas técnicas de análisis, con el objetivo de disminuir el tiempo de respuesta analítica, así como mejorar la exactitud y precisión de los nuevos procedimientos analíticos, disminuyendo también el consumo de reactivos, así se fueron introduciendo paulatinamente la Espectrofotometría de Absorción Atómica con llama y con atomización electrotérmica, la Espectroscopia de Emisión Atómica, la Potenciometría de Electrodo Selectivo y en la actualidad se aplica la Espectroscopia de Emisión Atómica con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-AES) (1986-1988-1990-1999-1988) para la certificación final de los productos exportables de la Industria Minera.

De todos es conocido que los Laboratorios de las Empresas que integran la UGM, no disponen de los equipos anteriormente mencionados, por lo que es necesario optimizar los procedimientos actuales (ya obsoletos), con vistas a que éstos dispongan de métodos convencionales de análisis, basados en normas Internacionales de reconocido prestigio, que permitan dar cumplimiento a la estrategia actual de Certificación ISO 9001-2000 que pretende nuestro Ministerio llevar a cabo en nuestras Industrias y de este modo demostrar la competencia técnica de los Laboratorios Centrales para el control de la producción y la exportación de nuestras riquezas minerales.

Por ello, y para el caso de aquellos renglones que se exportan en la actualidad, para los que representan una posibilidad real o los que puedan competir nacionalmente, es necesario disponer de métodos de caracterización con la exactitud y precisión requeridas. Este es el caso de las producciones de los minerales industriales mencionados.

## Materiales

### Equipos

- Espectrofotómetro de Absorción molecular UNICAM 8625.
- Horno mufla con control de temperatura.

### Reactivos

- HCl (1+1, 1+100, 1 + 2, 1 + 4)
- HClO<sub>4</sub> (60 ó 70%)
- HF
- Mezcla fundente. Mezcle 3 partes de carbonato de sodio anhidro, con una parte de ácido bórico.
- Solución de acetato de amonio 20% m/v
- Solución de ácido ascórbico 5% m/v
- Solución 1-10-fenantrolina. Disuelva 1g de hidrocloreuro de 1-10-fenantrolina, con agua y diluya a 1L.
- Solución patrón de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (I) (0.10mg Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).
- Solución patrón de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1.0 mg Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / ml).
- NH<sub>4</sub>Cl (20%)
- Solución de nitrato de amonio al 2%.
- Buffer pH 5.5.
- Solución de EDTA (0.01M).



- Solución de xilenol naranja.
- Solución de anaranjado de metilo (0.1%)
- Solución de rojo de metilo
- Solución de KOH al 25%.
- Solución de Na<sub>2</sub>S al 10%
- TEA (1+2)
- Solución patrón de EDTA 0.02 M.
- Amoníaco 1+1
- Buffer pH 10.
- Solución de cloruro de hidroxilamina al 5% m/v
- Eriocromo negro T, mezcla sólida con cloruro de potasio
- Calcón (Eriocromo azul – negro R)

## Resultados y discusión

Para el desarrollo de la técnica analítica propuesta (1982-1992), se utilizaron cuatro Muestras de Referencia Certificadas, de caliza, magnesita, dolomita y zeolitas, mientras que el análisis de la bentonita (al no poseer Muestra de Referencia Certificada), se realizó por comparación con la técnica de análisis ICP-AES.

Las muestras en cuestión fueron analizadas por tres químicos, los que recibieron tres muestras independientes, las que fueron analizadas por triplicado, en la Tabla I, se muestran los valores medios para cada compuesto analizado, así como el valor de la Muestra de Referencia Certificada.

**Tabla I. Valores analizados contra los valores certificados**

Muestra	SiO <sub>2</sub> (%) V.A	SiO <sub>2</sub> (%) V.C	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) V.A	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) V.C	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) V.A	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) V.C	CaO (%) V.A	CaO (%) V.C	MgO (%) V.A	MgO (%) V. C
<b>Caliza</b>	<b>8.77</b>	<b>8.59</b>	<b>0.82</b>	<b>0.87</b>	<b>2.30</b>	<b>2.39</b>	<b>47.33</b>	<b>47.60</b>	<b>0.68</b>	<b>0.65</b>
<b>Magnesita</b>	<b>0.55</b>	<b>0.59</b>	<b>2.41</b>	<b>2.36</b>	<b>0.48</b>	<b>0.41</b>	<b>0.56</b>	<b>0.58</b>	<b>35.10</b>	<b>35.32</b>
<b>Zeolitas</b>	<b>67.58</b>	<b>67.24</b>	<b>2.11</b>	<b>2.37</b>	<b>11.52</b>	<b>11.19</b>	<b>3.69</b>	<b>3.61</b>	<b>0.62</b>	<b>0.60</b>
<b>Dolomita</b>	<b>0.15</b>	<b>0.10</b>	_____	_____	_____	_____	<b>32.35</b>	<b>32.44</b>	<b>20.05</b>	<b>20.03</b>

Leyenda: V. A (valor analizado) - V. C (valor certificado)

En la Tabla II, se muestran los valores obtenidos al comparar el método propuesto con la técnica ICP-AES.

