

## CARACTERIZACION QUIMICO MINERALOGICA DE MUESTRAS DE ARENA CON CONTENIDOS SIGNIFICATIVOS DE ZIRCONIO

***Isora Arcia, Ileana Cabrera, J.E. Rodríguez Balseiro, José A Alonso Pérez, Giselle Valdivia y Yelena Portal***

Centro de Investigaciones para la Industria Minero Metalúrgica, Calle Varona No 12028 Km 1 ½, Boyeros, La Habana, Cuba, E-mail: [ileana@cipimm.minbas.cu](mailto:ileana@cipimm.minbas.cu)

### RESUMEN

Se presenta una metodología analítica integral para la determinación química y la caracterización mineralógica de muestras de arenas negras con contenidos variables de zirconio (Zr), para ello fue necesario la caracterización previa de las muestras mediante la combinación de las dos técnicas instrumentales disponibles para ello en el CIPIMM: la difracción de polvos de RX y el análisis mineralógico, lo cual permitió elegir el modo de digestión -ácida o básica- más apropiado según las fases presentes en la composición mineralógica de las muestras.

Para el control químico analítico del elemento de interés, se empleó la Espectrometría de Emisión Atómica con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-AES), seleccionándose dos rutas analíticas dependiendo del contenido de Zr y/o el de Zr +Ti: (1)  $\leq 9\%$ ; digestión ácida (2)  $>9\%$ ; digestión básica.

Los resultados de zirconio que se reportan mediante la aplicación de la metodología propuesta se consideran aceptables, pues se corresponden con los que se lograron mediante el análisis por Mineralogía Óptica para contenidos altos de zircón +Ilmenita (Foto 1 y 2), por ello dicha metodología constituye de interés para la evaluación de contenidos metálicos de este elemento en dichas matrices.

### ABSTRACT

An integral analytical methodology is presented for the chemical determination and mineralogical characterization of samples of black sands with variable contents of zirconium (Zr). To do it, it was necessary the previous characterization of the samples through the combination of the two instrumental techniques at disposal at CIPIMM: the powder XR Diffractometry and the mineralogical analysis, which permitted to choose the most appropriate way for digestion – acid or basic- according to the phases present in the mineralogical composition of the samples.

For the analytical chemical control of the interesting element, the Atomic Emission Spectrometry with Inducted Coupled Plasma (ICP-AES) was used, selecting the two analytical ways depending on the quantity of Zr and/or the Zr + Ti: (1)  $\leq 9\%$ ; acid digestion (2)  $>9\%$ ; basic digestion.

The zirconium results are reported through the application of the methodology proposed are considered acceptable because they correspond to those achieved through the analysis by Optical Mineralogy for the high zircon + ilmenite (Pictures 1 and 2) and that is why the methodology constitutes an interest for the evaluation of metallic contents of this element in those matrixes.

## INTRODUCCIÓN

Por la amplia experiencia en la Caracterización química y mineralógica de minerales sólidos, el CIPIMM, recibe innumeradas solicitudes de Servicios Científicos Técnicos de empresas cubanas y extranjeras, por lo cual nuestra labor de investigación se dirige hacia la búsqueda constante de métodos y técnicas de caracterización de materiales con el fin de emitir resultados confiables de alto nivel en la calidad de los mismos, este es el caso del estudio realizado a cuatro tipos de depósitos de arenas para determinar el contenido de Zr y Ti, como principal materia prima.

El circonio es un buen conductor del calor y su conductividad eléctrica es el 4% de la del cobre. Tiene una sección de captura de neutrones térmicos muy baja, por lo que tiene aplicaciones en energía nuclear, tales como revestimiento de elementos de combustible. Esta industria consume actualmente más del 90% de la producción de circonio, es muy estable frente a ácidos y bases comunes, agua marina y otras sustancias, debido a la capa de óxido que se forma en su superficie. Como metal puro tiene pocas aplicaciones. Se usa ampliamente en la industria química en aquellos procesos en que se utilizan sustancias corrosivas: aleado con níquel comunica resistencia a los ácidos y álcalis, como "getter" (afinador de vacío, es decir, eliminar trazas de gases) en lámparas de vacío, con niobio es superconductor a bajas temperaturas y se emplea para construir imanes superconductores.

