

**ESTUDIO DEL EFECTO DE LA MOLIENDA DE ALTA ENERGÍA DEL MINERAL
ILMENITA (FeTiO_3) PRESENTE EN LAS ARENAS NEGRAS DE PUERTO
COLOMBIA (ATLÁNTICO)**



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2007**

**ESTUDIO DEL EFECTO DE LA MOLIENDA DE ALTA ENERGÍA DEL MINERAL
ILMENITA (FeTiO₃) PRESENTE EN LAS ARENAS NEGRAS DE PUERTO
COLOMBIA (ATLÁNTICO)**

DARLIS ADRIANA VARÓN CÁRDENAS

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial para
optar al título de Químico**

Director

JOSÉ ANTONIO HENAO MARTÍNEZ

Químico. Ph.D.

Codirector

GUSTAVO NEIRA ARENAS

Ingeniero Metalúrgico. Magíster. Ph.D.

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

BUCARAMANGA

2007

DEDICATORIA

A Dios, por ser mi fortaleza, camino, luz y esperanza en todo el transcurso de mi vida. Mi más profundo agradecimiento por darme la oportunidad de cumplir este hermoso sueño.

A mi preciosa madre, Luz Marina Cárdenas Campo, por ser tan maravillosa y generosa. Por darme no solo la vida, sino también todo su amor: Por sus innumerables esfuerzos para enseñarme a enfrentar cada día con tenacidad, pero sobre todo con fe y esperanza.

A mis hermanos y hermanas, por creer en mí. Por apoyarme siempre en todos los momentos difíciles y fáciles de mi vida.

A mis sobrinitos y sobrinitas por hacer parte de esta grandiosa familia, además porque con su cariño, ternura e inocencia han llenado mi vida.

A mis amigas: Rubiela, Luisa, Ingrid, Leslie y Gloria, con las cuales compartí durante todo este tiempo, quiero agradecerles su amistad, tiempo y palabras de apoyo. Gloria, gracias por tu apoyo incondicional en la culminación de este proyecto. A mi amigo Daniel, por dejar que nuestra amistad permaneciera y trascendiera.

A todos a quienes no menciono ahora, pero que me han apoyado no solo en lo científico, sino también en lo personal y afectivo, saben que están en mis pensamientos siempre.

AGRADECIMIENTOS

Al Doctor José Antonio Henao Martínez, por su paciencia, apoyo y confianza. Por ayudarme en las distintas facetas de esta investigación con su invaluable conocimiento. Además, por sus consejos y ánimos constantes.

Al Doctor Gustavo Neira Arenas por incentivar este estudio, por confiar en mí para la realización del mismo, por sus comentarios, colaboración incondicional y enorme conocimiento.

Al Doctor Custodio Vázquez Quintero y a la Doctora Ángela Marcela Montaña por creer en este proyecto, por su labor de estudio intelectual, comentarios y aprobación.

A la Doctora Claudia González Cuervo, del Departamento de Ciencias de la Universidad Pontificia Bolivariana, por sus valiosos aportes y dedicación para lograr el ajuste de los espectros Mössbauer, por infundirme ánimos y compartir conmigo sus conocimientos.

A Carlos Julio Espitia, de INGEOMINAS, por su amabilidad al suministrar la materia prima que permitió la realización de este estudio, al igual que por sus consejos e interés en este trabajo.

Al Doctor Jesús Anselmo Tabares, del Grupo de Metalurgia Física y Transiciones de Fase (GMTF) de la Universidad del Valle, por su generosidad y enseñanzas de la técnica de Espectroscopia Mössbauer de Transmisión. Asimismo, agradezco a todos los miembros del laboratorio, su compañerismo y confianza, en especial, a Juan David Betancur por ayudarme en la adquisición de los datos.

Al Doctor Luis Emilio Forero Gómez, del Grupo de Biomateriales de la Escuela de Metalúrgica por facilitarme el uso del microscopio digital para obtener las imágenes las muestras.

A todo el equipo de investigación del Laboratorio de Difracción de Rayos X: Mario, José Luis, Hernando, Mónica, July y Javier por su compañerismo y apoyo. En especial, a Mónica Fayad y Jesús Andelfo Pinilla por su continua colaboración y amistad. Un recuerdo cariñoso y emotivo para mis anteriores amigos y colegas: Angélica María Carreño y Miguel Ángel Ramos.

A mis antiguas y nuevas amistades en el transcurso de la carrera: María Antonia, Silvia, Deyny, Cesar, Ericsson, Josué, Jhon Hervin y Katerine.

A todas las personas que contribuyeron de una u otra forma a la realización de esta investigación, mil gracias.

CONTENIDO

| | pág. |
|---|-------------|
| INTRODUCCIÓN | 1 |
| 2. MARCO DE REFERENCIA | 3 |
| 2.1 MARCO DE ANTECEDENTES | 3 |
| 2.2 MARCO TEÓRICO | 9 |
| 2.2.1 Depósitos de arenas negras | 9 |
| 2.2.2 Minerales de titanio | 15 |
| 2.2.3 Composición de los minerales óxidos de hierro y titanio | 21 |
| 2.2.4 Características de la disolución de la <i>ilmenita</i> | 22 |
| 2.2.5 Mecanoquímica | 25 |
| 2.2.6 Caracterización de minerales activados mecánicamente | 32 |
| 2.2.7 Fluorescencia de Rayos X | 33 |
| 2.2.8 Difracción de rayos-X | 36 |
| 2.2.9 Espectroscopia Mössbauer | 48 |
| 2.2.10 Absorción atómica | 59 |
| 3 PARTE EXPERIMENTAL | 61 |
| 3.1 MATERIA PRIMA | 61 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 3.2 | MOLIENDA DE ALTA ENERGÍA | 62 |
| 3.3 | EXPERIMENTOS DE DISOLUCIÓN CON ÁCIDO SULFÚRICO | 63 |
| 3.3.1 | Análisis por Absorción Atómica | 66 |
| 3.4 | CARACTERIZACIÓN QUÍMICA | 68 |
| 3.4.1 | Análisis por Fluorescencia de Rayos X | 68 |
| 3.4.2 | Análisis por Difracción de Rayos-X | 70 |
| 3.4.3 | Análisis por Espectroscopia Mössbauer de Transmisión | 73 |
| 4 | RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 76 |
| 4.1 | MOLIENDA DE ALTA ENERGÍA | 76 |
| 4.2 | EXPERIMENTOS DE DISOLUCIÓN CON ÁCIDO SULFÚRICO | 78 |
| 4.2.1 | Análisis por Absorción Atómica | 80 |
| 4.3 | CARACTERIZACIÓN QUÍMICA | 91 |
| 4.3.1 | Análisis por Fluorescencia de Rayos-X | 91 |
| 4.3.2 | Análisis por Difracción de Rayos-X | 99 |
| 4.3.3 | Análisis por Espectroscopia Mössbauer de Transmisión | 117 |
| 5 | CONCLUSIONES | 123 |
| 6 | RECOMENDACIONES | 125 |
| | BIBLIOGRAFÍA | 126 |
| | ANEXO A | 136 |
| | ANEXO B | 137 |

| | |
|---------|-----|
| ANEXO C | 138 |
| ANEXO D | 139 |

LISTA DE FIGURAS

| | pág. |
|--|-------------|
| Figura 1. Mapa de ubicación del área de estudio | 11 |
| Figura 2. Localización de los puntos de muestreo | 13 |
| Figura 3. Celda unidad de la <i>ilmenita</i> | 16 |
| Figura 4. Celda unidad del rutilo | 19 |
| Figura 5. Sistema FeO-Fe ₂ O ₃ -TiO ₂ de los minerales óxidos | 21 |
| Figura 6. Factores que influyen en las condiciones de molienda | 26 |
| Figura 7. Esquematización de un molino Attritor | 28 |
| Figura 8. Representación de los posibles eventos en la molienda mecánica | 31 |
| Figura 9. Espectrómetro Shimadzu EDX-800 | 35 |
| Figura 10. Proceso estadístico del alisamiento de los datos | 41 |
| Figura 11. Linealización de los datos sin refinar y determinación del umbral | 42 |
| Figura 12. Método de Rachinger para la eliminación de K α 2 | 44 |
| Figura 13. Montaje de la muestra por la técnica de llenado lateral | 48 |
| Figura 14. Corrimiento de las líneas de absorción y emisión | 50 |

| | | |
|------------|--|----|
| Figura 15. | Esquema de desintegración del ^{57}Co | 51 |
| Figura 16 | Diagrama de desdoblamiento de un Espectrómetro Mössbauer | 52 |
| Figura 17. | Desdoblamiento de los niveles nucleares del ^{57}Fe debido a la interacción cuadrupolar | 55 |
| Figura 18. | Desdoblamiento magnético del $\alpha\text{-Fe}$ a temperatura ambiente en un espectro mössbauer | 56 |
| Figura 19. | Esquema general de la metodología utilizada | 61 |
| Figura 20. | Molino Attritor | 63 |
| Figura 21. | Montaje para los experimentos de disolución con H_2SO_4 | 64 |
| Figura 22. | Filtración del producto final del proceso de disolución ácida | 65 |
| Figura 23. | Espectrofotómetro de Absorción Atómica | 66 |
| Figura 24. | Portamuestra para el análisis por FRX | 68 |
| Figura 25. | Equipo de FRX de energía dispersa | 69 |
| Figura 26. | Portamuestra de llenado lateral | 71 |
| Figura 27. | Portamuestra zero background | 71 |
| Figura 28. | Difractómetro de Rayos-X | 72 |
| Figura 29. | Portamuestra para medición en Mössbauer | 74 |
| Figura 30. | Espectrómetro Mössbauer | 75 |
| Figura 31. | Observaciones en un microscopio digital de la muestra de Ilmenita original y molida por 10 horas | 77 |

| | | |
|------------|---|-----|
| Figura 32. | Observaciones en un microscopio digital de la muestra de Ilmenita molida por 20 y 40 horas | 78 |
| Figura 33. | Curva de calibración del hierro | 82 |
| Figura 34. | Curva de calibración del titanio | 83 |
| Figura 35. | Espectro de FRX para la muestra original y las molidas por 10, 20 y 40 horas de la ilmenita | 91 |
| Figura 36. | Espectro de FRX para las muestras residuales sólidas de la ilmenita obtenidas después del proceso de disolución ácida | 92 |
| Figura 37. | Variación de la disolución de hierro con respecto al tiempo de disolución a una temperatura de 100 °C. | 98 |
| Figura 38. | Variación de la disolución de titanio con respecto al tiempo de disolución a una temperatura de 100 °C. | 98 |
| Figura 39. | Análisis cualitativo de la ilmenita original | 101 |
| Figura 40. | Análisis cualitativo de la ilmenita original en la región de 25° a 55° (2-theta) | 103 |
| Figura 41. | Análisis cualitativo de la ilmenita molida por 10 horas en la región de 25° a 55° (2-theta) | 105 |
| Figura 42. | Análisis cualitativo de la ilmenita molida por 20 horas en la región de 25° a 55° (2-theta) | 107 |
| Figura 43. | Análisis cualitativo de la ilmenita molida por 40 horas en la | 108 |

región de 25° a 55° (2-theta)

| | | |
|------------|---|-----|
| Figura 44. | Comparación de las fases de pseudorutilo para las muestra original y las molidas de ilmenita | 111 |
| Figura 45. | Disminución de las energías de activación del hierro y del titanio con respecto al tiempo de molienda | 111 |
| Figura 46. | Análisis cualitativo de las muestras residuales de la ilmenita | 116 |
| Figura 47. | Espectros Mössbauer de Transmisión para la muestra original y las molidas por 10, 20 y 40 horas | 117 |
| Figura 48. | Contribución en el espectro Mössbauer de la parte no magnética en función del tiempo | 117 |
| Figura 49. | Proporción de la transformación de la hematita a magnetita en función del tiempo de molienda | 122 |

LISTA DE TABLAS

| | pág. |
|---|-------------|
| Tabla 1. Características principales de la <i>ilmenita</i> | 17 |
| Tabla 2. Características principales del rutilo | 20 |
| Tabla 3. Rangos aproximados de los desvíos isoméricos de los iones de hierro más comunes en mm/s | 58 |
| Tabla 4. Características principales del molino Attritor | 62 |
| Tabla 5. Características principales del agitador mecánico | 64 |
| Tabla 6. Parámetros de Absorción Atómica para el hierro | 67 |
| Tabla 7. Parámetros de Absorción Atómica para el titanio | 67 |
| Tabla 8. Parámetros de medición del espectrofotómetro de FRX de energía dispersa | |
| Tabla 9. Parámetros para la medición por DRX | 73 |
| Tabla 10. Datos obtenidos de la molienda de alta energía | 76 |
| Tabla 11. Pérdida de masa de las muestras minerales después del proceso de disolución ácida por 120 minutos | 79 |
| Tabla 12. Lecturas de absorbancia para la curva de calibración de Fe | 80 |
| Tabla 13. Lecturas de absorbancia para la curva de calibración de Ti | 81 |

| | | |
|-----------|--|-----|
| Tabla 14. | Lecturas de absorbancia para el análisis de Fe | 82 |
| Tabla 15. | Lecturas de absorbancia para el análisis de Ti | 84 |
| Tabla 16. | Concentración de Fe en cada una de las alícuotas muestreadas | 86 |
| Tabla 17. | Concentración de Ti en cada una de las alícuotas muestreadas | 87 |
| Tabla 18. | Contenido de hierro en la solución durante el proceso de disolución ácida | 89 |
| Tabla 18. | Contenido de titanio en la solución durante el proceso de disolución ácida | 90 |
| Tabla 20. | Composición química de la muestra original y las molidas del mineral ilmenita | 93 |
| Tabla 21. | Composición química de las muestras residuales del mineral ilmenita | 94 |
| Tabla 22. | Masa de hierro y titanio en 4 gramos de ilmenita | 96 |
| Tabla 23. | Porcentaje de disolución de Fe para la muestra original y las molidas del mineral ilmenita | 97 |
| Tabla 24. | Porcentaje de disolución de Ti para la muestra original y las molidas del mineral ilmenita | 97 |
| Tabla 25. | Valores de 2-theta correspondientes a las reflexiones más intensas de los minerales en la muestra original de ilmenita | 100 |
| Tabla 26. | Características cristalográficas principales de las fases de Ilmenita halladas | 102 |

| | | |
|-----------|--|-----|
| Tabla 27. | Datos del análisis cuantitativo de las fases cristalinas refinadas en la muestra original | 104 |
| Tabla 28. | Datos del análisis cuantitativo de las fases cristalinas refinadas en la muestra molida por 10 horas | 105 |
| Tabla 29. | Datos del análisis cuantitativo de las fases cristalinas refinadas en la muestra molida por 20 horas | 109 |
| Tabla 30. | Datos del análisis cuantitativo de las fases cristalinas refinadas en la muestra molida por 40 horas | 110 |
| Tabla 31. | Parámetros Mössbauer de la muestra original y la molida por 10 horas | 119 |
| Tabla 32. | Parámetros Mössbauer de la muestra molida por 20 horas y 40 horas | 120 |

LISTA DE ANEXOS

| | pág. |
|---|-------------|
| Anexo A. Difractograma de la muestra original de ilmenita | 136 |
| Anexo B Difractograma de la muestra de ilmenita molida por 10 horas | 137 |
| Anexo C Difractograma de la muestra de ilmenita molida por 20 horas | 138 |
| Anexo B Difractograma de la muestra de ilmenita molida por 40 horas | 139 |

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Estudiar el efecto de la molienda de alta energía sobre el mineral *ilmenita* presente en las arenas negras de Puerto Colombia (Atlántico).

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar químicamente la muestra mineral original.
- Activar mecánicamente el mineral e identificar los cambios cristalográficos, químicos y magnéticos ocasionados por la molienda de alta energía.
- Evaluar el efecto de la molienda de alta energía en el grado de disolución de la *ilmenita*.

TITULO: ESTUDIO DEL EFECTO DE LA MOLIENDA DE ALTA ENERGÍA DEL MINERAL *ILMENITA* (FeTiO_3) PRESENTE EN LAS ARENAS NEGRAS DE PUERTO COLOMBIA (ATLÁNTICO).

AUTOR: VARÓN CÁRDENAS, Darlis Adriana**

PALABRAS CLAVES: ilmenita, arenas negras, molienda de alta energía, cambio de fases, reacciones químicas, disolución en ácido sulfúrico.

DESCRIPCIÓN

El mineral *ilmenita* proveniente de las arenas negras de playa fue sometido a molienda de alta energía al aire a temperatura ambiente por 10, 20 y 40 horas en un molino Attritor. La caracterización de la muestra original y de los polvos molidos por Fluorescencia de Rayos-X; indicó que la *ilmenita* de Puerto Colombia tiene un bajo grado de impurezas. Por Difracción de Rayos-X se detectó la presencia de tres fases de ilmenita cristalográficamente distintas, al igual que la formación de nuevas fases, la oxidación parcial de la ilmenita a pseudorutilo y un alto grado de amorfización de las fases a medida que se aumentó el tiempo de molienda.

Los análisis por Espectroscopia Mössbauer de Transmisión mostraron que la evolución de las propiedades magnéticas del mineral con los diferentes tiempos de molienda, tiende al desorden a medida que aumenta dicho tiempo y la contribución de la fase de la *ilmenita* en el espectro se hace cada vez más importante, indicando una mayor disolución de este mineral. Además, se logró demostrar la transformación de la hematita a magnetita a través de las diferencias en las contribuciones de área y simultáneamente la oxidación de la magnetita mediante el aumento del ancho de línea medio y disminución del desvío isomérico.

También se observó que la activación mecánica aumenta perceptiblemente la disolución del hierro y del titanio en ácido sulfúrico al 50% p/p a 100° C por 120 minutos. La disolución más rápida se da en la etapa inicial y para las etapas posteriores exhibe un comportamiento esencialmente igual que la muestra no activada.

* Tesis

** Facultad de Ciencias, Escuela de Química, HENAO MARTÍNEZ José Antonio.

TITLE: STUDY OF THE EFFECT OF HIGH ENERGY MILLING OF MINERAL ILMENITE (FeTiO_3) PRESENT IN THE BLACK SANDS OF PUERTO COLOMBIA (ATLÁNTICO). *

AUTHOR: VARÓN CÁRDENAS, Darlis Adriana**

KEY WORDS: ilmenite, black sands, high energy milling, phase transformations, chemical reactions, sulfuric acid dissolution.

DESCRIPTION

The natural ilmenite presents in black beach sands was high energy milled at room temperature under environment conditions by 10, 20 and 40 hours in Attritor mill. The characterization of the original sample and milled powder samples by X-Ray Fluorescence indicated that the ilmenite has a low degree of impurities. Three ilmenite phases crystallographically different were founded by X-Ray Powder Diffraction. During the milling process were detected the formation of new phases, the partial oxidation of the ilmenite to pseudo-rutile and a high degree of amorphization.

Mossbauer Spectroscopy in Transmission showed the evolution of the ilmenite to the disorder, and additionally, the contribution to the spectra showed a greater dissolution of this mineral. With the information of the area contributions, was possible to observe the transformation of the hematite to magnetite, and simultanelly, by means of the increase of the broadening linewidth and the diminution of the isomer shift was observed the oxidation of the magnetite.