**Tabla II. Valores método propuesto comparados con la técnica ICP – AES**

Muestra	SiO <sub>2</sub> (%) V.A	SiO <sub>2</sub> (%) ICP- AES	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) V.A	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) ICP- AES	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) V.A	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) ICP- AES	CaO (%) V.A	CaO (%) ICP- AES	MgO (%) V.A	MgO (%) ICP- AES
Bentonita	<b>51.80</b>	<b>51.50</b>	<b>9.28</b>	<b>9.20</b>	<b>18.79</b>	<b>18.85</b>	<b>3.60</b>	<b>3.65</b>	<b>1.93</b>	<b>1.90</b>





De estas Tablas se infiere que el método propuesto está libre de errores sistemáticos y puede ser utilizado en el control analítico de las Empresas productoras de estos materiales en la Tabla III, se muestran, el valor promedio, la desviación estándar y el coeficiente de variación para cada compuesto analizado.

Tabla III. Valor medio, desviación estándar y coeficiente de variación para cada compuesto analizado

Muestra	Compuesto	S	C . V %
Caliza	SiO <sub>2</sub> (%)	0.19	2.17
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0.24	4.93
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0.03	1.30
	CaO (%)	0.006	0.013
	MgO (%)	0.03	0.65
Magnesita	SiO <sub>2</sub> (%)	0.02	3.86
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0.007	0.29
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0.04	7.55
	CaO (%)	0.01	1.78
	MgO (%)	0.01	0.03
Zeolitas	SiO <sub>2</sub> (%)	0.56	0.83
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0.015	0.71
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0.37	3.21
	CaO (%)	0.28	7.59
	MgO (%)	0.03	4.84
Dolomita	SiO <sub>2</sub> (%)	0.01	6.67
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	_____	_____
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	_____	_____
	CaO (%)	0.05	0.15
	MgO (%)	0.01	0.05
Bentonita	SiO <sub>2</sub> (%)	S	C . V %
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0.13	0.25
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0.20	1.06
	CaO (%)	0.04	1.11
	MgO (%)	0.01	0.52

## Conclusiones

1. Se estableció un procedimiento para la determinación de los componentes mayoritarios en caliza, magnesita, zeolitas, dolomita y bentonita.
2. Los resultados del procedimiento propuesto no difieren significativamente de los valores certificados de las Muestras de Referencia Certificadas utilizadas.
3. Mediante el procedimiento propuesto, se disminuye el consumo de reactivos.