Entre sus compuestos el óxido de circonio (circón) es resistente a los ácidos y bases, tiene un alto índice de refracción y de fusión y se utiliza como piedra preciosa imitación del diamante en el caso de cristales de tamaño apreciable. El óxido impuro (circonio) se usa para crisoles de laboratorio que resisten grandes cambios de temperatura, en el recubrimiento de hornos metalúrgicos y en la industria del vidrio y de la cerámica como material refractario (lo que supone una gran parte del circonio consumido). También se usa como abrasivo y pigmento blanco de la porcelana. Los cristales claros, amarillo rojizos del circón, constituyen la piedra preciosa denominada Jacinto. La toxicidad del circonio o sus compuestos es baja.

## MATERIALES Y METODOS

### Espectrómetro de Plasma Inductivamente Acoplado

Para la determinación del contenido elemental fue necesario la utilización del equipo ICP modelo Spectroflame de la firma SPECTRO de Alemania con las características que aparecen a continuación:

#### OPTICAS



- 128 canales analíticos
- 5 sistemas ópticos
- Montaje Paschen-Runge
- Diámetro del círculo de Rowland de 750 mm
- Red holográfica de Zerodur

#### MONOCROMADOR



- Acceso directo a longitudes de onda
- 4 ranuras de entrada con obturadores conectados mediante fibra óptica a la fuente de luz
- Segmento móvil con 6 ranuras de salida y fotomultiplicadores

#### GENERADOR



- Potencia máxima de 2,5 kW
- Rutina automática de encendido del plasma estabilizado en potencia
- Frecuencia 27,12 MHz

## Difracción de rayos-X (DRX)

Los registros difractométricos se realizaron por el método de polvo en un equipo Philips PW 1710 con los siguientes parámetros de operación:

<b>Goniómetro</b>	vertical
<b>Sistema de focalización</b>	Bragg-Brentano
<b>Fuente de Radiación-X</b>	Fe K $\alpha$
<b>Filtros</b>	Mn
<b>Diferencia de potencial aplicada</b>	30 kV
<b>Corriente anódica</b>	20 mA
<b>Calibración del equipo</b>	Patrón externo Silicio
<b>Registro angular</b>	6-90° ( $2\theta$ )

Todos los difractogramas se registraron según la variante de medición punto a punto; paso angular de 0,05° y tiempo de medición en cada posición de 3 segundos.

Los resultados numéricos de intensidades relativas y ángulos de difracción se convirtieron en difractogramas continuos con el empleo del programa "Origin 7.0". Las distancias interplanares se determinaron con el programa Ttod para PC. El análisis cualitativo de fases se realizó con la utilización de la base de datos PCPDFWIN; versión 1.30, JCPDS-ICDD / 2002, compatible con Windows 98 para Office 2000.

## Análisis mineralógico

Las características mineralógicas de los minerales presentes en las muestras de Indonesia se determinaron a través de fracciones, donde fueron analizadas en la lupa binocular acoplada con la video-cámara SONY, modelo SSC-C 370 e interfase YS- W150, utilizando para ello el analizador de imágenes y el software DIGIPAT para el análisis de los resultados obtenidos.

Además equipos y utensilios de laboratorio y reactivos químicos de alta pureza.

## RESULTADOS Y DISCUSION

### Estudio preliminar del metodo de digestion

Al recibir las muestras se tiene información previa de los contenidos aproximados de los constituyentes más importantes, que son sílice, zirconio y titanio en dos niveles de concentración en el caso del zirconio, bajo y alto, al plantearse que se trata de un tipo arena se ejecuta un tratamiento de digestión conveniente para estos casos según reporte obtenido. Con este tratamiento propuesto no se logra la digestión total en el caso de algunas de las muestras por lo que se decide hacer un estudio mineralógico de las mismas.