Also, it was observed that the mechanical activation increases the dissolution of the iron and titanium in sulfuric acid 50% p/p to 100°C by 120 minutes. The fastest dissolution occurs in the initial stage and for the next stages exhibits a behavior similar to the no activated sample.

* Thesis

** Faculty of Science, School Chemistry, HENAO MARTÍNEZ José Antonio.

INTRODUCCIÓN

El elemento titanio y los materiales que lo contienen, óxidos, carburos, sales y aleaciones, entre otros, han demostrado superioridad y rentabilidad para una amplia variedad de usos aeroespaciales, industriales, marítimos, comerciales y médicos. En la mayoría de estas aplicaciones el titanio ha sustituido a metales menos útiles y rentables, por sus excelentes propiedades mecánicas, baja densidad, elevado punto de fusión, biocompatibilidad y elevada resistencia a la corrosión en ambientes químicos muy reactivos. Esto lo ha constituido en un metal no sólo estratégico, sino crítico para los países industrializados, por tal razón ha sido motivo de búsqueda a nivel mundial (Marsh, 1996). Sin embargo, debido a las dificultades que presenta su extracción y transformación posee un elevado valor agregado (Pérez, 1994).

Las principales fuentes comerciales de titanio son los minerales *ilmenita* (FeTiO_3) y rutilo (TiO_2), los cuales se concentran como minerales usables en los denominados depósitos detríticos sedimentarios conocidos con el nombre de arenas negras, presentes en zonas costeras y áreas aledañas a cauces naturales. Otros minerales que aparecen junto al rutilo son la anatasa y la brookita, ambas TiO_2 , siendo el rutilo el más abundante de todos. Este tipo de arenas también presentan frecuentemente importantes contenidos de minerales pesados y elementos de tierras raras.

Según los estudios realizados por INGEOMINAS en 1996, en Colombia existen depósitos de arenas negras con cantidades significativas de minerales de titanio,

ubicados en los Departamentos de Atlántico, Bolívar, Vaupés y Tolima. Los resultados del estudio mostraron que el depósito que presenta los resultados más importantes desde el punto de vista económico, es el de Puerto Colombia (Atlántico), un largo estrecho entre Cartagena y Barranquilla (Espitia, 2003).

Teniendo en cuenta la importancia que representa para el país el aprovechamiento integral de sus recursos minerales y que la explotación de los minerales de titanio *ilmenita* (FeTiO_3) y *rutilo* (TiO_2), como componentes principales de las *arenas negras*, se ha convertido en un interés mundial para la obtención de titanio (Marsh, 1996), en el presente trabajo se reportan los resultados obtenidos de la caracterización de las transformaciones estructurales que sufren el mineral *ilmenita* presente en las *arenas negras* de Puerto Colombia (Atlántico), cuando es sometido a molienda de alta energía de 10, 20 y 40 horas y de esta forma hacer una contribución al proceso de beneficio de la misma.

La metodología utilizada consistió en el estudio de la composición elemental de las arenas negras mediante la técnica de Fluorescencia de Rayos-X (FRX), encontrándose que el hierro y el titanio son los elementos en mayor proporción. La posterior caracterización de la ilmenita por la técnica de difracción de rayos-X (DRX) demuestra que la ilmenita es el mineral de mayor proporción en comparación con de los demás minerales de hierro y de titanio identificados. El material en estudio se sometió a molienda de alta energía a diferentes tiempos (10, 20 y 40 horas) utilizando un molino ATTRITOR. Las muestras molidas se caracterizaron mediante Difracción de Rayos-X y Espectroscopia Mössbauer de Transmisión, lográndose observar por ambas técnicas, tres fases distintas de ilmenita y se pudo determinar los parámetros hiperfinos de la ilmenita, los cuales están cercanos a los reportados en los estudios de Chen *et al* en 1996 y 1999.

2. MARCO DE REFERENCIA

2.1 MARCO DE ANTECEDENTES

El incremento en la reactividad química inducida en sólidos por tratamiento mecánico como la molienda de alta energía se refiere generalmente como activación mecánica. Según lo revisado por Lin en 1979 y Boldyrev en 1986, la reactividad química incrementada en sólidos se vincula al incremento del área superficial, al tamaño pequeño de partícula y a los defectos estructurales que son producidos por el tratamiento mecánico.

La molienda de alta energía en donde los medios mecánicos suplen al sistema la energía libre requerida para su activación se ha estado estudiando cada vez más como método para inducir las reacciones químicas de minerales a temperatura ambiente especialmente, aunque, algunas de ellas normalmente solamente son posibles a altas temperaturas, según lo reportado por Tkacova y Bálaz en 1996, la activación mecánica realizada por molienda de alta energía generalmente acelera sustancialmente la cinética de lixiviación de varios minerales de sulfuro y de óxidos, incluso a presión ambiente.

En 1997, Chen observó que durante el proceso de la activación mecánica en aire y oxígeno, la fase de la *ilmenita* (FeTiO_3) se convierte a pseudorutilo metaestable ($\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$) y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Sin embargo, Welham y Llewellyn en 1998, no observaron ningún cambio de la fase de la *ilmenita* durante el proceso de activación mecánica.

No obstante, en los dos estudios las muestra sin moler y las activadas mecánicamente contenían la *ilmenita*, el rutilo y el pseudorutilo cristalinos. Sin embargo, los análisis por DRX mostraron que los picos se ensacharon considerablemente después de períodos extensos de molienda; el grado de disolución de los materiales molidos de estos experimentos fue basado en la pérdida de peso durante la lixiviación. La composición de la solución y del residuo después de la lixiviación no se determinó.

She, Xu y Fan en 1998, obtuvieron solamente el 68% de extracción del Ti al digerir la *ilmenita* de Panzihua con soluciones de ácido sulfúrico de 30-50% en un estrato fluidificado, funcionando continuamente. En estudios posteriores, Chen y sus colaboradores en 1999, utilizaron la molienda de alta energía como un tratamiento alternativo antes de llevar a cabo la lixiviación química de la *ilmenita* con ácido sulfúrico, originándose un aumento en la reactividad química de los sólidos. Este aumento se asoció específicamente con el incremento del área superficial del mineral, la disminución del tamaño de las partículas, y la inducción de defectos en la estructura cristalina debido al tratamiento mecánico.

Las muestras de *ilmenita* molidas al vacío, incrementaron rápidamente el área superficial y alcanzaron un valor máximo de 9,2 m²/g después de 15 horas de molienda y posteriormente disminuyeron gradualmente durante la molienda adicional. Al final de 200 horas de molienda, el área superficial específica fue de aproximadamente 3,7 m²/g, un área cercana a la inicial (3,2 m²/g). El rápido incremento en el área superficial durante la primera etapa de la molienda se atribuyó a la fracturación de las partículas de la *ilmenita*. La subsiguiente disminución durante la molienda adicional fue por la formación de grandes aglomeraciones, cuando las partículas pequeñas bajo las colisiones de las bolas se volvían a unir.

Para el caso de la molienda en aire se observaron cambios similares en el área superficial con un valor máximo de aproximadamente 14,5 m²/g al final de la molienda de 10 horas. Por lo tanto, una molienda corta (aproximadamente 10 h) produce un incremento en el área superficial y una molienda prolongada provoca una disminución del área superficial unido con la aglomeración de partículas. De tal manera que la reactividad química de los materiales molidos aumenta continuamente con el tiempo de molienda por períodos extendidos (más de 100 horas), mientras que el área superficial del material tratado disminuye debido a los efectos de aglomeración. Las estructuras superficiales también difieren para los materiales molidos dependiendo de la atmósfera a la cual hayan sido sometidos y ésta también afecta sus reactividades completamente.

La estructura de cada muestra fue investigada por Difracción de Rayos-X (DRX) y el estado de oxidación del hierro (Fe) antes y después de que las muestras fueron molidas, fue analizado por Espectroscopia Mössbauer. Los resultados de DRX, indicaron que la molienda de la *ilmenita* en aire conduce a una reacción de oxidación entre la *ilmenita* y el oxígeno del aire con la formación de la fase β -Fe₂Ti₃O₉. El análisis de los espectros Mössbauer indica que la *ilmenita* es reducida en molienda extendida bajo vacío, mientras que la molienda en aire da lugar a la oxidación de la *ilmenita*.

La activación mecánica, realizada generalmente por molienda de alta energía, según lo reportado por Ficeriová y sus colaboradores en el 2002, acelera perceptiblemente la velocidad de disolución de minerales sólidos aumentando su reactividad química; Jing y sus colaboradores en el 2003, propusieron una operación de disolución de múltiples etapas con ácido sulfúrico al 65%. Sin embargo, fue limitado por una baja reactividad.

Como en Colombia no se conocían muchos estudios acerca de minerales pesados, el Instituto de Investigación e Información Geocientífica, Minero-Ambiental y Nuclear (INGEOMINAS) llevó a cabo el proyecto “Recuperación de Arenas Negras” en algunos depósitos colombianos. Este proyecto se realizó con el fin de profundizar en el conocimiento desde el punto de vista químico y mineralógico de los recursos minerales colombianos, al igual que evaluar de forma preliminar las posibilidades de recuperación de aquellos de mayor interés económico, porque a pesar de que en el país existe mercado para algunos de estos minerales y es posible el procesamiento y utilización de los mismos, no se habían adelantado estudios concretos en cuanto a la geología, minería y beneficio de estos.

Con el fin de llevar a acabo esta investigación, se consideraron algunos depósitos, ubicados en lugares geográfica y geológicamente diferentes, con el propósito de establecer sus diferencias y evaluar en forma apropiada las posibilidades de su utilización. Los depósitos considerados fueron: los depósitos costeros, de la zona caribe norte en los Departamentos de Atlántico y Bolívar; depósito aluvial en el Departamento de Vaupés y el depósito aluvial artificial en Ataco, departamento del Tolima. Los resultados de este estudio mostraron que los tres depósitos presentan contenidos importantes de minerales pesados, aunque para su evaluación era necesario tener en cuenta la extensión del depósito, el contenido de minerales pesados y la posición geográfica del mismo.

El depósito costero que presentó los resultados más importantes desde el punto de vista mineralógico fue el de Puerto Colombia (Departamento del Atlántico), en una zona de 16 Km² localizada a 20 Km al sur de la ciudad de Barranquilla. En donde se realizaron levantamientos topográficos y estudios de geología, regional

y localmente y se implementaron las metodologías de laboratorio para la caracterización fisicoquímica y mineralógica de este tipo de minerales.

Los principales minerales identificados fueron: magnetita, *ilmenita*, rutilo, circón, esfena (titanita), monacita y thorita, los cuales reportaron tenores que justifican estudios de perforación a mayor detalle para una futura explotación. A pesar de que el grado de liberación entre pesados y livianos se encontró por encima del 90 %, la liberación entre opacos no es muy alta y fue común encontrar granos bi o triminerales, bien sea de magnetita o hematita con *exsoluciones* (lamelas) de ilmenita o viceversa. En estudios posteriores se logró la caracterización química, física y mineralógica de este depósito, mediante concentración gravimétrica. De acuerdo a los resultados, el mineral que se encuentra en mayor proporción es la *ilmenita* (Espitia, 2003).

En la Universidad Industrial de Santander, Gutiérrez en el año 2004, investigó el efecto de la molienda de alta energía sobre la disolución de la *ilmenita* proveniente de las arenas negras de Puerto Colombia, encontrando que la disolución de la *ilmenita* en una solución de ácido sulfúrico al 50% v/v, mostró un aumento significativo después de haber realizado la molienda al mineral. El porcentaje de disolución de titanio más alto (86,72%) se registró en la muestra molida por 10 horas, la cual había sido previamente lixiviada por 2 horas en autoclave a 100 ± 5 °C. Esto representó un aumento del 80% con relación a la muestra de mineral que no fue sometida a molienda mecánica.

De acuerdo al estudio realizado por Liang y sus colaboradores en el 2005, la reacción de digestión de la *ilmenita* con ácido sulfúrico concentrado es altamente exotérmica y dependiente de la temperatura. Se observó que la velocidad de la

reacción aumentó rápidamente con la temperatura. Para eliminar la influencia de mezclas y transferencia de masa en los resultados cinéticos, se utilizó agitación mecánica en los experimentos. Los resultados experimentales demostraron que la velocidad de disolución de la *ilmenita* incrementa perceptiblemente con una velocidad de agitación hasta 1500 rpm, pero fue inafectada en 2000 rpm. Para comprobar la exactitud de las medidas cinéticas se realizaron experimentos paralelos. Los resultados demuestran que el error experimental estaba por debajo del 3%.

Chun y sus colaboradores (2006), estudiaron el efecto de la activación mecánica en la disolución de la *ilmenita* de Panzhihua a 100 °C en ácido sulfúrico al 50%. Los resultados mostraron que la activación mecánica aumentó considerablemente la disolución. A diferencia del 4.3% de conversión de titanio a 80 °C por 120 minutos de disolución de la *ilmenita* original, para las muestras molidas por 60, 120, 240 y 600 minutos, la conversión de titanio fue de 55.6%, 60.4%, 67.5% y 76.2% respectivamente.

Cuando se modificó la temperatura en el rango de 50 a 100 °C por 120 minutos de disolución, para la muestra molida por 60 minutos, se obtuvo un porcentaje de conversión de titanio del 82% a 100 °C, lo cual es comercialmente atractivo, sin embargo, para bajas temperaturas la conversión es menor, ya que a 50 °C fue solo del 23.3 %. Una prueba comparativa a temperatura ambiente, mostró que la disolución a temperatura ambiente es baja. Para la muestra molida por 60 y 120 minutos el porcentaje de conversión del titanio fue de 42% y 50% respectivamente, para un tiempo de disolución de 8 días. De acuerdo a los análisis, el cambio más significativo de la conversión de titanio en la disolución ocurre en la etapa inicial. En las fases posteriores las curvas para las muestras molidas están muy cercanas.

2.2 MARCO TEÓRICO

2.2.1 Depósitos de arenas negras. Los depósitos de minerales pesados conocidos como arenas negras, tienen su génesis en la erosión de superficies y la posterior acumulación de los productos de ésta, de tal forma que estas fases ocurren en concentraciones de interés económico. La concentración de minerales pesados está relacionada con la severidad del proceso de erosión, tamaño, forma y gravedad específica de las partículas minerales transportadas y depositadas. Se llaman minerales pesados, porque sus densidades son casi el doble de la sílice, mineral con el que normalmente se encuentran asociados (Jones, 1984). Los depósitos costeros, los cuales proveen la mayor fuente de minerales pesados son de dos tipos: depósitos de playa, resultantes de un proceso de separación de partículas tamaño arena debido a la acción del mar y depósitos de “dunas” creados por la acción del viento.

En Colombia, existen 3000 Km de costas, 1700 Km en la región Caribe y 1300 Km en el Pacífico, en donde hay ocurrencia de minerales pesados. Las posibilidades de explotación de estos depósitos se dividen en dos: depósitos primarios, que aparecen como concentraciones en playas costeras, al igual que en llanuras aluviales, y depósitos artificiales, generados como subproducto de la minería aluvial de oro y platino en diversas regiones del país. En estos depósitos sobresalen en gran proporción los minerales de titanio, hierro y zirconio, de interés económico por su gran importancia en la industria del vidrio, cerámica, metales, fabricación de telas, lentes ópticos, entre otros. Los principales minerales asociados con este tipo de depósitos son: *ilmenita*; leucoxeno; rutilo; circón; monacita; magnetita y xenotima.

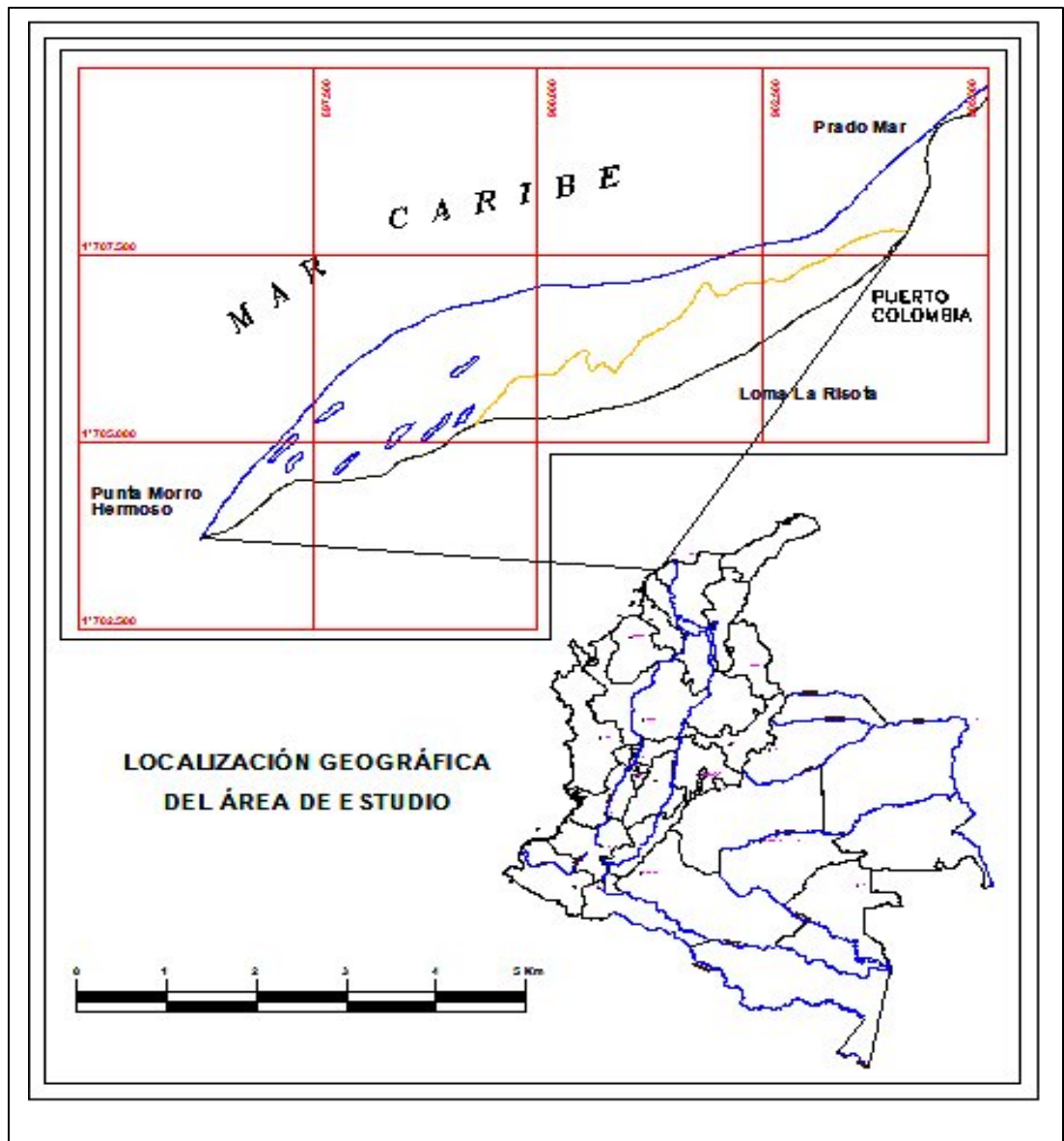
- **Depósito costero de la zona caribe.** Esta zona se encuentra conformada por algunas playas localizadas entre las ciudades de Cartagena y Barranquilla, las cuales se consideran interesantes principalmente por varios aspectos fundamentales como: extensión, contenido de *ilménita* y otros minerales pesados, además por su accesibilidad y uso actual de las tierras.