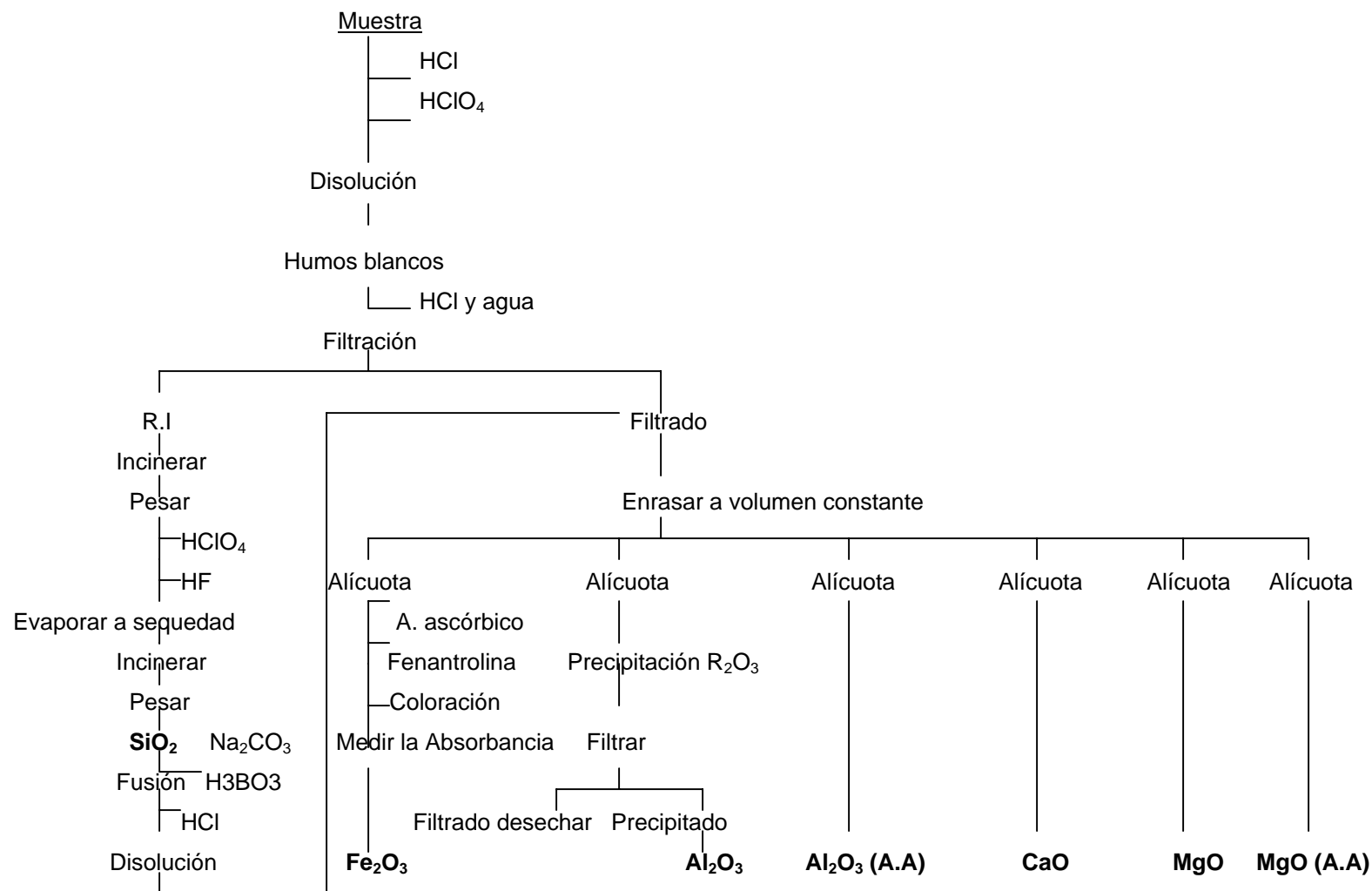


## Bibliografía

- Álvarez, L ; J. Lamazares, (1986) - Determinación de oro mediante la combinación de la técnica docimática y la Espectrofotometría de Absorción Atómica con llama. Informe de Investigaciones. CIPIMM,
- Álvarez, L ; E. Acevedo, (1988) – Determinación de Indio por Espectrofotometría de Absorción Atómica con Atomización Electrotérmica. Informe de Investigaciones CIPIMM.
- Álvarez, A ; J. Balseiro, (1990) – Determinación de impurezas en plata metálica por Espectroscopia de Emisión Óptica. Informe de Investigaciones CIPIMM.
- Álvarez, A ; J. Rodríguez; ; L Nieto, (1999)– Determinación de Plata en contenidos menores que 10 g/t por ICP-AES. Informe de Investigaciones CIPIMM.
- Cilano, G y otros (1988) – Determinación de cianuro por Potenciometría de Electrodo Selectivo. Informe de Investigaciones CIPIMM, 1988.
- Methods for Chemical Analysis of Limestone. (1982) JIS M 8850.
- Magnesitas y dolomías. Análisis químico.(1992) ISO 10058.



## Diagrama analítico, Caliza, Magnesita, Dolomita, Zeolitas y Bentonita





## EXPERIENCIA EN LA LIXIVIACIÓN EN PILA PARA EXTRACCIÓN DE ORO EN MATERIALES ARCILLOSOS.

**Lic. Mirtha López Vargas, Aspirante a Investigador<sup>(1)</sup>, Ing. Mercedes Hernández Pedro, Investigador Agregado<sup>(1)</sup>**

Centro de Investigaciones para la Industria Minero Metalúrgica. Carretera Varona #12028 Km 1 ½, Capdevila, Boyeros, Ciudad de La Habana, Cuba Tel.: 44-7182/57-8072/57-8360, Fax: (537)57-8082  
e-mail: [cipimm@ip.minbas.cu](mailto:cipimm@ip.minbas.cu)

### RESUMEN

Las menas auríferas en ocasiones presentan el oro nativo en forma de partículas muy finas y hasta submicroscópico, que pueden estar asociado con los sulfuros, con el cuarzo y aparecer entre los bordes y grietas de los minerales.

Durante la cianuración el alto contenido de arcilla u otro mineral asociado pueden ocasionar cambios en el comportamiento de la pulpa, es decir esta se torna más viscosa haciéndose más difícil la separación líquido sólido.

En estudios realizados con minerales oxidados que contienen oro submicroscópico se pudo apreciar que el mineral contenía fracciones extremadamente fina, alrededor de 60-70 % (-2 mm) y de ellos un 30-40% (-0.074 mm) en el que predomina la arcilla.