### Estudio mineralogico de fases

### Caracterización por DRX

Se realizó la caracterización de fases de las muestras de arena y se identificó al cuarzo como la fase mayoritaria, en las muestras 1 y 4 (ver figura 1 y 4), así mismo se evidencia la presencia del zircón en la muestra 2, y a la ilmenita en la 3.

Debemos mencionar que cuando caracterizamos arenas negras, la composición sustancial que se evidencia fundamentalmente está relacionada con la presencia del zircón que a su vez se encuentra asociada a otras fases de titanio (ilmenita, rutilo y anatasa).

Según refiere la bibliografía y como se evidencia en los espectros correspondientes a las muestras 2 y 3 la fase de rutilo puede confundirse con el zircón debido a que se aprecia interferencia de los máximos de difracción de una fase y otra (ver figura 2 y 3).

En la muestra 2 seguida de la fase mayoritaria (zircón) se identificó la presencia de la fase ilmenita, seguida de las tres reflexiones más intensas correspondientes a una mezcla de óxidos de titanio (rutilo + anatasa) y el cuarzo.

En la muestra 3 además de la ilmenita como fase mayoritaria, se evidencian los máximos de reflexión del zircón, seguido del rutilo, la hematita y el cuarzo.

A partir del análisis cualitativo realizado se puede afirmar que en las muestras donde una de las fases fundamentales es el zircón el cuarzo se encuentra en menor cuantía, muestra 2 y 3. Mediante la aplicación de la técnica de difracción de rayos x, se determinó cuarzo cuantitativamente para lo cual fue necesario la utilización de una muestra patrón de cuarzo a partir del pico  $d=3,33 \text{ \AA}$ , con el fin de determinar su contenido en %, esto permitió corroborar que es la fase mayoritaria en las muestras 1 y 4.