Según las diversas posibilidades que existen, este tipo de arenas pueden ser producto de dos fuentes principales: erosión y transporte de detritos provenientes de las unidades rocosas de la Sierra Nevada de Santa Marta y sedimentos provenientes de la erosión y transporte de minerales constituyentes de las rocas sedimentarias terciarias que se encuentran aflorando en la zona. De acuerdo a los estudios realizados por INGEOMINAS, en cuanto a la procedencia y características mineralógicas de este depósito, se pudo establecer que los minerales pesados presentes en esta zona, especialmente el de Puerto Colombia (Figura 1), un largo estrecho entre Barranquilla y Cartagena en el océano Atlántico, son acumulados de agentes activos de transporte, desde diferentes fuentes o mineralizaciones enriquecidas en este tipo de minerales (Alvarado, 1995). La importancia de estos depósitos se debe a su fácil acceso al sitio en donde se encuentran, al igual que el transporte de los minerales a los sitios de interés.

El estudio consistió en hacer un muestreo para 33 puntos de una zona piloto de 16 km², ubicada en el área rural del municipio de Puerto Colombia. El playón, objeto de estudio, se encuentra a una distancia aproximada de 2 Km del muelle de Puerto Colombia y se extiende 8 Km. hasta Cerro Hermoso. El acceso se puede hacer, ya sea bordeando la playa desde el muelle o por vía fluvial atravesando la Ciénaga de Balboa. Como paso inicial para la caracterización del depósito, se desarrolló la etapa de exploración, con el propósito de conocer la naturaleza de

este, así como también establecer parcialmente la geometría y de esta forma lograr delimitarlo.

Figura 1. Mapa de ubicación del área de estudio



Fuente: Cabezas, 2000.

El muestreo inicial se realizó mediante perforación por percusión con un tubo de aluminio de 2 pulgadas de diámetro y 1.8 m de largo, acoplado con una cuchara partida en la punta, de esta forma se logró una profundidad aproximada de 1,5 metros, dependiendo del nivel freático en el sitio de muestreo, con esta metodología se obtuvieron las 33 muestras. Los puntos de sondeo fueron ubicados en campo con ayuda de GPS, brújula y mapa, con el fin de obtener una malla aproximadamente regular (1Km de largo y 0,5 Km. de ancho) que cubriese todo el playón y permitiera obtener la información requerida (Figura 2).

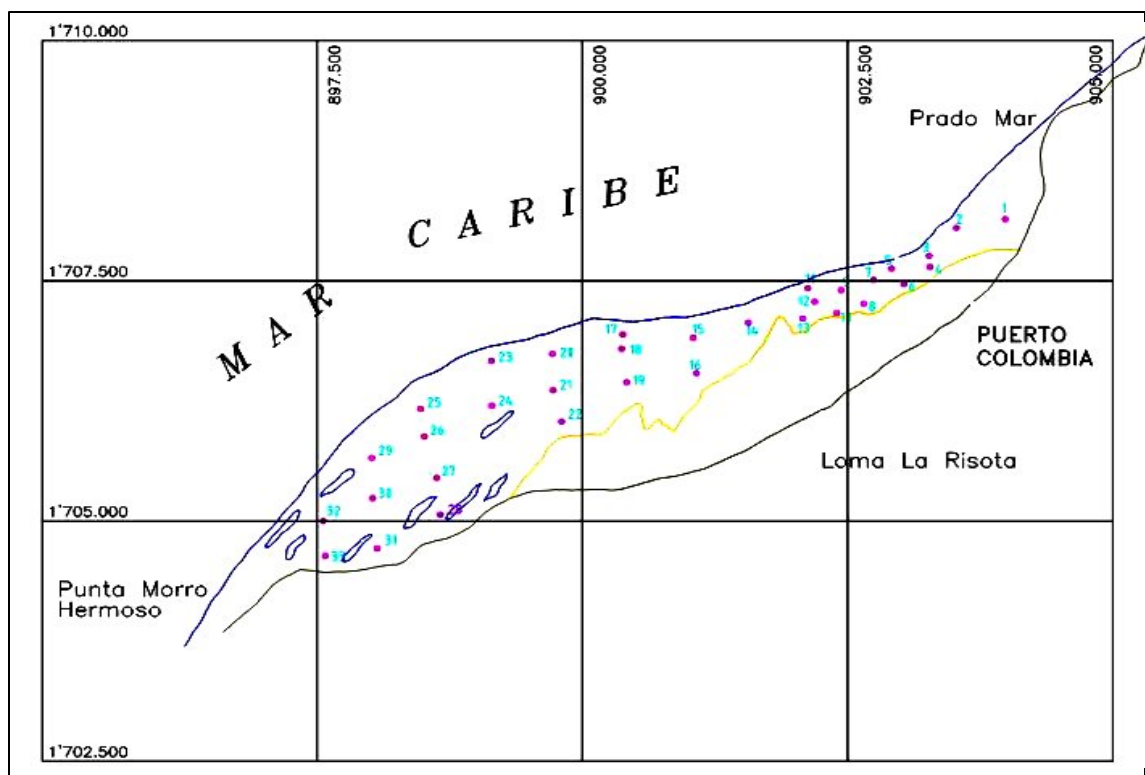
Los resultados reportados por el análisis granulométrico (Distribución de Gaudin – Schuhmann), presentan dos características interesantes; la primera tiene que ver con el valor del d_{80} encontrado, el cual fue de 227.8 μm , indicando que el material proveniente del depósito podía ser tratado tanto en mesas concentradoras, en jigs o en bancos de espirales, con el objeto de recuperar los minerales pesados presentes. La segunda característica importante fue el contenido de finos (lamas), el cual solo alcanzó el 0,48 % en la fracción (- 230 + 0 μm), esta propiedad es de suma importancia, porque evita operaciones previas de deslamado, antes de ser sometido a procesos de concentración gravitacional.

La gravedad específica obtenida de una muestra representativa del depósito, reportó un valor de 3.2 g/cc (a 21°C). La textura de estas arenas es de grano fino superior a medio inferior, presentando un nivel de bajo a nulo de materiales finos, con un sorteamiento moderado y una redondez del grano variable de angular a redondeada.

Considerando el carácter exploratorio del estudio y teniendo en cuenta el uso actual de la tierra de una porción de la zona piloto que se encuentra muy cerca al muelle, se decidió con base en el Plan de Desarrollo Municipal (De la Asunción, 1995), no desarrollar estudios petrográficos de las muestras PC -1 a PC - 8, ya

que independientemente del resultado, en esta zona no podrá llevarse a cabo ningún tipo de explotación minera. Como etapa inicial de identificación petrográfica, y con el fin de obtener una visualización general del yacimiento, se llevaron a cabo análisis sobre secciones delgadas de las muestras crudas en los 25 puntos restantes (PC – 9 a PC – 33).

Figura 2. Localización de los puntos de muestreo.



Fuente: Cabezas, 2000.

Mediante el análisis petrográfico de las muestras crudas se pudo establecer que los principales constituyentes mineralógicos de estas arenas son: cuarzo (34 %), plagioclasa (19.7 %), fragmentos líticos y Chert (15 %), Opacos (7 %) y en menor proporción: anfíboles, piroxenos, epidota, micas, circón, titanita, granates y hornblendas. La *ilménita*, se encuentra dentro de los Opacos, al igual que la magnetita y la hematita en proporciones y formas de granos muy variada, siendo

muy comunes los granos mixtos de magnetita e ilmenita como bordes y lamelas de exsolucion principalmente, y como inclusiones de diversos tamaños en menores proporciones

Con el objeto de identificar las fases minerales constituyentes de los opacos cuantificados en los análisis petrográficos realizados a las muestras crudas, se procedió a analizar los concentrados obtenidos en la Mesa Wilfley (Denver Modelo 1B). Los análisis petrográficos realizados a los concentrados obtenidos en la Mesa Wilfley, presentaron resultados interesantes, ya que mostraron claramente *exsoluciones* subredondeadas tanto de *ilmenita* en magnetita, como de magnetita en *ilmenita*, esto demostró que el grado de liberación entre opacos es bajo.

Como técnica complementaria a los estudios petrográficos se realizaron separaciones a diferentes intensidades de campo magnético, de los concentrados obtenidos en la Mesa Wilfley, haciendo uso del Separador Isodinámico de Frantz (SIF) (Mc. Andrews, 1957), de donde se pudo establecer, que tanto el hierro, como el titanio, pueden ser recuperados en un 90% a una Intensidad de Campo de 0,58 Teslas (5800 Gauss).

De este estudio se concluyó que las características del depósito de Puerto Colombia son las siguientes:

- a) Los principales minerales de interés económico identificados son: magnetita, *ilmenita*, rutilo, circón, esfena, monacita y thorita.
- b) El grado de liberación de los minerales de interés económico en cuanto a los minerales de ganga es siempre bueno, normalmente del 95%.

c) El contenido promedio de minerales pesados de acuerdo con los análisis de líquidos densos es mayor del 10%.

d) La *ilmenita* presenta valores altos de titanio.

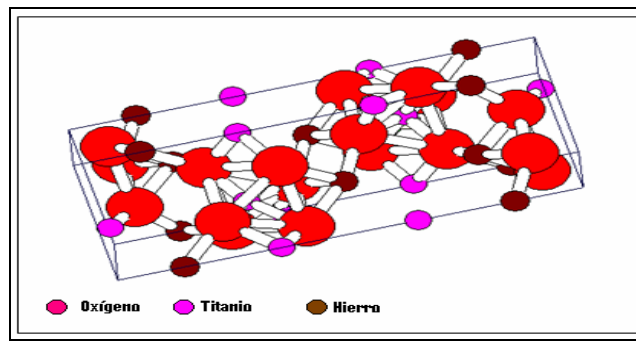
- **Depósitos aluviales.** Entre los depósitos aluviales más importantes que se han identificado en el país están: los depósitos aluviales del Vaupés (en las cabeceras del caño Cuyundari, municipio de Mitú) y las muestras de Ataco (Tolima), con una gran similitud mineralógica con los depósitos costeros. Sin embargo, presentan problemas en el acceso vial y transporte de estos minerales a los sitios de interés.

2.2.2 Minerales de titanio. Los minerales que contienen titanio están ampliamente distribuidos en muchas partes del mundo. Los mayores productores a nivel mundial son Australia, Sur África, Estados Unidos (Florida), Rusia (Región de Irshank), India y Malasia. En donde, la *ilmenita* y el rutilo son los principales minerales de titanio.

- ***Ilmenita.*** Está compuesta principalmente de: 36,8% Fe; 31,6% Ti y 36,6% O, para obtener la fórmula estequiométrica FeTiO_3 . La fórmula puede expresarse en una forma más real como $(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn})\text{TiO}_3$ con sustitución limitada de Mg y Mn. Puede contener cantidades limitadas de Fe_2O_3 (menos del 6% en peso) a temperaturas ordinarias. El Fe y el Ti se disponen alternando las capas de Fe-O y Ti-O (Kothari, 1974); la estructura cristalina es de tipo corindón, en la cual 1/3 de las cavidades octaédricas están ocupadas por los iones Fe^{2+} , mientras que el otro tercio, por los iones Ti^{4+} (Morosin, 1978), como se muestra en la Figura 3. Es soluble en ácido sulfúrico

Yacimiento: la *ilmenita* aparece en capas y masas lenticulares, en gneis y otras rocas metamórficas cristalinas. Se halla frecuentemente en filones o grandes masas como un producto de segregación magmática. Asociada con la magnetita. También se encuentra como mineral asociado en las rocas ígneas. Es uno de los constituyentes de las arenas negras, asociada a la magnetita, rutilo, circón y monacita.

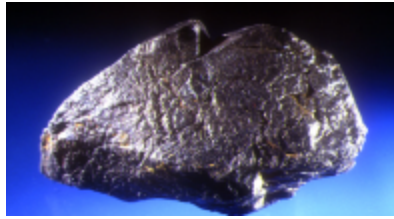
Figura 3. Celda unidad de la *ilmenita*.



Fuente: base de datos cristalográfica de compuestos inorgánicos.

Se halla en grandes concentraciones en Krägerö y otros lugares de Noruega; en Finlandia; en forma de cristales en Miask, en las montañas *ilmen*, URSS. Se explota en cantidades considerables de las arenas de playa principalmente en Australia, India, Brasil. En los Estados Unidos se encuentra en Washington, Connecticut; en Orange Country; New York y en muchos depósitos de magnetita de la región de Adirondack, especialmente en Tahawus, condado de Essex, donde se extrae activamente. También en el lago Allard, Québec. Las principales características de la *ilmenita* se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Características principales de la *ilmenita*.



| | |
|----------------------------|---|
| Fórmula química | FeTiO ₃ |
| Clase | Óxidos |
| Grupo | De la hematites |
| Etimología | El nombre deriva de las montañas ilmen en Rusia, uno de los principales yacimientos. |
| Cristalografía | |
| Sistema y Clase | Hexagonal-R; $\bar{3}$ |
| Grupo espacial | R $\bar{3}$ a = 5,09 Å, c = 14,06 Å, a: c/2=1: 1,381, Z = 6 |
| Propiedades Físicas | |
| Color | Negro de hierro |
| Raya | Negra rojiza |
| Brillo | Metálico a submetálico |
| Dureza | De 5,5 a 6,0 |
| Densidad | 4,7 g/cm ³ |

Fuente: Gutiérrez, 2004.

Aplicación: La *ilmenita* es la mayor fuente de titanio. La producción mundial es aproximadamente de 3 millones de toneladas. Se emplea principalmente para la obtención de dióxido de titanio, que se usa cada vez más como pigmento en pintura, reemplazando viejos colores, especialmente compuestos con plomo.

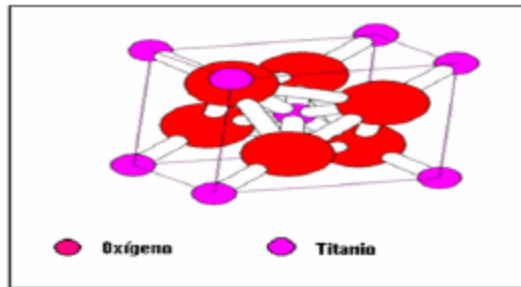
Actualmente se están llevando a cabo numerosas investigaciones para emplear el titanio como material de estructuras. Debido al elevado valor de la relación resistencia peso, el titanio ha demostrado ser un material muy adecuado para la construcción de armazones y motores de aviación y naves espaciales. La *ilmenita* no puede emplearse como mena de hierro debido a su difícil fusibilidad, pero la *ilmenita* y la magnetita, así como la *ilmenita* y la hematita, se separan de tal forma que tanto el titanio como el hierro pueden ser recuperados independientemente. (Acevedo, 2000).

- **Rutilo.** Es el mineral de titanio más apreciado, ya que contiene entre el 95 y 96% de dióxido de titanio, aunque a veces contiene impurezas de Fe, Nb, Sn, V y otras. La estructura cristalina del rutilo representa un empaquetamiento hexagonal compacto de los iones oxígeno, en el cual $\frac{1}{2}$ de los huecos octaédricos están ocupados por el titanio. Cada átomo de Ti está rodeado de seis átomos de oxígeno (disposición octaédrica) y cada átomo de oxígeno se rodea de tres átomos de titanio (disposición trigonal) como se muestra en la Figura 4. El TiO_2 se presenta en dos polimorfos adicionales relativamente raros, la *anatasa* tetragonal y la *brookita* ortorrómbica. En la anatasa los octaedros TiO_6 comparten cuatro aristas; en la brookita los octaedros comparten tres aristas y en el rutilo solo dos. El rutilo se considera generalmente como un polimorfo del TiO_2 de alta temperatura y se presenta en rocas que se formaron en un amplio intervalo de presión y temperatura. Su gran intervalo de estabilidad sugiere que el polimorfo en el cual se comparten sólo dos aristas entre octaedros contiguos es el que posee la estructura más estable.

Yacimiento: el rutilo se halla en granitos, pegmatitas graníticas, gneis, esquistos micáceos, calizas metamórficas y dolomita. Como mineral accesorio, en las rocas o en los filones de cuarzo. Con frecuencia, como cristales delgados en cuarzos y

micas. Se encuentra en considerables cantidades en las arenas negras asociada a *ilmenita*, magnetita, circón y monacita.

Figura 4. Celda unidad del rutilo.



Fuente: base de datos cristalográfica de compuestos inorgánicos.

Las localidades europeas importantes son: Krägerö, Noruega; Yrieix, cerca de Limoges, Francia; en Suiza y en el Tírol. El rutilo de las minas de las zonas costeras del norte de Nueva Gales del Sur y del sur de Queensland, han convertido a Australia en la mayor nación productora de este mineral. En los Estados Unidos se localizan depósitos de cristales en las montañas Graves, condado de Lincoln, Georgia. También se ha encontrado rutilo en el condado de Alexander, Carolina del Norte, y en Magnet Cove, Arkansas; ha sido beneficiado en Amherst y Nelson, Virginia, y en cantidades comerciales de las arenas negras del nordeste de Florida. En España, en Horcajuelo, Somosierra y Hiendelancina; las principales características del rutilo se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Características principales del rutilo.



| | |
|----------------------------|--|
| Fórmula química | TiO ₂ |
| Clase | Óxidos |
| Grupo | Del rutilo |
| Etimología | Derivado del término latino rutilus que significa rojo. |
| Cristalografía | |
| Sistema y Clase | Tetragonal; 4/m2/m2/m |
| Grupo espacial | P4 ₂ /mnm a= 4,59 Å, c= 2,96 Å, Z= 2 |
| Propiedades Físicas | |
| Color | Rojo, castaño rojizo a negro |
| Raya | Roja castaña |
| Brillo | Adamantino a submetálico |
| Dureza | De 6,0 a 6,5 |
| Densidad | 4,2 a 5,6 g/cm ³ |

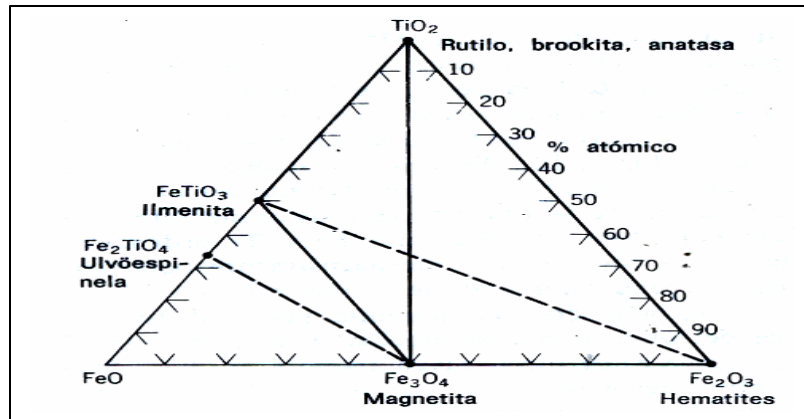
Fuente: Gutiérrez, 2004.