Estas características físicas anteriormente mencionadas presentes en el mineral obligan a aglomerar el material para lograr una permeabilidad adecuada de la pila, durante la percolación. Entre los estudios realizados con algunos de estos minerales se observó que contienen valores altos de cianúridos, que pasan al licor rico en oro y por su magnitud podrían afectar la eficiencia de precipitación con polvo de zinc con un incremento del consumo de reactivo.

En este trabajo se exponen los resultados alcanzados en el estudio de algunas muestras de minerales de menas que poseen zonas donde predominan las arcillas y mineral de una ley ( $\approx 1 \text{ g/t Au}$ ), con el objetivo de demostrar el comportamiento de las mismas en los aspectos de aglomeración, percolación, lixiviación de impurezas, es decir parámetros claves del proceso de lixiviación en pila.

### SUMMARY:

Sometimes, auriferous ores present natural gold as very fine particles and even sub-microscopic ones, that can be associated to sulfides and quartz and can appear in ore edges and cavities.

During cyanidation, the high clay content or any other associated mineral can give changes in pulp behavior, i.e., they make pulp more viscous so liquid/solid separation is more difficult.

Studies carried out with oxidized minerals that contain sub-microscopic gold, we could see that the mineral contained extremely fine fractions, around a 60-70% (-2mm) and a 30-40% of them (-0.074 mm), in the one that the clay prevails.

The physical characteristics mentioned above that are present in the ore, oblige us to agglomerate the material to achieve an adequate permeability in the heap during percolation. Among the studies carried out with some of these minerals, we observed they contain high values of cyanides, that go to the liquor rich in gold and due to their magnitude, could affect the precipitation with zinc powder, increasing then the reagent consumption.

This work gives the results achieved in the study carried out with some ore samples from deposits that have zones where clays and mineral grade ( $\approx 1 \text{ g/t Au}$ ), and was done with the objective to demonstrate their behavior regarding agglomeration, percolation, impurities leaching, etc., i.e., key parameters in the heap leaching process.



## Introducción.

El uso de la lixiviación en pila ha ido en aumento en la actualidad por ser eficiente con un mínimo costo de inversión (Barrot, O.J. 1990). El estudio realizado a muestras de un mineral oxidado que contiene oro nativo en forma de partículas muy fina, se detectó que el mineral contiene gran cantidad de fracción fina (60-70% - 2mm) y de ello un (30-40% - 0.074 mm) que es en el caso que exponemos en el presente trabajo.

El contenido promedio de arcilla obligó a aglomerar el material para lograr una permeabilidad adecuada en la pila, previa a la percolación. El proceso de aglomeración requiere una alta adición de cemento dependiendo de las características del material (Milligan, D. 1984).

La experiencia práctica en algunas plantas de procesamiento de minerales auríferos demostró que en ocasiones se presentaron problemas con la permeabilidad de las pilas, derrumbe y desplome, generalmente atribuido a la presencia de arcilla y mineral fino (Castellanos, J. 1991 y Eisele, J.A. 1984).

El trabajo expone el comportamiento de los materiales arcillosos, siguiendo la metodología de investigación para el proceso de lixiviación en pilas (índices de aglomeración, ensayos en botellas, percolación en minicolumnas) y comportamiento de las impurezas.

## Materiales y Métodos

Para la realización de los ensayos en botellas, ensayos de precolación en minicolumnas e índices de aglomeración fueron empleadas las metodologías siguientes:

1. Los ensayos de botellas evaluaron la factibilidad de la lixiviación de las muestra de mineral A y mineral B a diferentes tamaños de partículas -20, -12, -6 y -0,074 mm. Un peso de 10 kg de muestra se tomó para los tamaños de -20, y -12mm, 2 kg para -6 mm y 1 kg para 0,074 mm, se ajustó el por ciento de sólido a 32-34%, pH = 10,5 obtenido con adición de cal y la concentración de cianuro de sodio se mantuvo en 0,5 g/L de acuerdo al ensayo. Las botellas se rotaban y periódicamente, se inyectaba aire a los tiempos establecidos monitoreándose pH, cianuro y análisis de oro y plata.

Una vez finalizado el tiempo de prueba (72 h) la pulpa se filtró y el sólido se lavó con una relación 3:1. Después de seco el residuo sólido se analizó (licor y sólido) para el cálculo de la cabeza y los consumos de cianuro y cal.

2. En la percolación en minicolumna se realizó la cianuración del material en columnas de 100 mm de diámetro y una altura de cama aproximada de 800 mm, lo cual corresponde aproximadamente con un peso de 10 kg. Las pruebas de percolación se organizaron para mantener una operación continua. El estudio constó de 4 ensayos de percolación dos con mineral A y dos con mineral B. El mineral aglomerado fue cargado en la minicolumnas y se curó por 72 horas. Una vez terminado el tiempo de curado se comenzó a irrigar el material. La solución de cianuro fue alimentada mediante una bomba peristáltica y el flujo, concentración de cianuro de sodio, pH, volumen de licor lixiviado, oro y plata fueron monitoreados a través de todo el proceso de cianuración.