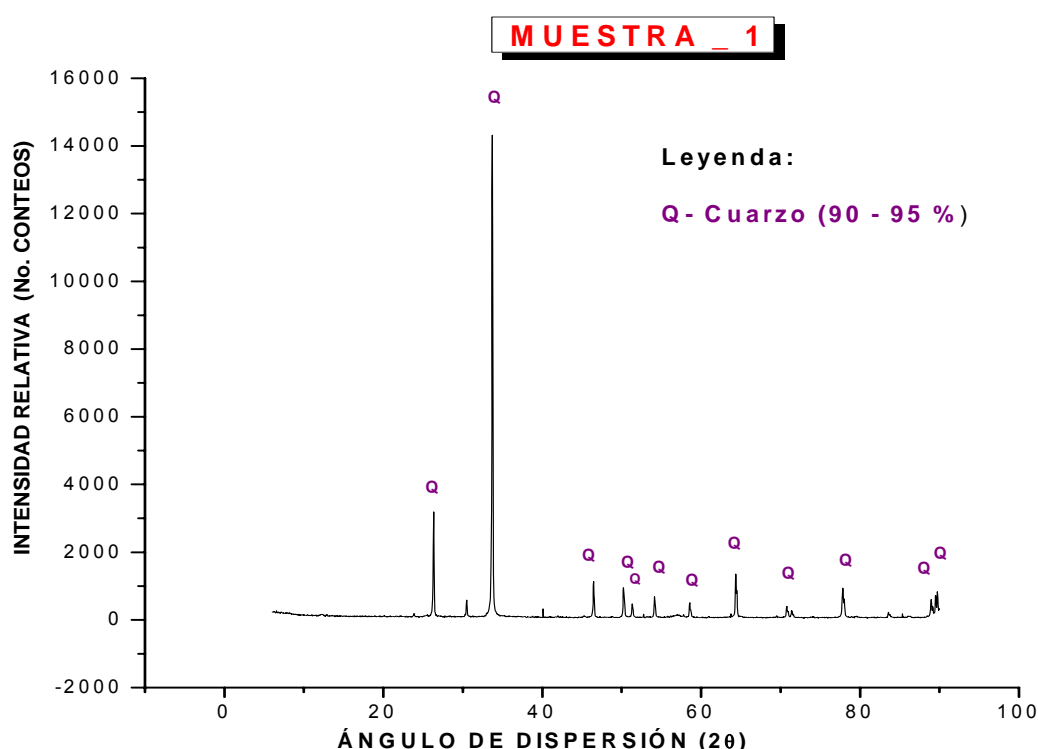


Figura 1.- Difractograma de la muestra M\_1

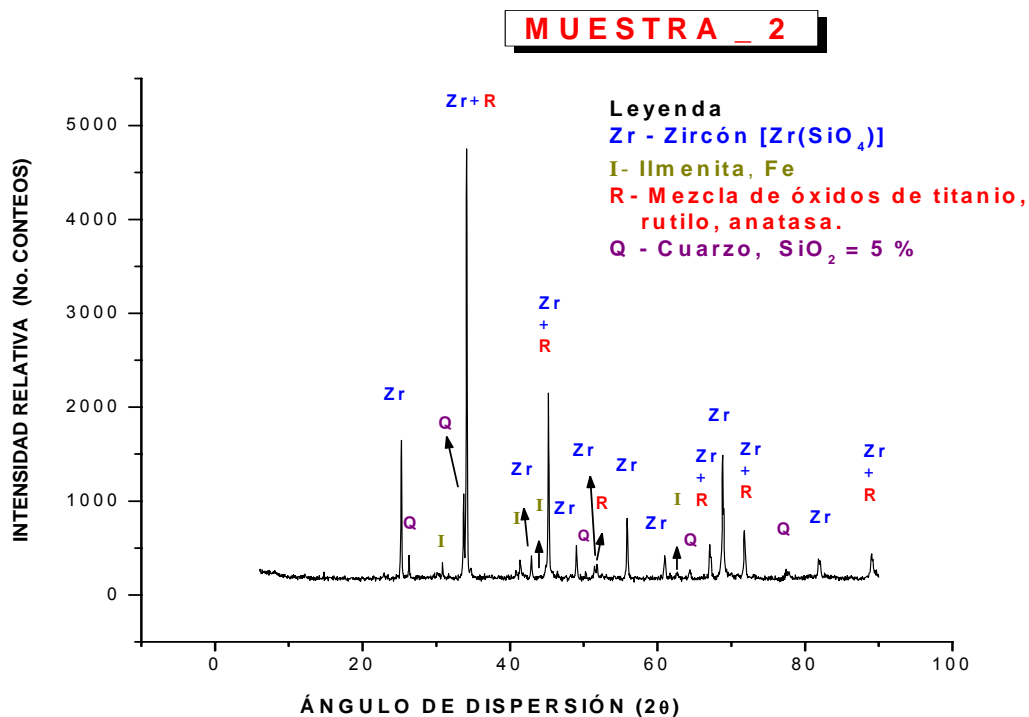


Figura 2.- Difractograma de la muestra M\_2

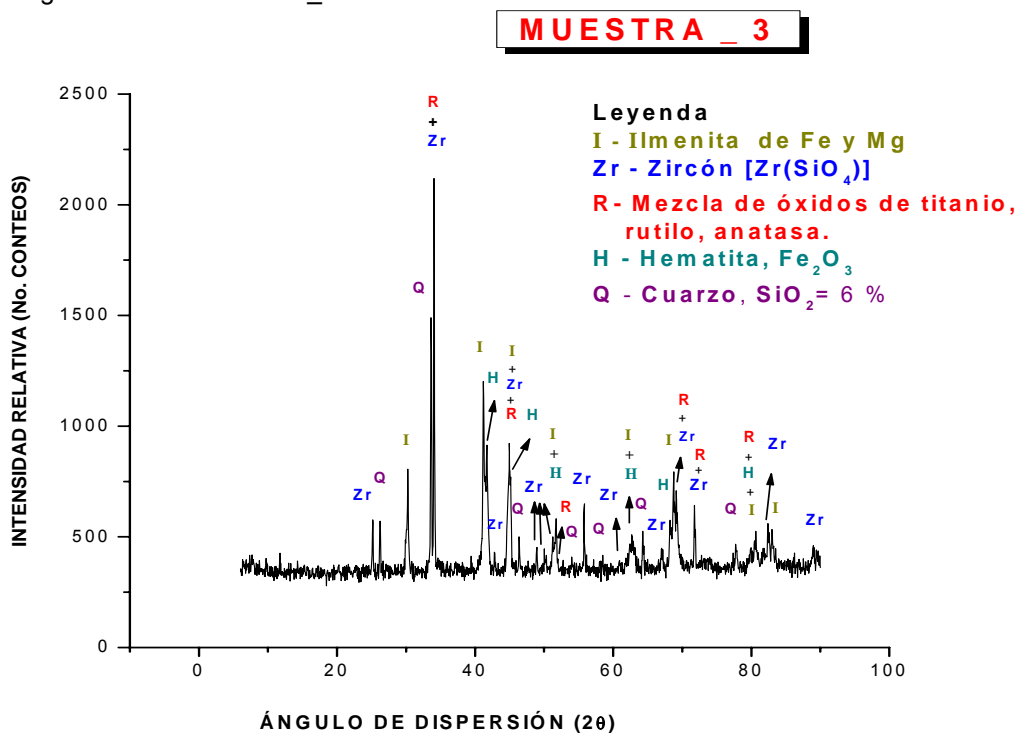


Figura 3.- Difractograma de la muestra M\_3