Aplicación: siendo grandes las acumulaciones, es la mena más importante de titanio; en la manufactura de pigmentos; como recubrimiento de electrodos de soldadura; en la producción de titanio metálico para la industria aeroespacial; en la obtención de aleaciones espaciales y en la construcción de reactores químicos;

para dar color amarillo a la porcelana y a los dientes postizos. También se utiliza como pigmento en cerámicos, papel y en la industria de pinturas.

2.2.3 Composición de los minerales óxidos asociados a la *ilmenita*. La *ilmenita* tiene coexistencias geológicas comunes con otros minerales óxidos de hierro y titanio a temperatura ambiente, tal como se indica la Figura 5, representada por medio de líneas continuas o líneas de enlace. Las líneas a trazos indican una solución sólida entre miembros extremos. La ***hematites-ilmenita*** es una serie completa por encima de 950 °C. La ***magnetita-ulvöespinela*** es una serie completa por encima de 600 °C. Como es común que la magnetita contenga láminas finas de *ilmenita*; es posible que estos intercrecimientos resulten de la oxidación de miembros de la serie magnetita-ulvöespinela (Hurlbut, 1985).

Figura 5. Sistema FeO-Fe₂O₃-TiO₂ de los minerales óxidos de hierro y titanio.



Fuente: Hurlbut, 1985.

2.2.4 Características de la disolución de la *ilmenita*. En la mayoría de los procesamientos minerales, en los cuales se ve implicada la solubilización de una o

más fases para extraer y/o purificar un material valioso, es la etapa de la disolución la que limita el rendimiento del proceso, porque es la más lenta. Por tal motivo en muchas investigaciones se ha llevado a cabo los procesos de disolución incrementando la velocidad de reacción, por medio de aumentos de temperatura o, para la disolución oxidativa o reductiva aumentando la presión parcial del gas sobre la solución para aumentar su solubilidad en la solución. Estas dos variables se aumentan a menudo simultáneamente dando incrementos significativos en la velocidad de la disolución.

El mecanismo de disolución es un factor importante en la velocidad de solubilización. Los tres pasos significativos son los siguientes:

1. Transporte del reactivo a la superficie del mineral.
2. Interacción con la superficie del mineral.
3. Transporte de productos fuera de la superficie.

Las velocidades para la etapa 1 y 2 son controladas por el transporte de masa en el sistema y, por lo tanto puede ser aumentado por el incremento de la agitación a tal punto, que el paso determinante de la velocidad es la interacción con la superficie mineral. La velocidad del transporte de masa también es aumentada por el incremento en la temperatura. En la reacción superficial, el paso determinante es generalmente químico, a pesar de que esta etapa puede verse afectada por la naturaleza física del mineral. Para este caso, las partículas pequeñas se tienden a disolver más rápidamente debido a la mayor energía superficial por unidad de volumen en comparación con las partículas grandes. Los materiales amorfos tienden a disolverse más rápidamente que los materiales cristalinos debido a un menor grado de ordenamiento, originando una fracción más grande de sitios altamente energéticos tales como dislocaciones y defectos donde es termodinámicamente más probable que ocurra la disolución (Kroger, 1964).

De acuerdo a estudios previos (Takcova, 1996) la molienda conduce a modificaciones cristalinas, demostrando aumento en la reactividad en comparación con los polvos sin moler. La molienda extendida de un concentrado de *ilmenita* dio un incremento perceptible de la velocidad de disolución comparado con el polvo sin moler antes de una reacción químicamente controlada. Mientras que en el área superficial aumentó en 1.5, la velocidad de disolución fue incrementada ocho veces más.

De acuerdo a las investigaciones hechas por Welham en 1998, la especie que se forma durante la disolución es $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ con $x = 0$ ó 1 . Esta disolución se puede resumir mediante la siguiente reacción:



La disolución de la *ilmenita* tiene una gran importancia industrial para producir el pigmento TiO_2 . Existen dos procesos para la fabricación del pigmento, denominados **vía cloruro** y **vía sulfato**. En la industria, el dióxido de titanio es obtenido del mineral *ilmenita* usando generalmente la **vía sulfato**, en la cual el mineral es atacado con ácido sulfúrico concentrado en un rango de temperatura de 160-180 °C aproximadamente, por varias horas. Estas condiciones se llevan a cabo debido a la baja disolución de la *ilmenita*, produciendo una solución de sulfatos de hierro y titanio. El mineral no atacado se separa de la solución mediante decantación y filtración. Una vez separado constituye un residuo que puede ser llevado a un proceso de inertización (tratamiento del residuo para transformarlo en una sustancia químicamente inerte, es decir, en una sustancia estable que tiende a no sufrir alteraciones por procesos fisicoquímicos o biológicos, por lo que puede almacenarse en vertederos).

El dióxido de titanio en la solución precipitado en forma amorfa, es decir, sin estructura cristalina, se separa de la disolución restante mediante un proceso de insolubilización que se favorece con la siembra de pequeños cristales de TiO_2 muy puros. El dióxido de titanio precipitado se lava con la finalidad de eliminar impurezas de hierro y acidez. Luego, se procede a su calcinación en hornos rotativos. Así se confiere al TiO_2 precipitado, una estructura cristalina. Las aguas procedentes de la operación de lavado, con muy poca acidez residual, se someten a un proceso de neutralización con hidróxido cálcico o cal apagada. En esta operación se obtiene un precipitado de yeso de color rojizo (yesos rojos) que se utilizan para recuperación de suelos y como materia prima para inertizar el residuo de *ilmenita* que no pudo ser atacada.

Las siguientes etapas del proceso consisten en la molienda y el revestimiento del pigmento en superficie con componentes inorgánicos para proporcionarle propiedades pigmentarias. El tipo de molienda y de revestimiento específicos dependen de la aplicación que se le vaya a dar al producto final. Antes de proceder a su ensacado, el pigmento se somete a operaciones de secado y micronizado. Este último consiste en una molienda muy fina con vapor para obtener un tamaño de partícula adecuado a cada aplicación.

La solución que quedó tras insolubilizar el TiO_2 contiene los sulfatos de hierro y el exceso de ácido sulfúrico usado en el ataque de la *ilmenita*. De ella se separan las sales de hierro mediante cristalización y se recupera el ácido sulfúrico con una concentración del 80% mediante evaporación, de manera que sea posible su reutilización en el proceso. Los sulfatos de hierro cristalizados se comercializan en distintas formas: sulfato ferroso heptahidratados o caparrosa, sulfato ferroso monohidratado o sulfato metálico y sulfato férrico. La caparrosa se utiliza en aplicaciones agrícolas y como materia prima para la fabricación del sulfato férrico

líquido y sólido. El sulfato metálico se utiliza como materia prima para la fabricación de fijadores de nutrientes en suelos y en otras aplicaciones agrícolas (ver:http://www.huntsman.com/pigments/Media/Huelva_2003_RC_Report_Decl_medioambiental2003_.pdf)

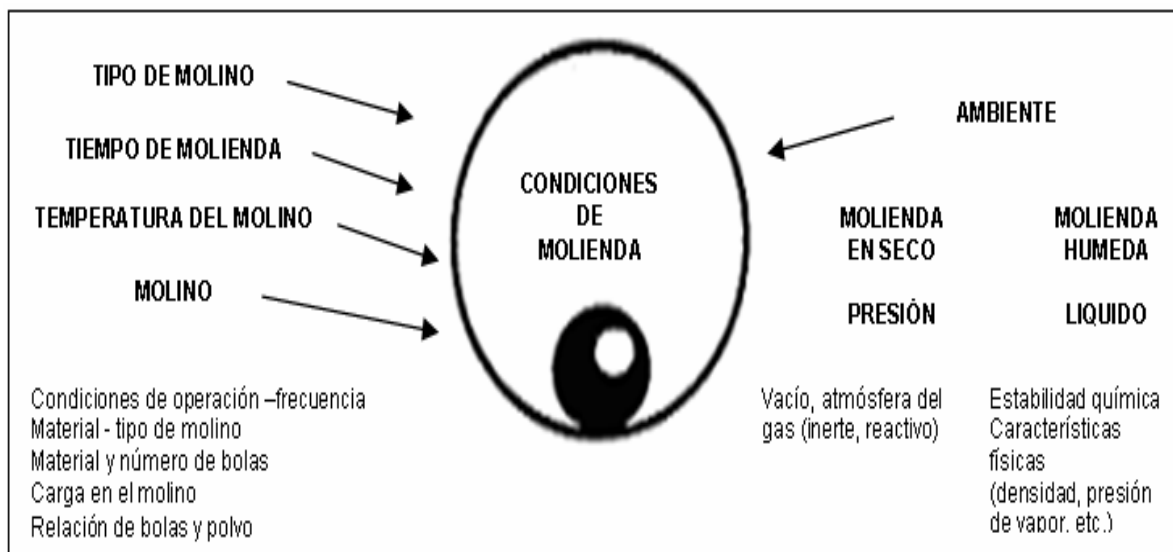
2.2.5 Mecanoquímica. La mecanoquímica es una rama de la química que se refiere a las transformaciones químicas y fisicoquímicas de las sustancias de todos los estados de agregación producida por el efecto de la energía mecánica (Welham, 1998). Esta técnica, nace en los años 70's en los Estados Unidos y es denominada *aleamiento mecánico* (Benjamín, 1997). Debido a que permite reducir el tamaño de las partículas de toda clase de materiales y por ser un método para sintetizar avanzados materiales, en los últimos años ha recibido considerable atención (De Barbadillo, 1993).

También se conoce con el neologismo francés **mécanosynthèse** (Le Caër, 1995). La mecanosíntesis, se define como un proceso de síntesis de materiales por molienda, en general en seco, de mezcla de elementos puros o combinados en polvo en un molino de alta energía. En este trabajo se usará el término molienda mecánica.

Una variedad de equipos de molienda se utilizan para realizar el proceso mecanoquímico, entre los cuales se encuentran: molinos Attritor, molinos vibratorios, molinos planetario vertical y horizontal, e incluso los molinos convencionales con diámetros de bola grande: Estos molinos se utilizan dependiendo de las condiciones de la molienda que se vayan a llevar a cabo, como se muestra en la Figura 6. La palabra molino es usada para designar todo el conjunto incluyendo el tipo de movimiento.

En el mecanismo de molienda se tensiona el máximo número de partículas individuales de una masa de polvo, las cuales experimentan una deformación plástica o inician una fractura con una energía mínima. El movimiento y carga durante la molienda varía respecto al movimiento y trayectoria de las bolas individuales, en donde el grado de impacto, las fuerzas de compresión y de choque actúan en las partículas del polvo. Para el desarrollo del presente trabajo se utilizó un molino Attritor, el cual fue construido especialmente para realizar este tipo de investigaciones, en las cuales se involucra la molienda de alta energía.

Figura 6. Factores que influyen en las condiciones de molienda.



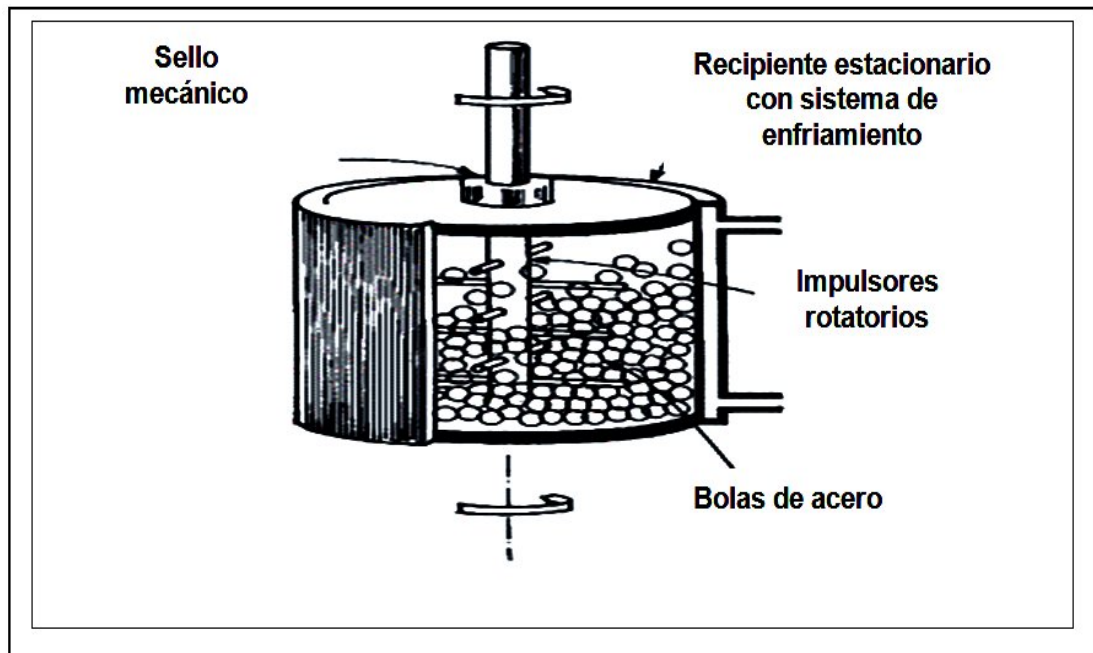
Fuente: Bálaš, 2003.

Por medio de la molienda mecánica o molienda de alta energía de minerales, se puede lograr efectos como: refinamiento del tamaño de grano por debajo de límites nanométricos; síntesis de partículas nuevas y fases cristalinas; desarrollo de fases amorfas; desarreglo del acomodamiento intermetálico; posibilidad de aleado de elementos difíciles de alear e inducción de reacciones químicas a bajas temperaturas (Surynarayana, 2001).

Desde el punto de vista termodinámico tradicional, en el estado sólido una reacción química es posible si se proporciona un cambio de energía libre negativo y una significativa velocidad de reacción. Lo último es satisfecho calentando los reactivos a ciertas temperaturas de manera que la energía libre del sistema sea más alta que la barrera de activación de la energía libre. En el caso de la molienda mecanoquímica, la energía libre es suplida por la energía mecánica, la cual es introducida en los materiales por el impacto de las bolas y se acumula formando defectos estructurales y microtensiones. Cuando la energía libre del sistema acumulada después de un cierto tiempo de molienda sea más alta que la barrera energética, ocurre una reacción a temperatura ambiente (Chen, 1997).

- **Molino Attritor.** Fue patentado en los años 50 en EE.UU. y luego la licencia fue transferida en 1956 a la Compañía Netzsch (Alemania); su uso se debe a la intensidad de pulverización que induce entre las superficies de contacto de las bolas móviles, las cuales son llevadas a un grado más alto de aceleración por un dispositivo de agitación que rota en un recipiente estacionario del molino rodeado por un sistema de enfriamiento cilíndrico. A nivel de laboratorio existen de modo continuo y por lotes, a nivel industrial existen de modo continuo. En la Figura 7 se esquematiza un molino Attritor.

Figura 7. Esquematización de la disposición de un molino Attritor.



Fuente: Soni, 1998.

Dentro de las características principales del molino Attritor se tienen: diseño completamente cerrado; elementos de separación desarrollados recientemente; sello mecánico y sistema de enfriamiento mejorado. Además constan de un tambor rotatorio vertical a medio lleno con pequeñas bolas de acero, en donde se hallan contenidos una serie de impulsores, los cuales son movidos por medio de un motor eléctrico. Los impulsores se hallan dispuestos en ángulos rectos y opuestos unos de otros, así los impulsores energizan la carga de bolas causando una reducción en el tamaño de los polvos debido al impacto entre las bolas y las paredes del recipiente, al igual que entre las bolas-eje agitador y sus impulsores.

Como el tambor rota, las bolas caen sobre el polvo de metal que está siendo triturado. La velocidad de trituración aumenta con la velocidad de rotación, de tal forma que a altas velocidades la fuerza centrífuga actúa sobre las bolas de acero, excediendo la fuerza gravitacional, de tal forma que las bolas se fijan a las paredes del tambor. En este punto la acción del triturado se detiene (Suryanarayna, 2001).

Activación mecánica. En los procesos mecanoquímicos, se da un proceso de activación mecánica que involucra un aumento en la reactividad química del sistema, pero sin alterar su composición química. Este proceso involucra múltiples etapas como: desordenamiento de la celda cristalina; creación de nuevas superficies; acumulación de la energía en la capa superficial; formación de sustancias que muestran diferente estructura, propiedades, reactividad química e incluso a veces diferente composición (Bálaž, 2003).

- **Influencia de la activación mecánica sobre la reactividad química.** Debido a que la activación mecánica, involucra la molienda de polvos de composición uniforme (frecuentemente estequiométrico), tales como metales puros, intermetálicos o polvos prealeados, en los resultados que se han obtenido de algunos estudios de concentrados de sulfuros metálicos, la activación mecánica se ha constituido en una alternativa para el aumento de la reactividad química (Welham, 1998). Además, disminuye el efecto de oxidación de los polvos constituyentes, lo cual está relacionado con la corta duración del proceso.

- **Mecanismo de la molienda mecánica y reactividad química.** En el desarrollo de nuevos materiales, la molienda mecánica es un proceso de estado sólido que involucra la molienda de una mezcla de polvos (de materiales puros o

combinados) que sometidos a fuerzas compresivas de impacto altamente energéticas, provocan deformación plástica, soldadura repetitiva y fractura de partículas en polvo. Durante la continua deformación plástica sucede un refinamiento de la estructura interna de las partículas en polvo que ocurre a escalas nanométricas. La fuerza de los impactos deforman plásticamente las partículas de los polvos, endureciendo y fracturándolas. Las nuevas superficies creadas permiten a las partículas soldarse juntas y esto lleva a un aumento en el tamaño de la partícula.

Numerosos trabajos han estado dedicados al origen, explicación de mecanismos y cinéticas de formación de aleaciones y compuestos por molienda mecánica. De acuerdo a los estudios realizados por Benjamín y Volin en 1974, para una aleación de Fe-Cr a partir de una mezcla de polvos elementales, en el proceso mecanoquímico se distinguen las siguientes cinco etapas:

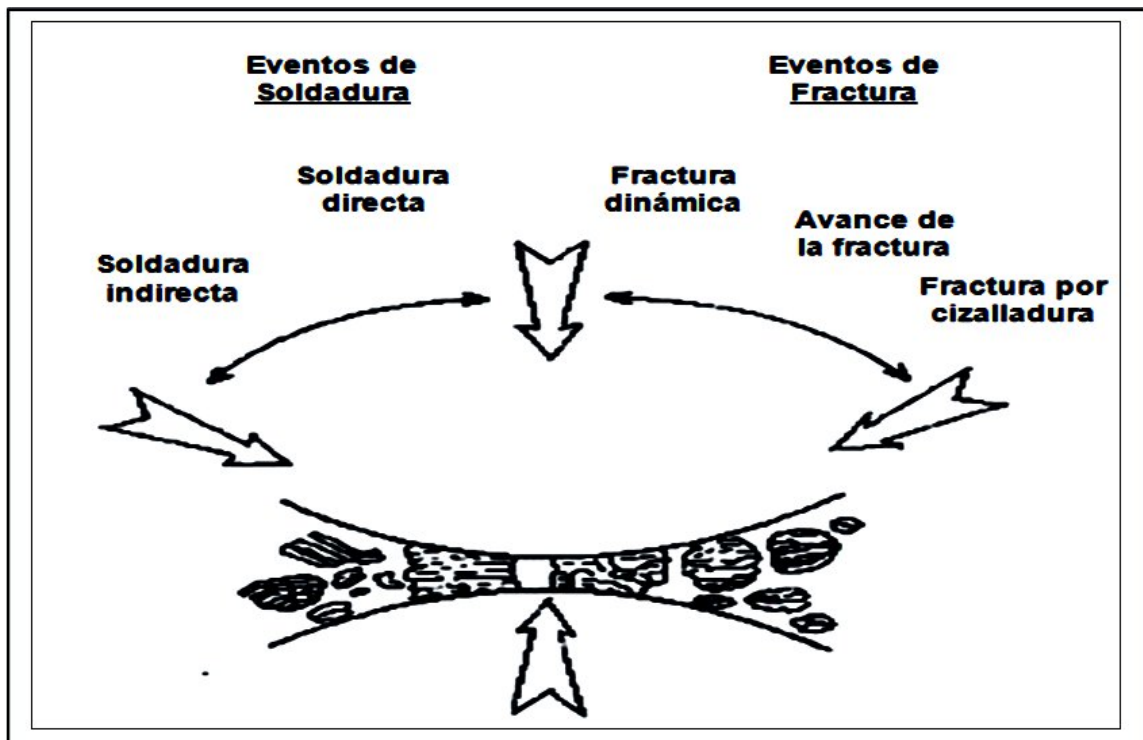
1. Periodo inicial: la formación de capas que envuelven las bolas aparecen, formando partículas más gruesas y más finas que las partículas de polvo de partida.
2. Periodo dominado por la soldadura de partículas: aumento significativo de las partículas gruesas, las cuales están constituidas por láminas alternas de los elementos de partida. Fraccionamiento de las partículas más finas, hasta un límite a partir del cual no cambian más y la mayor parte están constituida por los elementos de partida no combinados.
3. Período de formación de partículas iguales: evolución de las partículas más grandes a dimensiones similares, y desaparición de las partículas constituidas por los elementos de partida no combinadas.