- 3.- Para determinar que mezcla ofrece un material aglomerado adecuado para la lixiviación en pila, se empleó la metodología siguiente: El mineral aglomerado (1kg) se cura durante 72 h. Se colocó en un tamiz de 2 mm y se introdujo en un recipiente con agua. El material se sometió a movimientos bruscos desde abajo hacia arriba (efecto Jigging) 10 veces en un periodo de 30 segundos. El aglomerado retenido en el tamiz se pesó y se comparó con el peso del material natural seco (antes de aglomerar) retenido en la malla. El incremento de peso retenido se planteó contra la dosificación de aglutinante. El punto de ruptura en la curva indicó la adición óptima de aglutinante (cemento) para obtener una alimentación de material aglomerado con calidad.



## Muestra Tecnológica

Se estudiaron dos muestras tecnológicas de A y B por separadas. Las características químicas de las mismas se detallan en las Tablas No.I , una muestra del mineral (A) reportó un contenido de oro de 0.51 g/t y una muestra del mineral B (0.83 g/t)

**Tabla No. I Composición química de las muestras**

Muestra	Au, g/t	Ag, g/t	Cu, %	Zn, %	As, %	Sb, %	Pb, %	SiO <sub>2</sub> %
A	0,51	5	0,037	0,08	0,078	0,026	0,75	41,13
B	0,83	5	0,022	0,1	0,123	0,045	1,72	21,26

El contenido de las impurezas (Pb, Zn, Sb, As) es relativamente alto, lo que podría afectar en los consumos de reactivos. El cobre aunque aparece en una magnitud pequeña se lixivia con facilidad, pudiendo disminuir la disolución del oro por consumo de cianuro por los cianicidas. El mineral después de pesado se sometió al esquema de tamizado, trituration homogeneización y cuarteo para obtener las muestra para los ensayos de análisis de oro y los ensayos metalúrgicos (botellas, minicolumnas).

## Composición Granulométrica.

Las muestras tecnológicas de mineral A y B, inicialmente estaban triturado a -20 mm. Se realizó un análisis de oro por fracciones, en el caso del mineral A las fracciones con mayor distribución de oro son las de -12.7, -6.36 y -0.074 mm en el orden del 20%. El mineral B presenta una distribución bastante uniforme con excepción de la fracción fina (0.074) en la cual la distribución es de un 40%.

La Tabla No. II reportó el análisis por fracciones de las muestras del mineral A y B

**Tabla No. II Análisis de oro por fracciones de cabeza de las muestras tecnológicas.**

Muestra	Fracción mm	Peso kg	Au g/t	% Peso	Distribución, Au %
<b>Mineral A</b>	-20+12,7	2,57	0,86	7,06	11,9
	-12,7+6,36	6,08	0,76	16,69	24,9
	-6,36+2	6,06	0,76	16,65	24,8
	-2+1	2,47	0,76	6,78	10,1
	-1+0,074	5,2	0,29	14,29	8,1
	-0,074	14,02	0,28	38,52	21,1
	<b>Total</b>	<b>36,4</b>	<b>0,51</b>	<b>100</b>	<b>100</b>
<b>Mineral B</b>	20+12,7	1,79	0,85	4,76	4,71
	12,7+6,36	3,91	1,26	10,39	15,22
	6,36+2	5,48	1,15	14,55	19,46
	2+1	2,48	1,05	6,59	8,05
	1+0,074	6,36	0,04	16,90	12,58
	0,074	17,62	0,74	46,81	40,28
	<b>Total</b>	<b>37,64</b>	<b>0,86</b>	<b>100</b>	<b>100</b>



## Estudio de Mineralogía.

### Caracterización Mineralógica

Las menas redepositadas del mineral A y del mineral B con bajo contenido en oro (0.51 y 0.83 g/t) corresponden al tipo de muestras de material limonítico deleznable, generalmente el oro se encuentra como oro nativo muy fino en la limonita o disperso en los hidróxidos de hierro. Presentan además una composición mineralógica muy similar aunque el mineral B presenta mayor cantidad de cuarzo.

## Resultados y Discusión.

### Estudio de los Ensayos de Botella.

Los ensayos de botella se orientaron para obtener la máxima recuperación de oro y considerando los mejores resultados bajo los parámetros típicos de operación.

En la cinética de disolución del oro (ver Figuras No. 1 y 2) para los casos de las menas del Mineral A y del mineral B respectivamente, se observó que prácticamente la totalidad del oro se disolvió en las dos primeras horas de lixiviación, siendo reabsorbido por el mineral con posterioridad. El oro es redissuelto al realizar un lavado intenso a las colas.