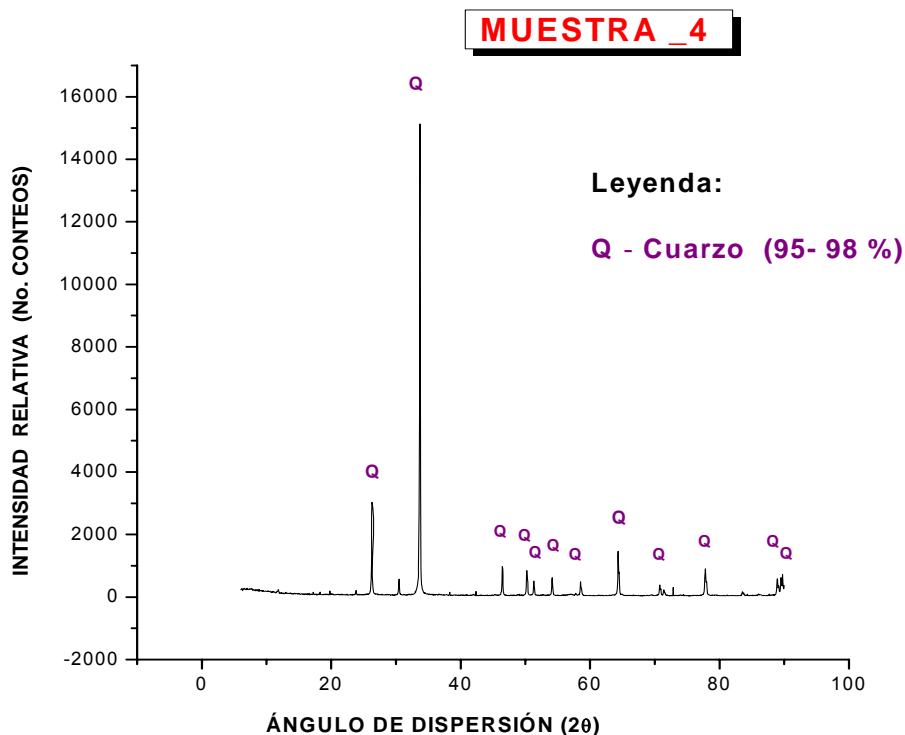


Figura 4.- Difractograma de la muestra M\_4.

### Caracterización mineralógica

El resultado de las características mineralógicas se presenta en la tabla I.

Tabla I.- Composición mineralógica (%) de las muestras de arena.