4. Período de convolución aleatoria de las láminas: mezcla de las láminas que hasta ese momento eran iguales, tomando formas similares, como consecuencia de la soldadura de partículas iguales. Aumenta la dureza y la fracción de partículas gruesas disminuye.

5. Período de síntesis en régimen estacionario: aumento de la homogeneidad interna de las partículas, hasta que todas se encuentran más o menos al mismo tamaño. La distribución del tamaño de las partículas queda estacionario. No depende de la composición inicial de la mezcla, ni de los procesos iniciales, porque está evolucionando hasta la saturación.

En la Figura 8 se representan los posibles eventos del proceso de molienda mecánica de polvos.

Figura 8. Representación de los posibles eventos en la molienda mecánica.



Fuente: Soni, 1998

De donde se concluye entonces, que los dos mecanismos predominantes son la **fractura** y **soldadura** de las partículas y la homogeneización de los polvos. Además, en el avance del proceso y el producto final de la molienda mecánica se ven afectados considerablemente por una serie de parámetros, tales como: parámetros del molino (energía de impacto, relación masa bola-masa polvo, frecuencia del molino, tamaño y distribución de bolas, e incluso la forma de impulsadores en el caso de molinos Attritor); temperatura; contaminación y atmósfera (Gaffet, 1991)

Es importante destacar que la contaminación de los materiales utilizados es inevitable, por los medios usados en la molienda. Los contaminantes pueden ser: producto del mismo material del molino (Fe) y la atmósfera (trazas de O₂, N₂). Sin embargo se puede hacer una minimización de Fe, disminuyendo el tiempo de molienda y usando polvos iniciales de alta pureza (Weeber, 1988).

2.2.6 Caracterización de minerales activados mecánicamente. Los minerales que han sido activados mecánicamente pueden ser caracterizados con los siguientes métodos de análisis:

- ✓ Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)
- ✓ Análisis Termogravimétrico (TGA)
- ✓ Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS-ESCA)
- ✓ Espectroscopia infrarroja (IR)
- ✓ Medida del área superficial (BET)
- ✓ Análisis de tamaño de partícula
- ✓ Fluorescencia de rayos-X (XRF)
- ✓ Difracción de rayos-X (XRD)
- ✓ Espectroscopia Mössbauer (EM)

Los tres últimos métodos fueron los utilizados en el desarrollo del presente trabajo para caracterizar las muestras.

2.2.7 Fluorescencia de Rayos-X. La Fluorescencia de Rayos-X (FRX), es una técnica espectroscópica que utiliza la emisión secundaria o fluorescente de radiación X generada al excitar una muestra con una fuente de radiación X. La energía absorbida por los átomos de la muestra genera la producción de rayos-X secundario, ó de fluorescencia emitidos por la muestra. Estos rayos-X secundarios tienen una intensidad proporcional a la concentración de cada elemento de la muestra, por ello, al cuantificar esta radiación se determina la cantidad de cada elemento presente en la muestra. Ello se debe a que la radiación X incidente o primaria expulsa electrones de capas interiores del átomo. Los electrones de capas más externas ocupan los lugares vacantes, el exceso energético resultante de esta transición se disipa en forma de fotones, radiación X fluorescente o

secundaria, con una longitud de onda característica que depende del gradiente energético entre los orbitales electrónicos implicados y, una intensidad directamente relacionada con la concentración del elemento en la muestra.

El bombardeo de los átomos con fotones de energía suficientemente alta hace que los electrones de las órbitas internas de los átomos salten al exterior. Este proceso se llama efecto fotoeléctrico y genera la formación de un ión positivo atómico. Los electrones de las orbitas externas de este ión se desplazan a ocupar la vacante en orbitas internas, así el exceso de energía se libera en forma de un fotón de rayos-X secundario. De esta manera se inicia una serie de desplazamientos de electrones de las órbitas externas a las internas. Los detectores de rayos-X recogen todos los fotones emitidos por muestra y analizan sus energías. La energía de fotones secundarios emitidos por la muestra es única para los átomos que la componen. Al ser energías de los distintos niveles electrónicos características para cada tipo de átomos, la radiación X emitida será característica para cada elemento, y, en principio, no dependerá de la sustancia química en la que se encuentre, ya que, en general, estas radiaciones están originadas por transiciones entre los niveles electrónicos internos, cuyas energías no se ven afectadas por el tipo de enlace existente. Analizando la intensidad de diferentes líneas presentes en espectro de rayos-X emitidos por muestra se puede identificar la composición atómica de la muestra (Jenkis, 1974).

Dentro de las ventajas del método se encuentra que: permite diferentes tamaños de muestras; el análisis es no destructivo; la interpretación de resultados es simple y facilita el análisis de multicomponentes complejos en pocos minutos (Willard, 1977). Sin embargo, tiene como desventajas la necesidad de patrones y limitada sensibilidad del método en la detección de los elementos ligeros (el número atómico mínimo es 6, que corresponde al carbono).

Existen tres tipos básicos de instrumentos de fluorescencia de rayos-X: los espectrómetros dispersivos de longitud de onda (WD-XRF), espectrómetros dispersivos de energías (ED-XRF) y los espectrómetros no dispersivos (TR-XRF). En el desarrollo de este trabajo, se utilizó el espectrómetro de fluorescencia de rayos X por dispersión de energía SHIMADZU EDX-800 (Figura 9), del Centro de Desarrollo Productivo de Joyería (CDP). Este equipo, de última tecnología, no contaminante y basado en una técnica no destructiva permite analizar productos terminados sin dejar rastro alguno sobre la superficie de la muestra, haciendo análisis cuantitativo y semicuantitativos de la composición elemental de las muestras con excelente precisión.

Figura 9. Espectrómetro Shidmazu EDX-800.



Fuente: <http://www.cdpjoyeria.com/>

Posee una cámara interna que permite visualizar con exactitud el punto donde se desea realizar la medición, aún en objetos pequeños o delgados. Los cuatro colimadores con los que dispone (1, 3, 5 y 10 mm) permiten reducir o ampliar el área de ensayo. Para mayor precisión en los resultados y de acuerdo con el tipo de muestra a analizar posibilita la modificación de las condiciones de medida a vacío, atmósfera de helio o aire. Como resultado del análisis se obtiene el espectro correspondiente a la composición de la muestra donde cada pico indica la presencia de un elemento y a la vez la cuantificación de los elementos en porcentaje en peso de la muestra. Además, tiene la capacidad de analizar elementos en el rango de Carbono (C6) hasta el Uranio (U92), posee 5 filtros de rayos X y está equipado con un software capaz de hacer un análisis cuantitativo de elementos y semicuantitativo de compuestos, además de medición de espesores y análisis químico de recubrimientos y películas delgadas. Determina óxidos, metales, y otras clases de muestras (cerámicos, polímeros, materiales ferrosos y no ferrosos, al igual que materiales orgánicos) sin usar patrones de referencia.

Análisis de minerales: como el equipo permite analizar tantos elementos puros como impurezas, es posible analizar muestras de mineral ya sea en forma de polvo o como roca, además de esto permite hacer análisis puntuales ya que se puede irradiar un área mínima de un milímetro, lo que permite determinar la distribución del elemento de interés.

2.2.8 Difracción de Rayos-X. La Difracción Rayos X (DRX) es un método de aplicación general en la identificación de materiales. Antes de 1912, se había deducido la estructura interna de los cristales a partir de propiedades tales como la exfoliación, las propiedades ópticas y la forma externa. Gracias al empleo de los rayos X fue posible medir la distancia entre planos sucesivos de un cristal y

determinar con exactitud la posición de los átomos permitiendo determinar las estructuras cristalinas.

Los rayos X se descubrieron accidentalmente por Wilhen Konrad Roentgen en 1895, mientras experimentaba con tubos de descarga cubiertos con papel negro para la producción de rayos catódicos. El haz de electrones en el tubo de descarga incidiendo en el vidrio del mismo, producía una radiación de pequeña intensidad que hacía fluorecer un mineral (Platino - Cianuro de Bario) situado en las proximidades del elemento. Dedujo que había descubierto un tipo de radiación penetrante a la que llamó rayos X, dado a que había muchas incógnitas alrededor de ella. Sin embargo, no pudo medir su longitud de onda. La solución a ese interrogante, llevó más adelante al descubrimiento de la Difracción de los rayos X por las sustancias cristalinas.

Solo hasta 1912 por sugerencia de Max Laue, estos rayos se usaron en el estudio de las sustancias cristalinas con el siguiente experimento: se hizo pasar un haz de rayos X por una lámina de exfoliación de esfarelita (ZnS) haciendo que el haz incidiera en una placa fotográfica. Al revelar la placa, mostró una serie de manchas distribuidas geométricamente alrededor de una mancha central grande producida por el haz de rayos X. De esta manera se comprobó por un lado, la distribución regular de las partículas atómicas en el cristal y por otro, que los rayos X tienen una longitud de onda del orden del espacio cristalino.

La difracción puede se puede definir de la siguiente manera: cuando un obstáculo se interponen el camino de la luz, dicho obstáculo se comporta como un emisor secundario que da lugar a ondas dirigidas en todas direcciones generando una especie "efecto cooperativo". Bragg demostró que los rayos X eran verdaderamente difractados por los cristales, generando un efecto cooperativo que era muy similar a una reflexión en los planos del cristal, pero la reflexión no ocurre

en un solo plano sino en una familia de planos paralelos y no ocurre siempre, sino sólo cuando las ondas producidas están en fase, es decir, si los diagramas de onda reflejados dejan a los diversos planos en fase, entonces se produce un reforzamiento del haz o interferencia constructiva.

En este estudio se utilizará esta técnica con el fin de identificar: nuevas fases; tamaños cristalinos y distorsión de celda.

- **Métodos de Difracción de rayos-X.** Entre los métodos más utilizados en la difracción de rayos-X se encuentran, el de muestras policristalinas o método de polvo (tamaño del cristal aproximadamente de $50\mu\text{m}$) y el de monocristal (tamaño del cristal de 0.3 mm); el método original de Laue para la difracción de rayos-X consistía en enviar al interior de un monocristal un haz de rayos-X formado por una banda ancha de longitudes de onda y registrar fotográficamente el modelo de difracción. La idea base de este enfoque era que un monocristal podía no estar adecuadamente orientado para actuar como una red de difracción con respecto a una sola longitud de onda, pero si se utiliza un intervalo de longitudes de onda se podía satisfacer la condición de Bragg, al menos para una de las longitudes, cualquiera que fuese su orientación. La modificación de Bragg consistió en simplificar el modelo de difracción utilizando un haz monocromático e introduciendo un medio para rotar el cristal a distintas orientaciones.

Peter Debye y Paul Scherrer, e independientemente, Abert Hull desarrollaron una técnica alternativa. Utilizaron radiación monocromática y una muestra pulverizada, en lugar de un monocristal. Puesto que el “polvo” está formado por una gran cantidad de monocristales dispuestos al azar, una proporción satisface la condición de Bragg, $\lambda = 2d \sin \theta$, incluso para una radiación monocromática. La

consecuencia es que los rayos difractados se sitúan en un cono de semiángulo 2θ (Atkins, 1986).

De acuerdo a lo mencionado anteriormente, la técnica del polvo presenta características muy interesantes para su utilización. En primer lugar, es él único procedimiento de difracción de rayos-X que permite abordar el estudio cristalográfico de las especies que no es posible obtener en forma de monocristales. El estado habitual de estas especies es el agregado o polvo cristalino, abundando en una amplísima gama de sustancias que van desde los metales y aleaciones, hasta la gran mayoría de minerales y de productos químicos de síntesis existentes. Por otro lado, la técnica de polvo también es útil para un análisis cualitativo de la muestra y para una determinación inicial de las dimensiones y simetría de la celda unidad, aunque no puede proporcionar la información detallada con respecto a la distribución de densidad electrónica que se puede obtener con el método de monocristal, con una sola longitud de onda de Bragg.

Dado que uno de los parámetros experimentales en que se basa la teoría del método es el de la desorientación relativa existente entre los numerosos cristalitos que componen la muestra, en los difractogramas quedarán reflejados, tanto cualitativa como cuantitativamente, los defectos debido a las orientaciones preferentes que puedan existir en los cristalitos. Posiblemente, el campo de aplicación más importante del método del polvo está en la identificación de fases cristalinas, tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo. En muchas ocasiones, la técnica es insustituible en esta aplicación, aportando valiosísimas informaciones en una variada gama de estudios tanto de investigación como de control industrial. Otra relevante característica de la técnica es la sencillez de su

utilización práctica, tanto en lo que se refiere a sus dispositivos experimentales como a los métodos de preparación de las muestras (Polonio, 1980).

El equipo utilizado en el presente trabajo, es un Difractómetro de Rayos-X con una geometría tipo Bragg-Brentano, en el que la muestra plana está centrada en el eje del círculo goniométrico, alrededor del cual se mueve el detector. A medida que la muestra rota, el ángulo θ entre el haz incidente y la muestra cambia. Dondequiera que se cumpla la condición de Bragg, los rayos-X son reflejados hacia el detector que está engranado al goniómetro de modo que cuando éste rota θ grados, el detector rota 2θ grados. Así el detector siempre está en la posición correcta para recibir los rayos-x reflejados por la muestra. Para coleccionar un patrón de difracción, el detector es colocado en un ángulo inicial sobre una escala graduada 2θ y movido por un motor a velocidad constante (Cullity, 1967).

- **Tratamiento de datos.** La técnica de difracción de rayos-X, exige que la muestra esté constituida por un número muy elevado de pequeños fragmentos o partículas cristalinas individuales, idealmente desorientadas al azar unas respecto de otras. Cada cristalito individual difracta los rayos cuando su orientación respecto al haz incidente es tal que se cumple la ley de Bragg.

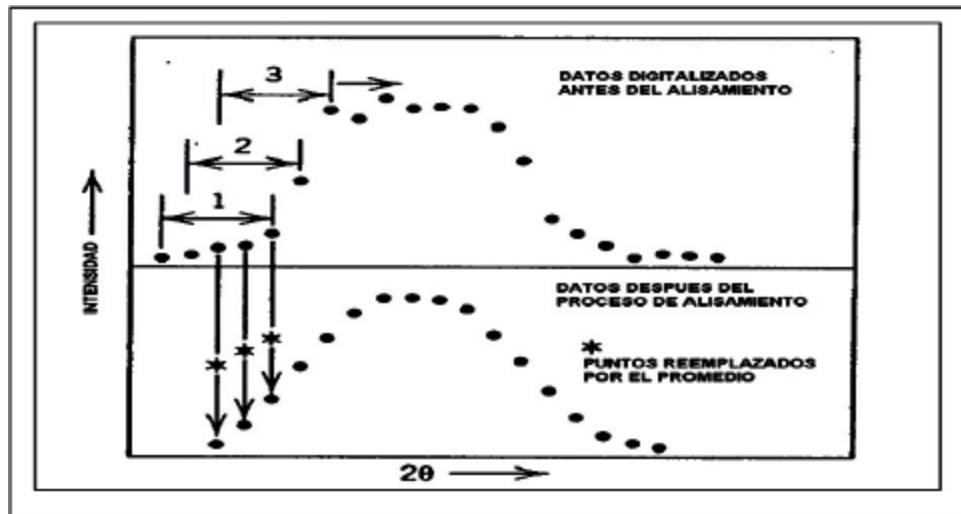
Cuando la muestra se mide ya sea en modo continuo o a pasos, se empiezan a recolectar una serie de datos que se plasman en una gráfica de intensidad versus 2θ , llamada patrón de difracción, donde nos permite visualizar el perfil de difracción de la muestra en estudio. El propósito del tratamiento de datos es extraer los datos útiles a partir del patrón experimental. Los pasos que se siguen en el procesamiento de datos son los siguientes: alisamiento de los datos o

smoothing; sustracción del ruido de fondo o background, eliminación de $k\alpha^2$ y localización de los picos.

Alisamiento de los datos: puesto que la producción de los rayos-X es un proceso al azar, cualquier dato tendrá asociado a él un error cuya magnitud depende del número de cuentas tomadas. Este proceso de conteo estadístico introduce fluctuaciones al azar en los datos sin refinar, las cuales se remueven parcialmente con el alisamiento de datos. La Figura 10 ilustra la idea fundamental del alisamiento de un número impar de datos adyacentes que son promediados y el dato central es reemplazado por el promedio. El dato de partida es posteriormente incrementado por uno y el proceso es repetido hasta que el patrón completo es alisado.

Sustracción del ruido de fondo: si el ruido de fondo en un patrón de difracción fuera razonablemente constante sobre todo el rango de 2θ , entonces no habría ninguna dificultad en sustraer un valor promedio del ruido de fondo para dar las intensidades netas de los picos. Como este ruido de fondo no es lineal en todo el patrón de difracción de rayos-X puede sin embargo, causar dificultades en la selección de pequeños picos y en consecuencia influir en la verdadera intensidad de estos.

Figura 10. Proceso estadístico del alisamiento de los datos.