Alrededor del 20-30 % del oro disuelto es extraído con una relación de lavado de 1:3,4. En la disolución de la plata para las muestras de mineral A y mineral B se observó que la lixiviación de la misma es baja, alrededor del 30 %, lo cual puede ser explicado porque generalmente la disolución de la plata requiere una concentración mayor de cianuro. Los parámetros, condiciones y resultados de los ensayos se reportan en la Tabla No. III

**Tabla No. III Condiciones y resultados de los ensayos de botellas.**

Muestra	No.	Tamaño mm	NaCN g/L	Cola, Au g/t	Recuperación, %		Cabeza Recalculada, g/t		Consumo, kg/t	
					Au	Ag	Au	Ag	NaCN	CaO
A	1	20	0,5	0,17	73,98	12,85	0,61	6,02	1,03	1,52
	2	12	0,5	0,11	85,33	ND	0,66	ND	0,5	1,56
	3	0,074	0,5	0,10	87,87	31,58	0,7	6,17	3,28	0,27
B	4	20	0,5	0,16	83,78	29,76	0,87	3,33	0,82	1,73
	5	12	0,5	0,14	85,92	13,30	0,92	9,64	0,56	1,76
	6	0,074	0,5	0,07	92,67	20,67	0,78	5,02	1	--

El recálculo del contenido de oro en la cabeza en cada ensayo mantuvo una buena correspondencia con el análisis directo de oro, sugiriendo la no existencia de partículas gruesas de oro en el mineral, que tiende a afectar el análisis y una buena preparación de la muestra (homogeneización y cuarteo).

Las pulpas preparadas para los ensayos con el mineral A y mineral B presentaron un pH ácido ( $\approx$  5-6), lo que motivo un consumo alto de CaO

### Estudio de la Aglomeración.





Las pruebas de aglomeración se realizaron con dos minerales A y B ambos con una granulometría de -12.7mm.

El estudio de la aglomeración (Milligan. D. 1984) se realizó en un peletizador de disco (diámetro 300mm y altura 100mm) con una capacidad de 60 kg/h, en el que se llevaron a cabo una serie de ensayos variando la velocidad y el ángulo de inclinación. Para estos minerales teniendo en cuenta la calidad del material aglomerado se seleccionaron las condiciones de peletización:

Velocidad del disco	20 rpm
Ángulo de inclinación	60°

Se realizaron pruebas de aglomeración, para establecer la adición óptima de cemento y cal, variando la dosificación con 2.5, 5, 7, 9, 12 kg/t de cemento y manteniendo constante la adición de cal en 3 kg/t (magnitud que según pruebas preliminares permitía mantener el pH mayor de 10.5).

El ensayo de resistencia a la rotura del mineral aglomerado curado durante su movimiento y formación de la cama reportó que la adición de cemento óptima era de 9 kg/t para ambas muestras, donde se alcanzaba el índice de resistencia (IR) mayor y el menor porcentaje relativo de mineral degradado.

Los ensayos para determinar la resistencia de mineral aglomerado crudo (curado) sometido al contacto con agua durante 24 horas y tamizado posteriormente indicó que aunque el material contenía una cantidad elevada de fino y de arcilla no se presentaron problemas de rotura del aglomerado por alteración de la arcilla (hinchamiento). La resistencia del aglomerado (degradación o rotura del mismo) determinado mediante análisis de tamiz a las 24 horas indicó que los mejores resultados los ofrecía el material aglomerado crudo con una dosificación de cemento de 9 kg/t para el mineral A y el Mineral B.

### Ensayos de Percolación en las Minicolumnas.

Los ensayos en minicolumnas se realizaron de acuerdo a la metodología descrita en materiales y métodos.

Las columnas operaron de la forma siguiente:

- Una solución fresca de lixiviación con 0.5 g/L NaCN (después de ajustar la concentración de cianuro) se alimentó con la bomba peristáltica, manteniendo un flujo de 10 L/m<sup>2</sup>h.
- La solución preñada de salida se monitoreó cada 4h, analizando pH, cianuro, oro y plata.
- El proceso de lixiviación se continuó hasta alcanzar una recuperación diaria de oro de 0.25% por 3 días consecutivos.
- El lavado se realizó usando un flujo de 10 – 20L/m<sup>2</sup> h hasta 10 ppm de NaCN.
- Cuando el proceso de lavado se detuvo el volumen de la solución de drenó, controlando el tiempo de la operación. El mineral se descargó, tomando una muestra para humedad.

La cinética de disolución de las minicolumnas C-6 y C-7, ver ( fig 3) demuestran que el mineral A responde a la cianuración. Se observó además que la recuperación se incrementó al reducir el tamaño de la roca; en las minicolumnas C-6, de - 20 mm alcanzó una recuperación de oro 66.6 % y en minicolumna C- 7, 12.7 mm se alcanzó una extracción de oro de 90.1%.