MINERAL	M1	M2	M3	M4
Anfibol	--	--	--	0,013
Cuarzo	94,274	7,181	9,936	96,074
Cuarzo+materia orgánica	--	--	--	1,671
Espinela	--	1,209	--	--
Hematita	1,617	--	--	0,617
Ilmenita		22,983	55,017	0,310
Materia orgánica	2,190	--	--	1,030
Materia org.+hematita	1,371	--	--	--
Magnetita	--	0,081	3,144	0,003
Otros	--	1,414	3,404	--
Plagioclasa	--	--	--	0,008
Rutilo+anatasa	--	11,514	9,710	0,025
Zircon	0,549	55,618	18,788	0,249
TOTAL	100,000	100,000	100,000	100,000

Como observamos en la tabla 1 en las muestras M1 y M4 la fase mineral totalmente predominante es el cuarzo clasificándose de arenas cuarzosas, mientras que en la muestra M2 predomina la fase mineral zircón e ilmenita y en la muestra M3, predominan las fases mineral Ilmenita con contenidos más bajos de zircón en ambas muestras se presenta la fase rutilo-anatasa, estas muestras por sus contenidos podríamos clasificarlas arenas negras.

El mineral de interés para este estudio el zircón se presenta en general de color rosado pero también se observa algunos granos naranjas y amarillos con formas variadas esto se observa en la foto 3 de la muestra 4, sin embargo en la muestra que presenta mayor porcentaje sus formas son semicolumnar y mayormente tetragonal prismático, columnar. a los contenidos del elemento a determinar (Zr) y los elementos principales que forman parte de la matriz (Si y Ti) según se puede ver en los esquemas propuestos a continuación:



Foto 1. Mineral de zircón en la muestra 4 fracción +0.5mm



Foto 2. Mineral de Ilmenita de color negro muestra 3, fracción +0.5 mm

Tratamiento de las muestras con contenidos de zirconio mas titanio menores que 9 %.

Pesar 1,0 g de muestra seca en vaso de precipitado de teflón de 250 mL, añadir 20 mL de ácido nítrico concentrado. Se calienta suavemente durante 10 minutos, se baja y se le añade lentamente 10 mL de ácido fluorhídrico se calienta, si no se disuelve la muestra se continua añadiendo porciones de ácido fluorhídrico hasta su disolución total en porciones de 10 mL. Se calienta a casi sales húmedas y se redisuelve con 10 mL de ácido nítrico 1:1. Se trasvasa a un volumétrico de 100 mL y se enrasa con agua desionizada.

#### **Tratamiento de las muestras con contenidos de zirconio mas titanio mayores que 9 %.**

Pese 0,2 g de muestra y trasvase a crisol de platino, añada 1 g de mezcla fundente (carbonato de sodio-bórax 3:1). Lleve a la mufla y funda a 950°C durante 1 hora. Lixiviar con 10 mL HCL 1:1 hasta disolución total y trasvase a volumétrico de 100 mL y enrase con agua desionizada. De ser necesario



se ejecutara una disolución de 5 ml de alícuota en volumétrico de 100 mL ajustando el nivel de ácido a 5 %.

### Condiciones instrumentales:

Para la determinación del elemento se emplean las siguientes condiciones generales en el equipo:

Potencia - 1200 W

Flujo de nebulización - 1,2 L/min. Ar

Presión de nebulización - 3,8 bar

Flujo auxiliar - 1,2 L/min. Ar

Flujo de enfriamiento - 18,8 L/min. Ar

Altura de observación – 15 mm por encima de la bobina.

Estas condiciones garantizan una relación señal/ruido óptima y se ha demostrado en trabajos anteriores que resultan también adecuadas para la mayoría de los fines analíticos, pues generalmente es necesario encontrar condiciones favorables para muchos elementos a la vez y esto solo se logra con una solución de compromiso como la sugerida por el fabricante que es la optimización de la relación señal/ruido [5].