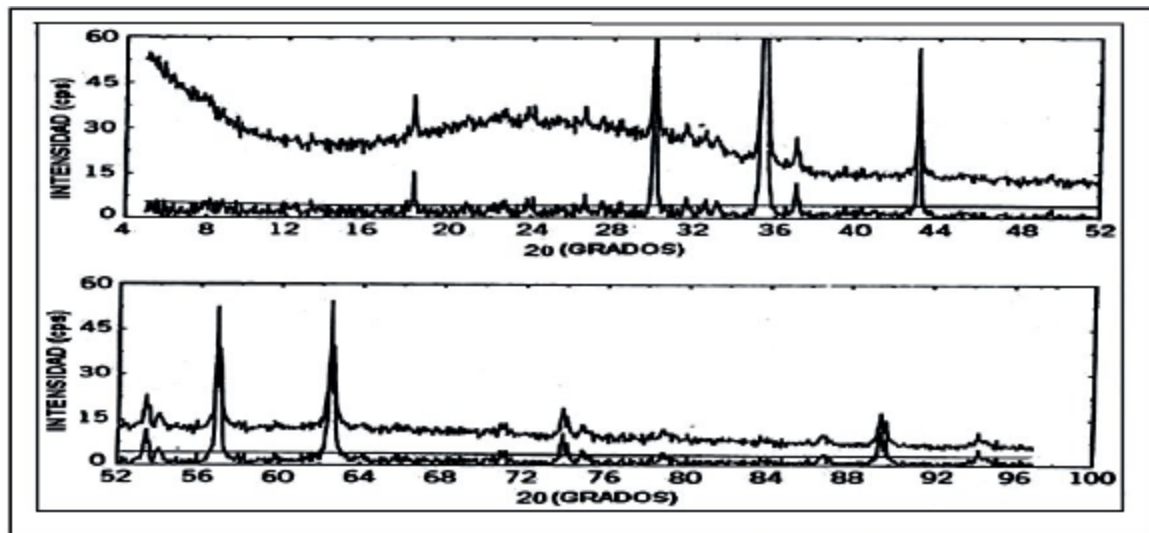
Fuente: Polonio, 1980

La variación en el ruido de fondo es principalmente debida a los siguientes factores:

- ✓ Dispersión generada por el portamuestra: este efecto se ve originado a bajos valores de 2θ , en donde se produce una región demasiado ancha.
- ✓ Fluorescencia de la muestra: controlable en cierta medida por la acción de un cristal monocromador sobre el rayo difractado.
- ✓ La presencia de cantidades significativas de material amorfo en el espécimen.
- ✓ Dispersión del material sustrato sobre el cual se monta la muestra (sucede principalmente en montaje de muestras de capas muy delgadas, por ejemplo, arcillas) pero controlable mediante el uso de portamuestras cero background.
- ✓ Dispersión del aire: el cual tiene el mayor efecto a bajos valores de 2θ .

La operación que se realiza para diferenciar los picos del ruido de fondo puede ser realizada en dos pasos. El primero es linealizar el patrón para remover la típica curvatura a bajos ángulos y los máximos de las bandas anchas resultantes de la dispersión de amorfos. El segundo paso es determinar el umbral de los datos estadísticamente significativos. En este procedimiento los puntos de máxima intensidad se escogen de cada segmento de 0.25° a 2° , como se muestra en la Figura 11.

Figura 11. Linealización de los datos sin refinar y determinación del umbral



Fuente: Jenkins, 1990.

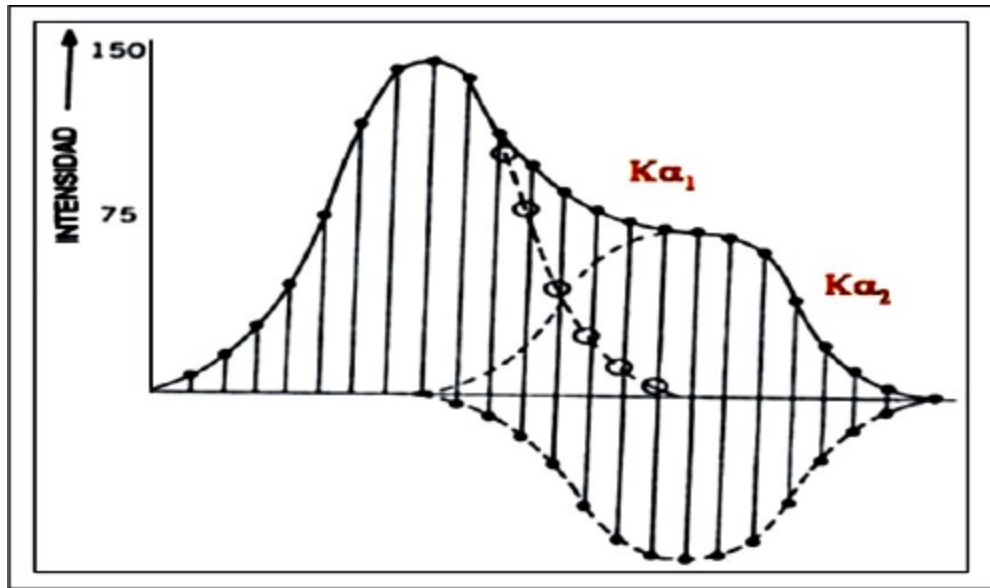
Eliminación de $K\alpha_2$: la mayoría de los trabajos de difracción en polvo se realizan utilizando el doblete $Cu K\alpha_1 K\alpha_2$. Ciertas distorsiones que presentan los picos pueden ocurrir debido a la separación parcial del doblete $Cu K\alpha_1, K\alpha_2$ sobre algunas partes del rango de 2θ en el patrón de difracción, esto como resultado de la dispersión angular del difractómetro la cual al aumenta cuando aumenta 2θ . Por eso, mientras a bajos valores de 2θ el doblete α no es resuelto, a altos valores de 2θ éste es completamente separado. En la mitad del rango angular las líneas son solamente resueltas en forma parcial conduciendo a alguna distorsión del patrón

de difracción y un aparente corrimiento en el máximo de cada pico; por ello se hace necesaria la eliminación de $K\alpha_2$.

Los métodos para eliminar $K\alpha_2$ son generalmente basados en la técnica de Rachinger (Jenkis, 1990), en el cual se calcula el promedio de intensidades para las radiaciones $K\alpha_2$ y $K\alpha_1$ por mínimos cuadrados sobre todo el perfil de difracción usando una deconvolución de las dos radiaciones con transformada de Fourier. Este promedio debe mantener una relación 2:1. Por tanto, la mitad de la intensidad medida a bajos ángulos de 2θ puede ser sustraída del valor de la intensidad a altos ángulos donde $K\alpha_2$ difracta (Figura 12). El pico negativo en la figura es determinado de esta manera y sustrayéndolo de los datos medidos originalmente, se obtiene un perfil $K\alpha_1$ puro.

Localización de los picos: existen tres métodos para la localización de los picos, uno de ellos es la localización manual, pero este procedimiento es de baja calidad debido a la imperfección del ojo humano. Un segundo método que es el más comúnmente utilizado hoy en día, se basa en el cálculo de la segunda derivada del pico. Un tercer procedimiento que ha ganado popularidad es ajustar los perfiles del patrón original utilizando todos los puntos del pico para determinar su localización. Debido a la complejidad de los algoritmos matemáticos utilizados en los dos últimos métodos es necesario el uso de una computadora (Jenkis, 1996).

Figura 12. Método de Rachinger para la eliminación de $K\alpha_2$.



Fuente: Jenkins, 1990.

- **Análisis cualitativo.** Los primeros en idear un procedimiento sencillo para la clasificación e identificación de las sustancias cristalinas mediante difractogramas de polvo fueron: Hanawalt; Rinn y Frevel, en 1936. En la actualidad los patrones de difracción se agrupan en una base de datos cristalográfica denominada PDF (Powder Diffraction File) del ICDD (Internacional Centre for Diffraction Data) conforme a los valores de d y sus respectivos valores de intensidad. Esta base contiene información sobre alrededor de 163.835 sustancias entre elementos, aleaciones, compuestos inorgánicos, orgánicos, minerales, etc. Además, en estas fichas cristalográficas se reportan las condiciones de medición, los parámetros de la celda unidad, sistema cristalino, figuras de mérito, constantes físicas y procedencia del material estudiado.

Este análisis puede realizarse en forma cualitativa, identificando a que sustancia o sustancias corresponden los diagramas de difracción o en forma cuantitativa, ya que las intensidades de las líneas de difracción de cada fase son proporcionales a la fracción en volumen de esa fase presente en la muestra. El análisis cualitativo por difracción de Rayos-X puede realizarse siguiendo una de las siguientes

metodologías: método de Hanawalt o método de Fink. En este caso se utilizará el método de Hanawalt por ser el más ampliamente difundido. La exactitud del análisis cualitativo por el método de Hanawalt radica en que utiliza un pequeño rango de ± 0.01 para el intervalo de los valores de d , reduciéndose así las posibilidades de error en el análisis. Este método utiliza las tres líneas más intensas para el análisis cualitativo permutándolas entre sí para minimizar el problema de las orientaciones preferidas que se puedan presentar en el análisis de la muestra (Jenkis, 1996; Polonio, 1981).

Actualmente existen programas informáticos que permiten realizar este proceso de manera automática; mediante comparación directa del perfil de difracción observado con los perfiles de los patrones de difracción obtenidos de la base de datos. En este estudio se utilizó el programa Search/Match de Crystallographica (Oxford Cryosystems) y además se contó con la base de datos PDF-2 del *Internacional Centre for Diffraction Data* (ICDD), la cual facilitó enormemente la identificación de fases cristalinas por el método de polvo.

- **Análisis cuantitativo.** Este análisis se refiere generalmente a la determinación de las cantidades de diferentes fases en muestras de multifases. También puede considerarse en términos de la determinación de características particulares de fases sencillas, tales como la estructura cristalina, tamaño y forma de los cristales y además, actualmente se puede determinar la proporción de amorfos presentes en el material de estudio. El objetivo es llegar a determinar las proporciones de las fases, con una precisión numérica confiable a partir de los datos experimentales. Sin embargo, los patrones estándar y los datos estructurales son usados como un punto de partida y la mayor parte del éxito de un análisis cuantitativo se debe a la buena escogencia del modelo del patrón de difracción.

Todos los análisis cuantitativos requieren de una precisa y exacta determinación del patrón de difracción de la muestra en términos de las posiciones e intensidades de los picos, ya que el éxito de ellos radica en una cuidadosa preparación de la muestra, una buena calidad de los datos, una completa información del material de trabajo y de las posibles fuentes de error en los experimentos. Lo anterior se debe a que los datos de difracción son generalmente dependientes de los errores sistemáticos del difractómetro y de su sistema de colección de datos.

Los métodos cuantitativos más efectivos, son aquellos que particularmente incluyen un modelamiento del patrón total, el cual es generado mediante la aplicación de un software analítico especializado. Versiones comerciales de este tipo de software son muy costosas en el mercado, pero afortunadamente existen varias versiones de software de bajo costo y de libre uso para realizar refinamiento de patrones y análisis cuantitativo.

Dentro de los métodos de análisis cuantitativos que utilizan la relación de intensidades, se encuentran: el método de difracción-absorción, método de adición estándar, método del estándar interno y método RIR, al igual que el método que emplea el patrón total conocido como el método de análisis cuantitativo de Rietveld (Rietveld, 1969). Este último método fue el utilizado en el desarrollo del presente trabajo de investigación, el cual está implementado en el programa Riqas versión 4.0 (MDI, 2003).

Se utilizó el método de Rietveld, porque con este método se pueden refinar simultáneamente varias fases en una misma muestra e igualmente obtener los respectivos factores de escala para cada una de ellas. A partir de los factores de escala refinados se obtienen las relaciones cuantitativas de cada una de las fases que componen la muestra (Hill, 1987). Se ha demostrado que por esta vía, se obtienen resultados cuantitativos más precisos, en comparación con otros métodos basados en difracción de rayos-X (De la Torre, 2001).

- **Preparación de la muestra.** El método de preparación de la muestra se escoge de acuerdo al tipo de información deseada, teniendo en cuenta que los tres tipos de información que suministra un perfil de difracción son: posiciones del máximo de difracción, intensidades del pico y distribución de la intensidad como una función del ángulo de difracción. La muestra se prepara, reduciéndola a un polvo fino, el cual se extiende uniformemente sobre la superficie de un portamuestra de zero background, utilizando un portamuestra de aluminio, el cual, luego de una suave presión manual es compactado.

El llenado lateral o técnica de McMurdie (McMurdie, 1986), es probablemente el mejor método de empaquetamiento o llenado desarrollado hasta hoy. La muestra se carga por uno de los lados (lado abierto) del portamuestra, tal como se observa en la Figura 13. A medida que la muestra se carga en el portamuestra se debe golpear contra una superficie sólida para que ésta se compacte y así los cristales quedan totalmente al azar evitando el problema de la orientación preferencial.

Figura 13. Montaje de la muestra por técnica de llenado lateral



2.2.9 Espectroscopia de Mössbauer. La Espectroscopia Mössbauer (EM), es una técnica que se utiliza en: química analítica; química general; metalurgia; física y química del estado sólido; ciencias de los materiales; biología y bioquímica; geología; geoquímica y relatividad, entre otros, para el estudio de las propiedades eléctricas, magnéticas y estructurales de los más diversos materiales, tales como: metales, aleaciones, suelos, minerales, así como sustancias orgánicas y procesos de corrosión.

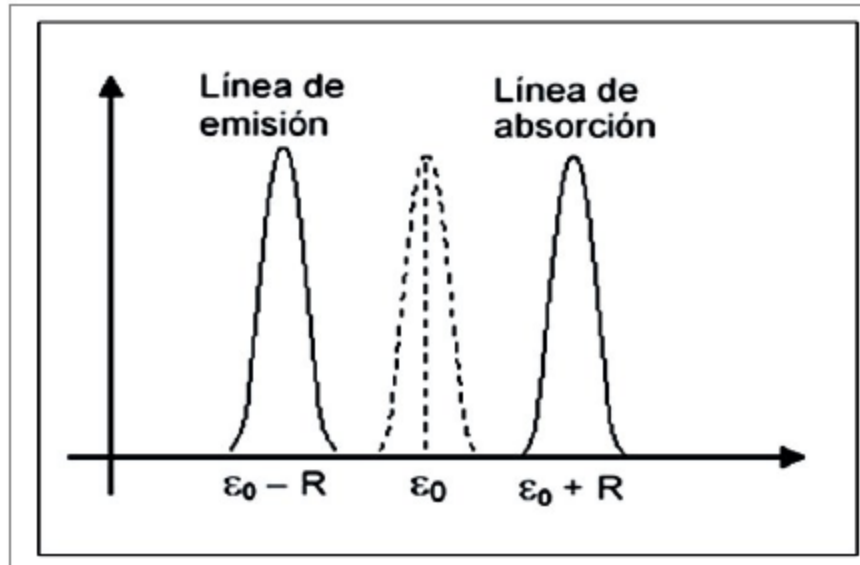
El efecto Mössbauer, es decir, la absorción y emisión resonantes, por núcleos atómicos, de rayos gamma (γ) libres de retroceso, fue descubierto por Rudolph Mössbauer en 1957 (Mössbauer, 1958). Este descubrimiento lo hizo merecedor al Premio Nóbel en Física en 1961. El efecto Mössbauer se explica bajo la consideración que los átomos del absorbente o emisor no están libres sino que forman parte de una red cristalina. Así, la pérdida de energía por retroceso y el posible intercambio de energía con la red están dominados por la dinámica del sólido cristalino. De manera que el momento de retroceso, en lugar de ser transferido a un solo núcleo, como en el caso de átomos libres, es transferido a

todo el cristal y el intercambio de energía con la red se da en múltiplos de cuantos de energía asociado a los fonones (vibraciones en el enrejado cristalino).

El estado vibracional de un sólido cristalino es descrito por la mecánica cuántica. El efecto Mössbauer es favorecido por el hecho de que la vida media asociada a la transición nuclear τ , es mucho mayor al período de vibración característico de los átomos del cristal. En este contexto existe la probabilidad que se dé la emisión o absorción resonante sin intercambio de energía con el movimiento vibracional del cristal, lo cual da lugar al efecto Mössbauer. La energía de retroceso impartida a todo el cristal resulta despreciable debido al gran número de átomos presentes en un cristalito. Un factor que mide esta posibilidad es el **factor f** . Este factor es la probabilidad de emisión o absorción g resonante sin la excitación fonónica del sólido; es decir, **f** es la medida de la probabilidad que ocurra el efecto Mössbauer en una transición dada (Petzolt, 1961).

Para observar el efecto Mössbauer no es suficiente con que el **factor f** sea significativo, sino que también es preciso que la energía de excitación, $(E_e - E_f)$, en el núcleo emisor, sea igual a la del núcleo absorbente. Si los entornos químicos del núcleo emisor y del absorbente son distintos, no puede haber resonancia ya que los niveles nucleares se ven perturbados por las interacciones eléctricas y/o magnéticas en que participan los núcleos. En la Figura 14 se muestra el corrimiento entre la línea de emisión y la de absorción, debido a la energía de retroceso R de los núcleos. Para compensar las perturbaciones de los niveles nucleares, en Espectroscopia Mössbauer se suele mover el núcleo emisor en la dirección de detección para que, por efecto Doppler, se produzca un exceso de energía de $2R$, necesario para los retrocesos de los núcleos de emisión y absorción (Fraunfelder, 1962).

Figura 14. Corrimiento de las líneas de absorción y emisión.



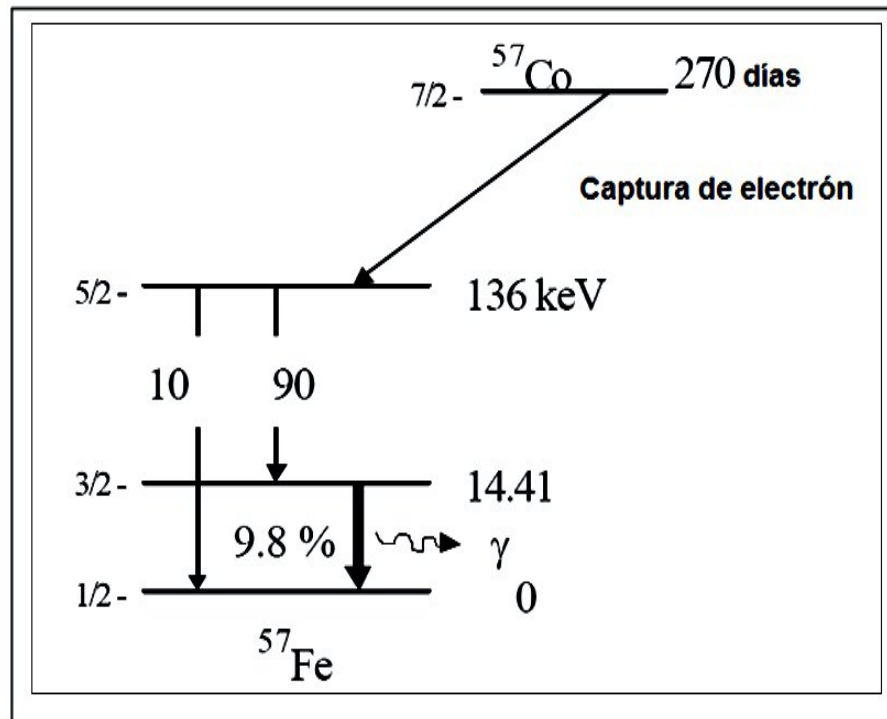
Fuente: Pérez, 1989.