La cinética de disolución del mineral B minicolumnas C- 8 y C-9 ( ver Fig 4) se comportan de forma similar al mineral A. La recuperación a - 20 mm fue de 65.1% y 85.4% para la mena triturada a -12.7mm.



Los tiempos de lixiviación y lavado para las minicolumnas fueron 16 y 3 días respectivamente. En el lavado se recuperó de 1 a 3% del oro. La relación total de volumen de solución /t mineral fue de 3.90 m<sup>3</sup>/t.

El lavado se afectó hasta reducir el nivel de cianuro de sodio a 10 ppm en el licor percolado.

La recuperación de la plata fue baja en ambas muestra, mineral A de 1.3 % y mineral B entre 4.9 y 6% de extracción.

La compactación de las columnas se mantuvo entre 8-10%.

La concentración promedio de oro fue 0.6 - 0.8 g/m<sup>3</sup> en la solución rica y en la solución de lavado de 0.1 - 0.2 g/m<sup>3</sup> para una concentración total de lixiviación y lavado de 0.6 -0.7 g/m<sup>3</sup>.

Los principales índices del proceso de cianuración de las minicolumnas aparecen en la tabla No IV.

Durante la lixiviación de las muestras de los minerales A y B, en los ensayos de minicolumnas; los cianicidas (Cu, Zn, Pb, Sb) se comportaron diferentes.

En el mineral B alcanza una mayor disolución del cobre en los primeros dos días con mayor concentración del metal en el licor (18 mg/L). En el mineral A el comportamiento es similar, con una concentración de 4-6 mg/L.

El antimonio, zinc y el plomo presentan comportamientos similares para ambos minerales, los valores promedios están en los niveles de 0.4, 2, 0.2 mg/L respectivamente.

En la cinética de disolución de las impurezas se aprecia que estas se disuelven en mayor cuantía en los primeros 6 días en el caso del Zn y Sb, el Cu alcanzó su máxima disolución a los dos días de lixiviación.

los minerales

## Conclusiones.

- De los resultados obtenidos podemos inferir que fue factible el procesamiento de minerales arcillosos (A y B) bajo la tecnología de lixiviación en pila respondiendo de forma aceptable con un estudio cuidadoso de la lixiviación y aglomeración del mineral.
- La recuperación de oro en los ensayos en botella estuvo entre 73.9% - 87.8% (mineral A) y 83.7% - 92.6% (mineral B).
- Las columnas lixiviadas con una granulometría a - 12 mm reportan los mayores índices de recuperación, 90.9% (mineral A) y 85.4% (mineral B)
- Las condiciones de aglomeración del mineral así como la preparación de la cama del aglomerado, determinaron en gran medida los índices tecnológicos, jugando un papel importante la dosificación de cemento.
- Dada las características arcillosas del mineral y el alto porcentaje de fino que presentan ambos minerales, se requiere de una cuidadosa preparación que incluye la aglomeración en condiciones optimas para garantizar de esta forma una permeabilidad adecuada de la pila.