### Selección de la línea analítica y estudio de interferencias.

Teniendo en cuenta el contenido del elemento a determinar se seleccionó la línea analítica. Se empleó una solución sintética preparada con contenidos de los elementos principales en las muestras (Zr, Ti y Si), tomando en cuenta para ello los diferentes tipos de muestras. Con esas soluciones se obtuvieron los barridos de las líneas a fin de poder visualizar su comportamiento y la presencia de posibles interferentes y se seleccionó finalmente la siguiente línea ver tabla II.

Tabla II.- Línea analítica seleccionada.

Elemento	Longitud de onda de la línea seleccionada (nm)
Zr	339.198

### Construcción de la curva de calibración:

La curva de calibración se preparó tomando en cuenta el contenido del zirconio en las muestras y el medio final de disolución, de manera que cubrieran todas las posibles concentraciones de dicho elemento en la disolución final., quedando de la siguiente forma ver tabla III.

Tabla III.- Soluciones de calibración

Elemento	I	II	III	IV	Bk
	$\mu\text{g/mL}$				
Zr	50.0	10.0	1.0	0.1	0.0

Las soluciones se prepararon por diluciones sucesivas a partir de una solución primaria. Con estas soluciones se construyeron las curvas de calibración empleando las condiciones generales en el equipo ya expuesto anteriormente utilizadas para la selección de la línea analítica y pruebas de interferencias.

La Tabla IV muestra los parámetros de la regresión obtenida por el software del equipo con las soluciones de calibración preparadas con concentración final de HCL 5%.. Puede apreciarse en ellas



que los coeficientes de correlación son muy altos, lo que demuestra la calidad de los ajustes. Además se puede apreciar el límite de detección adecuado para los contenidos muy bajos de zirconio.

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

Elemento	$\lambda$	$R^2$	$A_0$	$A_1$	$C_L \mu\text{g/mL}$
Zr	339.198	0.9998	-0.04365	0.00004798	0.00319

## RESULTADOS

En la tabla V se muestran los resultados obtenidos para distintos tipos de muestras de arena con contenidos de zirconio variables, se observa la distribución de los otros elementos (Ti y Si) que determinaron el tipo de tratamiento de digestión.

Tabla V.- Resultados obtenidos en las muestras evaluadas.

Mtra	% Zr	% Ti	% SiO <sub>2</sub>	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Ta	% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Ca	% Otros
M-1	0.009	0.11	93.05	0.24	$<1.0 \times 10^{-3}$	2.88	0.0087	96.301
M-2	30.06	15.39	12.90	1.62	$<1.0 \times 10^{-3}$	12.77	0.019	27.238
M-3	9.14	21.41	16.25	2.10	$<1.0 \times 10^{-3}$	30.53	0.029	79.472
M-4	0.013	0.055	97.90	0.24	$<1.0 \times 10^{-3}$	1.70	0.014	0.075

## CONCLUSIONES

1. A partir de un trabajo conjunto de caracterización mineralógica y desarrollo analítico se presenta una metodología analítica para la determinación química en muestras de arenas con contenidos variables de zirconio (Zr) mas titanio (Ti).
2. El procedimiento presenta novedosas formas de determinación del elemento para los diferentes niveles encontrados en las muestras lo que conlleva a ahorros de reactivos, materiales y tiempo.

## Recomendaciones

Se recomienda efectuar la validación de la técnica aplicada.

## BIBLIOGRAFIA

Base de datos PCPDFWIN; versión 1.30, JCPDS-ICDD / 2003, compatible con Windows para Office 2007.  
Betejtin, A, (1970). Curso de mineralogía. 2. Ed. MIR, Moscú: 500 (en español).  
Manual de mineralogía de Dana. 3ra Ed. Editorial reverté, S. A; 1984  
Nemecz Ernő (1981). Clay Minerals, Ed. Akadémiai Kiadó. Budapest  
Slikers, K.- The Automatic Atomic Emission Spectroscopy, ISBN 3980.3333-1-0 Brühl Universitäts-druckerei, Germany, 1993.  
SPECTROFLAME MODULA.- Operation Manual, SPECTROANALYTICAL GMNH, INSTRUMENTS Germany, 1996.  
Webminerals.com  
Zircón – Wikipedia, la enciclopedia libre.htm