Para la Espectroscopia Mössbauer del ^{57}Fe , la fuente de emisión contiene el isótopo radiactivo ^{57}Co (incorporado en una matriz metálica sólida como Rh, Pd, Cr, etc.), el cual decae en ^{57}Fe con un tiempo de desintegración de ~ 270 días al nivel excitado con $I = 7/2$. Como se puede observar en la Figura 15, sólo el 9.8 de la desintegración de ^{57}Co da lugar a la emisión de fotones γ con energía de 14.41 keV. Un fotón γ de 14.41 keV tiene una energía de retroceso de 2×10^{-3} eV.

- **Instrumentación en Espectroscopia Mössbauer.** Un sistema Mössbauer está conformado generalmente por un elemento *transductor de velocidad* y un *generador de onda* asociado, encargado de producir el efecto Doppler sobre los rayos γ Mössbauer manejando el movimiento de la fuente. También tiene un *medidor de velocidad*; el *absorbedor* que puede ser una muestra patrón o la muestra objeto de estudio; un *detector*, acompañado de un *preamplificador* y una *fuentes de alto voltaje*.

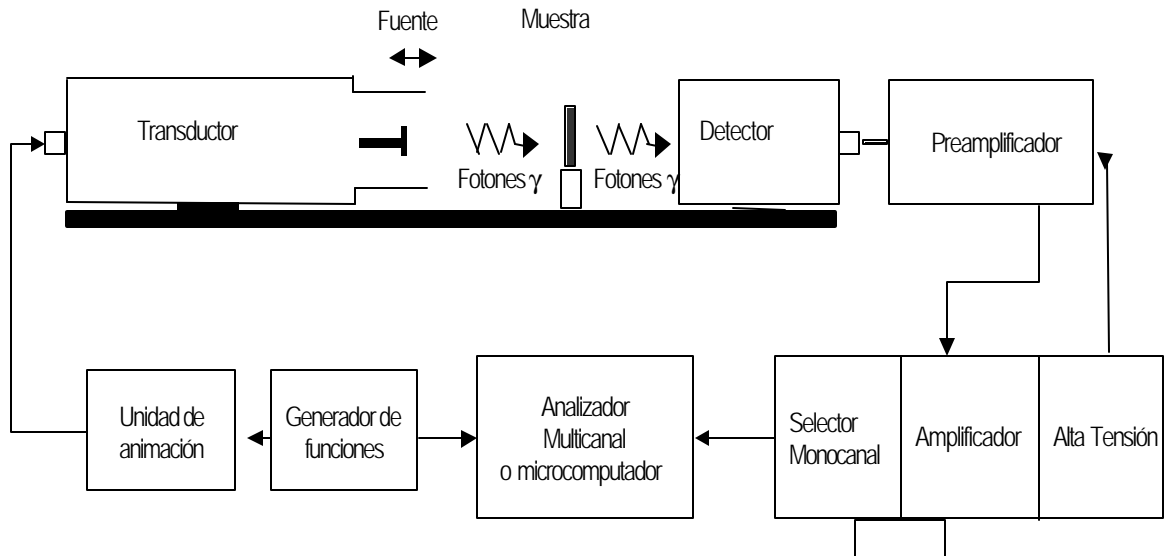
Entre los detectores están aquellos que han sido convenientemente utilizados en instrumentación nuclear, y se escogen dependiendo de la energía de la radiación a detectar: el tradicional proporcional de gas (entre 1 y 20 KeV, 12% de resolución típica para gammas); los detectores de centelleo (mayores 20 KeV, 20% de resolución) o los de estado sólido (excelente resolución (600 eV para 14,4 KeV). Con estos se puede implementar una geometría de transmisión dando origen a la denominada **Espectroscopia Mössbauer de Transmisión (EMT)**, en la cual las muestras pueden prepararse en forma de láminas o en polvo. El sistema completo se muestra en la Figura 16.

Figura 15. Esquema de desintegración del ^{57}Co .



Fuente: Cerón, 2001.

Figura 16. Diagrama de bloques de un espectrómetro Mössbauer



Fuente: May, 1971

Toma del espectro Mössbauer. El espectro Mössbauer es el registro de las interacciones que ocurren en una muestra como función de la velocidad e involucra la detección del producto de decaimiento del núcleo excitado en el absorbedor, tales como rayos γ , rayos X, electrones Auger y de conversión. En el modo de *transmisión* las interacciones pueden ser detectadas por la absorción del haz de rayos γ . Específicamente, se estudiarían los efectos de emisión y absorción de fotones gamma de 14.41 KeV.

Los fotones emitidos por la fuente después de ser transmitidos por el absorbedor son detectados y modulados en energía. La modulación en energía es efectuada por el transductor, el cual es guiado por la unidad de animación y el generador de funciones. Este transductor imprime a la fuente una variación continua de velocidades entre dos valores extremos (+ V_{max} y - V_{max}).

El sistema mecánico del transductor esta constituido por una bobina impulsora y otra secundaria, las cuales están fijadas a un eje y en presencia de campos magnéticos creados por imanes permanentes producen fuerzas oscilantes (restauradora e impulsora) para obtener un movimiento vibratorio controlado (de aceleración constante). La detección de los fotones transmitidos es generalmente efectuada por un contador proporcional, que utiliza como gas de llenado una mezcla Xe-CO₂. El detector es alimentado por alta tensión positiva entre 1.5 y 2 kV. A la salida del detector, los impulsos son amplificados, después analizados en amplitud con la ayuda de un selector monocanal donde la ventana esta centrada sobre los 14.41 keV en el caso del ⁵⁷Fe.

El selector es conectado a un analizador donde el número de canales es de 512. Cada canal corresponde a un valor discreto de la velocidad y acumula conteo de transmisión en una memoria. La variación de la velocidad en función del tiempo es sincronizada al analizador multicanal. Entonces, se obtiene el espectro como un gran número de ciclos de velocidad.

Interacciones hiperfinas. Los electrones de un mismo átomo y los cationes vecinos crean campos eléctricos y magnéticos. Esto hace que los núcleos se encuentren bajo la acción de estos dos campos. El núcleo Mössbauer, además de estar cargado positivamente y poseer un tamaño finito, tiene un momento magnético e interactúa con los campos eléctricos y magnéticos del entorno produciendo muy pequeñas alteraciones en los niveles de energía del sólido al que pertenecen. Estas interacciones en que participan los núcleos se denominan *interacciones hiperfinas*, las cuales pueden ser medidas por Espectroscopia Mössbauer debido a que los anchos naturales o de Heisenberg de los rayos γ (entre 10^{-6} y 10^{-13} eV) permiten resolver diferencias en energías de la misma magnitud. Las tres principales interacciones que se consideran son: el corrimiento

isomérico, desdoblamiento cuadrupolar y campo hiperfino. Para reportar estas medidas se toma como referencia el corrimiento isomérico del hierro metálico (α -Fe); es decir, referido al centro de simetría del espectro de Fe metálico a temperatura ambiente (Pound y Rebka en 1960).

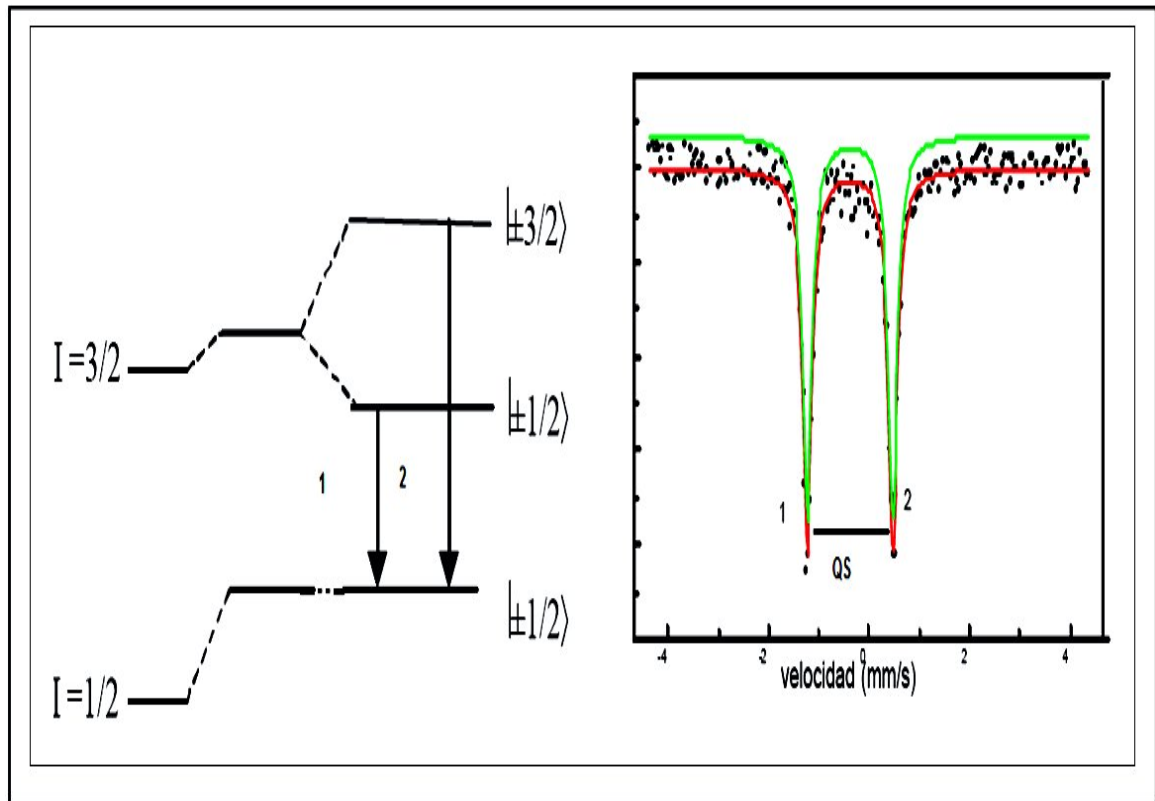
- **Desvío isomérico (IS):** es la interacción entre los orbitales electrónicos s en el átomo y la carga nuclear. Origina el desplazamiento del centro del espectro Mössbauer como un todo. Por lo tanto, proporciona la información acerca del **estado de oxidación** y de la **coordinación** del átomo estudiado.

- **Desdoblamiento cuadrupolar (QS):** es la interacción electrostática entre el gradiente de campo eléctrico y el momento cuadrupolar eléctrico nuclear. Para el caso del ^{57}Fe , el estado excitado ($l = 3/2$) se desdobra en dos subniveles, rompiéndose parcialmente la degeneración: uno para $m_z = \pm 3/2$ y el otro para $m_z = \pm 1/2$, mientras que en el estado fundamental ($l = 1/2$) no se rompe la degeneración y, por lo tanto, no sufre desdoblamiento alguno. En el caso del ^{57}Fe , como resultante de un absorbente policristalino con orientación aleatoria, el espectro es un doblete, denominado **doblete cuadrupolar**, como se ve en la Figura 17, con las dos líneas de igual intensidad. La separación entre estas dos líneas se denomina **desdoblamiento cuadrupolar** y proporciona información acerca de la **deformación de la red cristalina**.

- **Campo hiperfino (B_{hf}):** es la interacción magnética entre el momento magnético nuclear y el campo magnético externo al núcleo llamada interacción Zeeman nuclear. Este campo magnético puede ser producido por la red cristalina, vía interacciones de intercambio, o bien por un campo externo aplicado. Las reglas de selección en el caso de transiciones dipolares magnéticas ($\Delta m_z = 0, \pm 1$),

determinan el número de líneas observadas. Para el caso del ^{57}Fe , sólo pueden ocurrir seis transiciones dipolares magnéticas, como se muestra en la Figura 18. En la figura se muestra las seis líneas de absorción de un sexteto enumeradas de izquierda a derecha en forma ascendente para la transición Mössbauer del estado excitado $I = 3/2$ al estado fundamental $I = 1/2$.

Figura 17. Desdoblamiento de los niveles nucleares del ^{57}Fe debido a la interacción cuadrupolar.

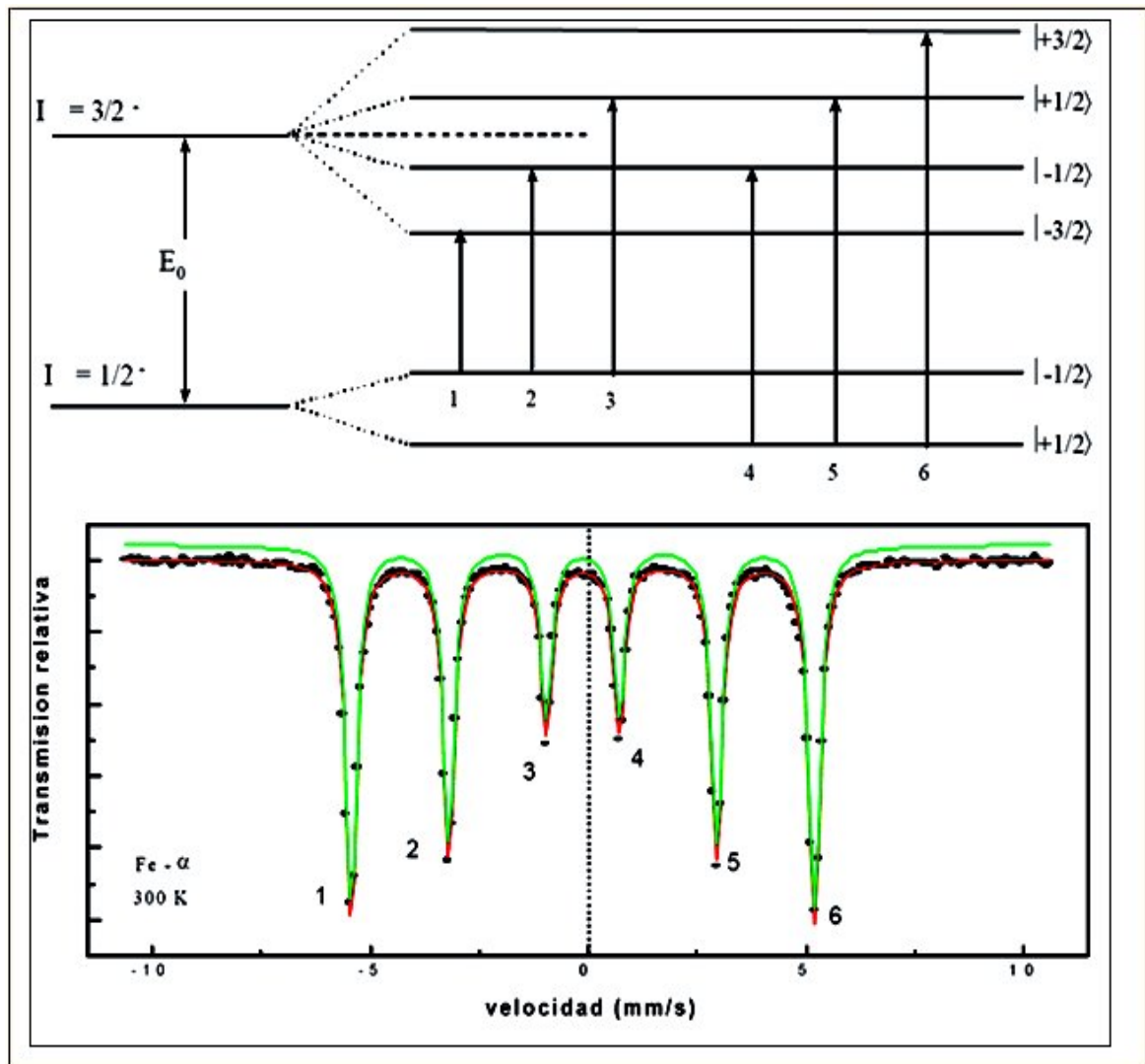


Fuente: Cerón, 2001.

- **Interacciones combinadas:** tanto la interacción eléctrica como la interacción magnética expresan una interacción direccional del núcleo con su entorno. Cuando ambas interacciones están presentes, el comportamiento

resultante puede ser mucho más complejo que las contribuciones individuales. Una de las soluciones aproximadas útiles par la transición $I = 1/2$ a $I = 3/2$ en ^{57}Fe , es cuando la interacción cuadrupolar es mucho más débil que el término magnético, y puede ser tratada como una perturbación de la interacción magnética.

Figura 18. Desdoblamiento magnético del α -Fe a temperatura ambiente en un espectro mössbauer.



Fuente: Cerón, 2001.

- **Estados de oxidación del hierro.** El estado de oxidación de un átomo en cierto compuesto, es el estado eléctrico del mismo con respecto al número de electrones que ha perdido o ha ganado, expresado como un número entero positivo o negativo, indicando la carga iónica del átomo. Entonces, un cambio en el estado de oxidación implica la ganancia o pérdida de un electrón de valencia, y esto se manifiesta en el corrimiento isomérico.

Para el hierro, los estados de oxidación más comunes son: Fe^{2+} y Fe^{3+} , con configuraciones electrónicas de $[\text{Ar}]3d^6$ y $[\text{Ar}]3d^5$ respectivamente. Debido a que la configuración electrónica del átomo neutro de Fe es $[\text{Ar}]3d^64s^2$, entonces, la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} involucra la pérdida de un electrón 3d y causa una reducción en la capa de los electrones s externos, provocando una variación de la densidad electrónica. En ese sentido, la oxidación del Fe se manifiesta en la disminución del corrimiento isomérico (IS). Así, el estado de oxidación del Fe^{3+} está asociado a un corrimiento isomérico menor que para el Fe^{2+} . Sin embargo, en cada estado de oxidación el corrimiento isomérico puede variar de compuesto a compuesto, debido a factores de carácter covalente.

Los rangos aproximados de los corrimientos isoméricos para los iones más comunes de hierro se encuentran en la Tabla 3. En la cual se muestra también el efecto de correlación de electrones diferentes. Por ejemplo, la configuración $3d^6$ del Fe^{2+} puede existir en las formas de espín alto ($S = 2$) o espín bajo ($S = 0$); éstas difieren principalmente en sus efectos de apantallamiento sobre los electrones s y, por lo tanto, muestran distintos corrimientos isoméricos.

Tabla 3. Rangos aproximados de los corrimientos isoméricos de los iones de hierro más comunes en mm/s

| Espín (mm/s) | Fe(0) Fe | Fe(II) Fe⁺² | Fe(III) Fe⁺³ | Fe(IV) Fe⁺³ | Fe(VI) Fe⁺⁶ |
|-------------------------|---------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Bajo | -0.2 a -0.1 | -0.2 a +0.5 | -0.1 a +0.5 | +0.1 a +0.2 | ----- |
| Alto | ----- | +0.6 a + 1.7 | +0.1 a +0.5 | -0.2 a +0.2 | -0.8 a -0.9 |

Fuente: Cerón, 2001.

- **Tratamiento de datos.** En espectroscopia Mössbauer es necesario determinar con precisión las posiciones, anchos y áreas de las líneas de absorción, ya que tales valores se utilizan para caracterizar cualitativa y cuantitativamente las posibles especies químicas presentes en la muestra a estudiar. Muchos inconvenientes complican el análisis de un espectro, tal como la presencia de diferentes especies químicas o diferentes sitios cristalinos, así como el empleo de absorbentes gruesos que provocan efectos de saturación. Por tanto se hace imprescindible analizar los espectros utilizando programas de cálculo.