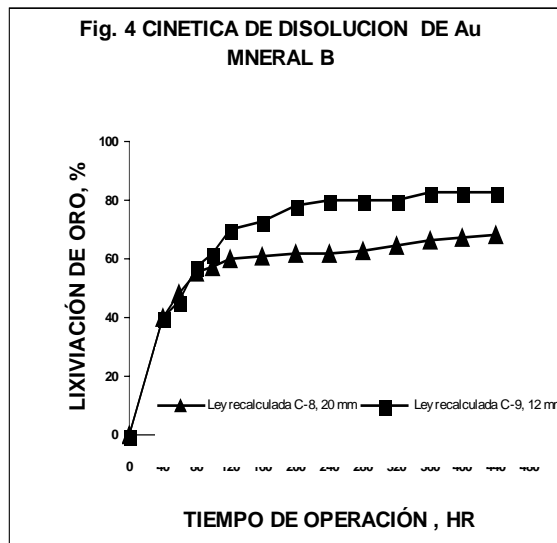
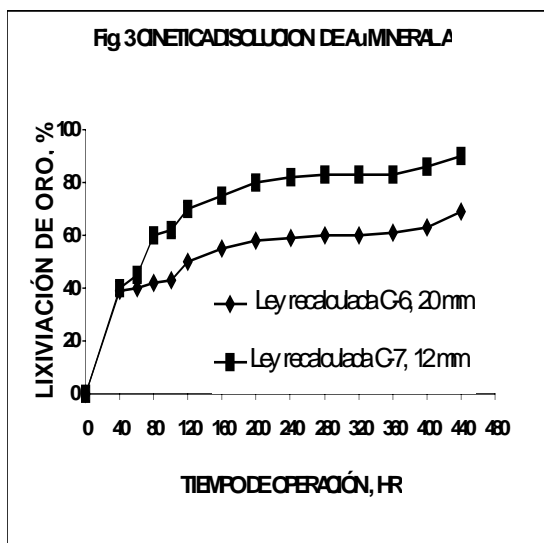
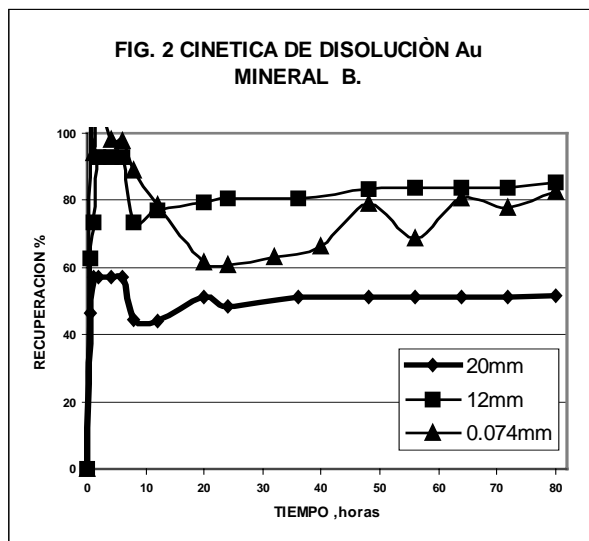
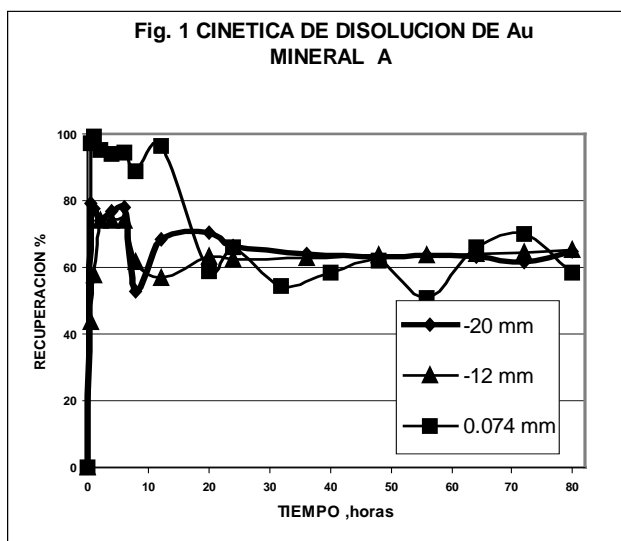
## Bibliografía.

- Barrot, O. J. and Mc Eiron, R.D. 1990. Heap Leaching for Precious Metals, Eng. and Mining Journal, June.
- Castellanos, J. , 1991 Notas sobre la lixiviación en lotes. Información, CIPIMM. .
- David Milligan, June 1984, Nevada, USA. Agglomerator desing for heap leaching of gold and silver ores.
- Eisele, J. A. and others. Staged Heap Leaching and Direct Electrowining. The First Internacional Symposium on Precious Metals Recovery, June, 1984, USA.
- Mejoras en la lixiviación en lotes para la recuperación de oro y plata de minerales de baja ley B. O, mine RI 8612.



**Tabla No IV. Principales índices del proceso de cianuración de las Minicolumnas.**

Columnas	6	7	8	9
Tamaño, mm	- 20	-12	-20	-12
altura de la cama de mineral, cm	73.9	79.8	93.9	89.7
Compactación, %	9.07	9	10	8
Peso del mineral, kg	5.57	6.36	5.79	6.1
Humedad inicial pelet, %	12.9	11.6	21	14.8
Peso volumétrico t/m <sup>3</sup>				
Aglomeración: Cemento, kg/t	9	9	9	9
CaO, kg/t	3	3	3	3
Concentración promedio NaCN, g/t	0.49	0.49	0.49	0.49
Consumo de NaCN, kg/t	1.77	1.49	1.69	1.63
Consumo de CaO, kg/t	1.61	1.62	1.60	1.58
Volumen de solución lix, m <sup>3</sup> /t	4.31	3.90	4.31	4.05
Recuperación, %				
Au	66.55	90.93	65.08	85.45
Ag	0.96	1.35	4.59	6.20
Tiempo de lixiviación, días	16	16	16	16
Tiempo de lavado, días	3	3	3	3
Volumen de solución, lavado, m <sup>3</sup> /t	2.42	2.08	2.34	1.95
Cianuro libre en la solución de lavado, ppm	10	10	10	10
Flujo de lavado, L/h.m <sup>2</sup>	10-20	10	10-20	10
Drenaje	4.5	4.5	4.5	4.5



INCRUSTARINCRUSTARINCRUSTAR  
INCRUSTARINCRUSTARINCRUSTARINCRUSTAR