Uno de los programas más utilizados es el programa MOSFIT (Ipus, 2005). Este programa inédito de Teillet y Varret consiste en usar un número discreto de dobletes cuadrupolares independientes de las líneas inédito de Teillet y de Varret) consiste al usar un número discreto de dobletes cuadrupolares de líneas Lorentzianas donde el ancho medio de línea G (mm/s), el desvío isomérico d (mm/s) y el desdoblamiento cuadrupolar **QS** (mm/s) son refinados usando un procedimiento apropiado para el mejor ajuste del espectro. En el interior de cada subespectro se pueden utilizar parámetros hiperfinos ajustables que pueden

ser comunes a muchos espectros. También, un parámetro puede ser fijado o dejarse libre para satisfacer una relación de asociación de muchos parámetros ajustables.

2.2.10 Absorción atómica. La aplicación analítica de la absorción atómica, tiene su fundamento en la fuerte absorción que presentan algunos átomos a longitudes de onda características, que coincide con las líneas del espectro de emisión del metal. El elemento de interés en la muestra debe estar en estado disociado, no excitado, no ionizado y en su estado de mínima energía. En estas condiciones, el elemento es capaz de absorber radiación electromagnética en líneas discretas, las mismas que emitiría si fuese excitado; en las condiciones de equilibrio termodinámico y con cierta temperatura de la llama, el número de átomos en los niveles excitados es prácticamente despreciable frente al número de los que se halla en el nivel fundamental, por tanto la emisión debida a los átomos en el nivel excitado, se debe a una pequeñísima fracción de los que se hallan en la llama y depende en gran parte de la temperatura de esta.

La relación entre la intensidad de la radiación electromagnética de una longitud de onda dada transmitida a través de un vapor atómico y la concentración de átomos capaces de absorber, esta dada por la ley de Beer:

$$A = a \cdot b \cdot c$$

Siendo a una constante de proporcionalidad llamada absortividad, b la longitud del camino a través de la solución y, c la concentración de la especie absorbente. La magnitud de a dependerá de las unidades empleadas para b y c .

Esta ley es de fundamental importancia cuando se consideran aspectos cuantitativos en los procesos de absorción atómica. De esta manera, la ley de Beer establece una relación lineal entre la concentración y la absorbancia que comúnmente es graficada como absorbancia contra concentración.

Las posibles interferencias que se pueden presentar en la espectrofotometría de absorción atómica se clasifican en tres tipos: químicas, de ionización y de matriz (Skoog, 1994).

Interferencias químicas: resultan generalmente de la disociación incompleta de los compuestos de los elementos por determinar, en este caso los resultados analíticos pueden depender de otros elementos y radicales presentes en la solución, la mayoría de estas interferencias se remueven utilizando una llama de mayor temperatura.

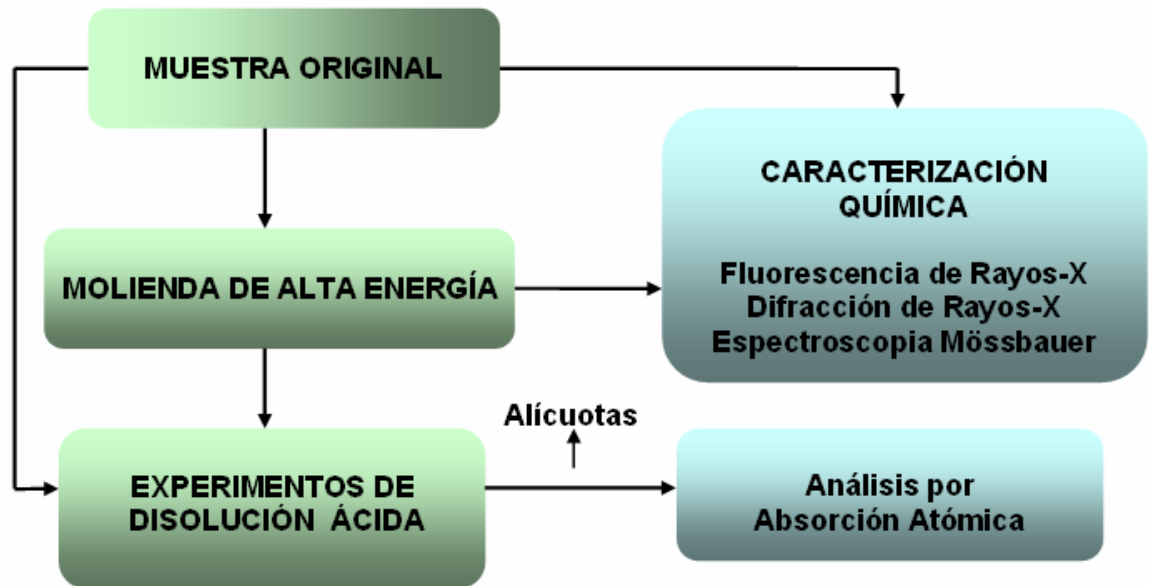
Interferencias de ionización: se producen cuando una gran parte de los átomos de la muestra se ionizan y absorben en una línea diferente de radiación que no pasa por el monocromador o que no es emitida por la lámpara.

Interferencias de matriz: son cambios en el resultado analítico producido por la naturaleza de la solución muestra. Una concentración dada de un elemento en un solvente orgánico, podría absorber de dos a cuatro veces más que en un solvente acuoso. Otro efecto de matriz, es el que presenta los sólidos disueltos en la solución. A medida que la solución se concentra, fluye más lentamente por el quemador y se disminuye la absorción.

3. PARTE EXPERIMENTAL

Las etapas generales que se consideraron para el desarrollo experimental de este trabajo de investigación se muestran en la Figura 19.

Figura 19. Esquema general de la metodología utilizada



3.1 MATERIA PRIMA

Se utilizó como materia prima, el mineral *ilmenita* presente en las arenas negras de playa procedentes del depósito de minerales pesados de Puerto Colombia (Atlántico). Esta muestra suministrada por INGEOMINAS ya había sido separada de la fracción magnética a diferentes intensidades de campo magnético con un

Separador Isodinámico de Frantz (SIF) de los concentrados obtenidos de la Mesa Wilfley. Esta fracción rica en *ilmenita* fue recuperada en el concentrado gravimétrico a 6000 Gauss (0,60 Teslas).

3.2 MOLIENDA DE ALTA ENERGÍA

La molienda de alta energía para la activación mecánica del mineral *ilmenita* fue realizada un molino Attritor del Grupo de Investigación en Corrosión (GIC) de la Escuela de Metalúrgica, el cual tiene un controlador de velocidad electrónico micromaster 420 marca Siemens (Figura 20). Las características principales del molino se muestran en la Tabla 4.

Se realizaron 3 ensayos de molienda por separados de 10, 20 y 40 horas, bajo una atmósfera de aire. En cada ensayo se mantuvo una relación constante de masa de polvo a masa de bolas de 1:10; utilizando 100 gramos de muestra y 1000 g de bolas. La frecuencia de la molienda fue de 403,4 rpm y el diámetro de las bolas fue de ¼ de pulgada. Las determinaciones de masa (en gramos) de las muestras y las bolas, se realizaron en una balanza electrónica PB3002 METTLER TOLEDO del Grupo de Investigación en Corrosión (GIC), la cual tiene una precisión de medición de 0,01 g.

Tabla 4. Características principales del molino Attritor

| Parámetro | Datos |
|--------------------------|---------------------------|
| Diámetro | 10 cm. |
| Capacidad del contenedor | 1500 cm ³ |
| Motor | 1 HP; 60 Hz; 3.6-1.75 A |
| Cuerpos molidores | bolas de acero al carbono |

Figura 20. Molino Attritor



3.3 EXPERIMENTOS DE DISOLUCIÓN CON ÁCIDO SULFÚRICO

La disolución de la muestra original y las molidas por 10, 20 y 40 h de *ilmenita*, se realizaron separadamente en un reactor de vidrio pirex de tres bocas (500 mL), fondo plano, con 400 mL de ácido sulfúrico al 50% p/p. En la abertura 1 se fijó un condensador, en la abertura 2 un agitador mecánico RE 16S₁ marca IKA, y la abertura 3 se usó para adicionar y retirar muestras de la mezcla de reacción (Figura 21). Las características del agitador se muestran en la Tabla 5.

Figura 21. Montaje para los experimentos de disolución con H_2SO_4 .

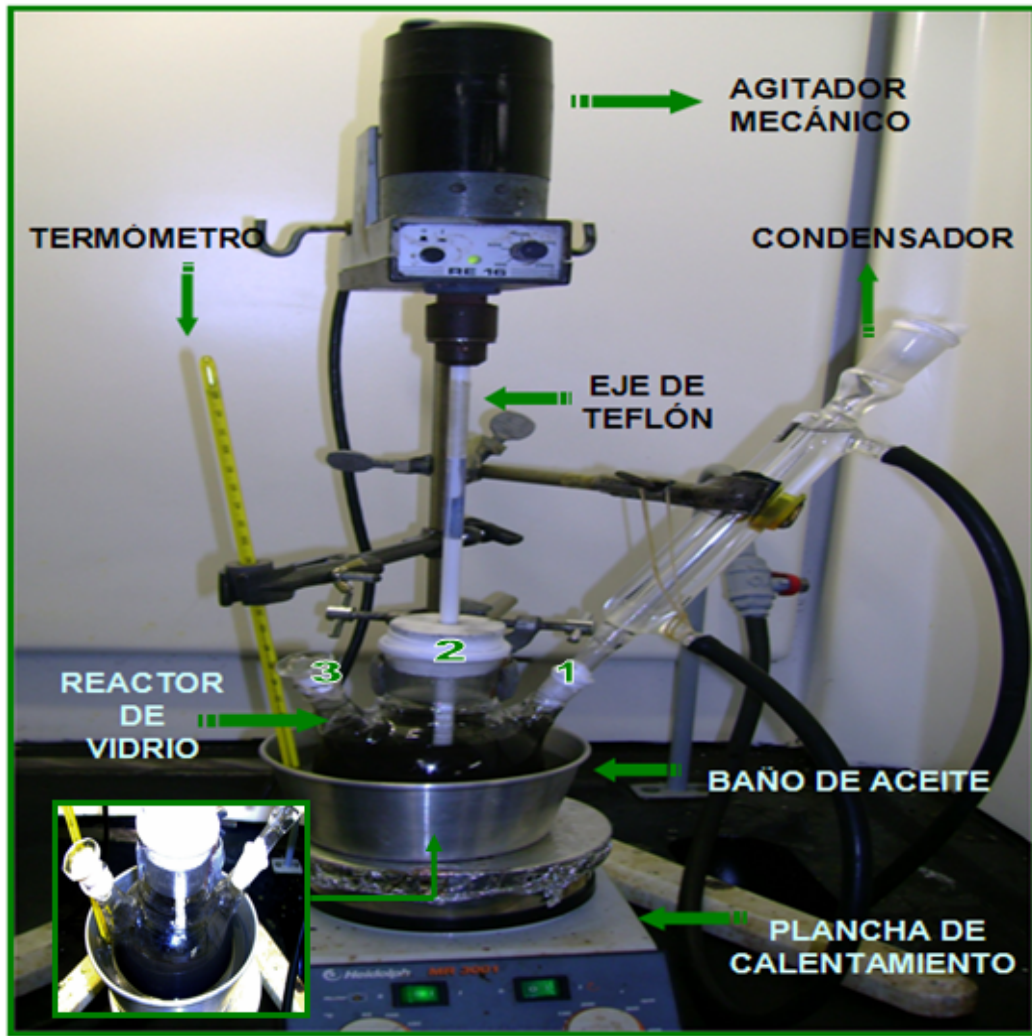


Tabla 5. Características principales del agitador mecánico

| Parámetro | Datos |
|------------|--------------|
| Voltaje | 110 V |
| Frecuencia | 50-60 Hz |
| Potencia | 25 W |
| Frecuencia | 100-2000 rpm |

En cada uno de los experimentos, se adicionó primero el ácido sulfúrico al reactor y se calentó en una plancha de calentamiento HEIDOLPH MR 3001, a una temperatura de 100 °C, utilizando un baño de aceite para controlar la temperatura. Una vez alcanzada esta temperatura, se adicionaron 4 g de la muestra al reactor y se dio inició al proceso de disolución por 120 minutos, con una agitación constante de 500 rpm. Durante el proceso de disolución se tomaron 5 alícuotas de la mezcla de reacción a los 15, 30, 60, 90 y 120 minutos, con la ayuda de una pipeta graduada de 10 mL. Para la disolución ácida de la muestra original, se tomaron alícuotas de 20 mL y para las muestras molidas, se tomaron alícuotas de 40 mL. Durante todo el proceso de disolución, la temperatura se mantuvo constante. Al completarse los 120 minutos de la disolución, los productos finales obtenidos de cada proceso fueron filtrados con un papel filtro franja azul y lavados con agua destilada (Figura 22). Las muestras residuales sólidas del mineral, obtenidas después de cada filtración, fueron secadas en un horno a 100 °C por un tiempo de 3 horas. Las determinaciones de masa (en gramos) de las muestras, se realizaron en una balanza de precisión KERN 440-33N del Laboratorio de Difracción de Rayos-X, de la Escuela de Química, la cual tiene una precisión de medición de 0,01 g

Figura 22. Filtración del producto final del proceso de disolución ácida.



3.3.1 Análisis por Absorción atómica. La cuantificación del contenido de hierro (Fe) y titanio (Ti) en las alícuotas tomadas durante el proceso de disolución con ácida a los 15, 30, 60, 90 y 120 minutos, se realizó en un espectrofotómetro de Absorción Atómica marca PERKIN-ELMER modelo 2380, del Laboratorio del Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente de la Universidad Industrial de Santander (Figura 23).

Figura 23. Espectrofotómetro de absorción atómica



Los parámetros que se tuvieron en cuenta para las mediciones se muestran en la Tabla 6 y 7. Estas mediciones se realizaron conforme a las condiciones estándar recomendadas por el manual del espectrofotómetro, es decir, longitudes de onda de 248.3 nm para Fe y 365.3 nm para Ti. Esta información permitió preparar las soluciones patrones de hierro y titanio. Posteriormente, se aseguró la alineación del haz de luz proveniente de la lámpara con la línea de salida del quemador y una vez alineado, se ajustó el corrector de fondo de deuterio.

Tabla 6. Parámetros de Absorción Atómica para el hierro

| Parámetro | Datos |
|-------------------------|----------------|
| Lámpara de cátodo hueco | Fe |
| Mezcla de gases | Acetileno-aire |
| Ancho de rendija | 0.2 nm |
| Longitud de onda | 248.3 nm |

Fuente: Perkin-Elmer, 1976.

Tabla 7. Parámetros para el titanio

| Parámetro | Datos |
|-------------------------|-------------------------|
| Lámpara de cátodo hueco | Ti |
| Mezcla de gases | Acetileno-óxido nitroso |
| Ancho de rendija | 0.2 nm |
| Longitud de onda | 365.3 nm |

Fuente: Perkin-Elmer, 1976.

- **Preparación de las soluciones patrones de hierro y titanio...** Se prepararon tres soluciones patrones de hierro de 1, 2 y 4 ppm por dilución sucesiva a partir una solución estándar MERCK de 1000 µg/mL y cuatro soluciones patrones de titanio de 10; 20, 40 y 100 ppm por dilución sucesiva a partir de una solución estándar J.T BAKER de 1000 µg/mL. Los volúmenes para llevar a cabo las diluciones, se tomaron con la ayuda de una pipeta Transfer. Posteriormente, se realizó la lectura de absorbancia de las soluciones patrón de hierro y de titanio, ajustando primero la línea base y pasando el blanco de calibración. Seguidamente, se realizaron las lecturas de absorbancia de las alícuotas tomadas para cada muestra. Por cada grupo de 5 muestras, se ajustó nuevamente la línea base, pasando el blanco de calibración.

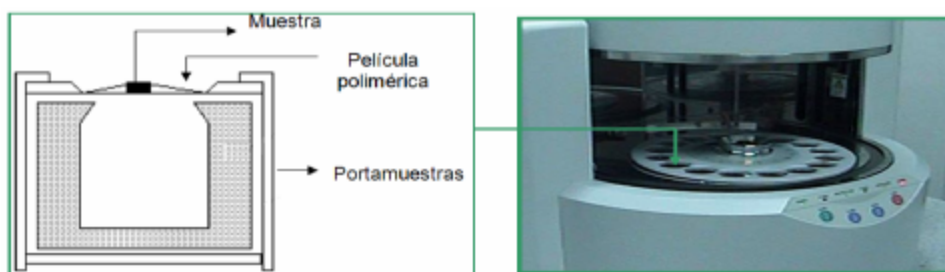
3.4 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

La muestra original y las molidas del mineral *ilmenita*, fueron caracterizadas químicamente mediante las técnicas de Fluorescencia de Rayos-X (FRX); Difracción de Rayos-X (DRX) y Espectroscopia Mössbauer de Transmisión (EMT). Las muestras residuales sólidas obtenidas al final del proceso de disolución ácida sólo fueron caracterizadas por FRX y por DRX.

3.4.1 Análisis por Fluorescencia de rayos-X (FRX)

Preparación de la muestra: las muestras fueron homogenizadas para analizar una porción representativa de cada una de ellas. Cada muestra fue depositada en un portamuestra desechable de polipropileno (Figura 24), provisto con una película polimérica de $C_8H_{10}O_8$. El análisis fue realizado por duplicado.

Figura 24. Portamuestra para el análisis por FRX



Fuente: <http://www.cdpjoyeria.com/>

Toma de datos: la toma de datos se realizó en un espectrofotómetro de Fluorescencia de Rayos X de Energía Dispersa Shimadzu EDX 800 HS (Figura 25), ubicado en el Centro de Desarrollo Productivo de Joyería (CDP). Las condiciones bajo las cuales trabajó el equipo se muestran en la Tabla 8.

Figura 25. Equipo de Fluorescencia de Rayos-X de Energía Dispersa



Tabla 8. Parámetros de medición del espectrofotómetro de Fluorescencia de Rayos X de Energía Dispersa

| Parámetro | Datos |
|--------------------|---|
| Detector | Estado sólido Si (Li) |
| Fuente de Rayos X | Tubo de Rodio |
| Colimador | 10 mm |
| Filtro | Ninguno |
| | <i>Canal Na - Sc</i> |
| Elementos livianos | Atmósfera Vacío < 30 Pa Voltaje del tubo 15 KV - 100 μ A Tiempo de medición 100 s |
| | <i>Canal Ti - U</i> |
| Elementos pesados | Atmósfera Vacío < 30 Pa Voltaje del tubo 50 KV - 100 μ A Tiempo de medición 100 s |

Fuente: <http://www.cdpjoyeria.com/>

La cuantificación de los elementos presentes en cada una de las muestras se realizó empleando el método de los Parámetros Fundamentales (FP) mediante el software DXP-700E Versión 1.00 Rel. 014.

3.4.2 Análisis por Difracción de rayos-X

Preparación de la muestra: Se realizaron dos tipos de preparación de muestra. Uno para análisis cualitativo y otro para análisis cuantitativo.

- **Análisis cualitativo:** se pesaron 2 g del mineral original y se pulverizó en un mortero ágata hasta obtener un tamaño de partícula de 38 μm (400 mesh). Para las muestras molidas y las residuales sólidas, no se realizó ningún tipo de maceración porque se quería garantizar que el seguimiento de los cambios estructurales que pudieran presentar las muestras, solo fueran debido el tratamiento de la molienda de alta energía. Las determinaciones de masa (en gramos) de las muestras, se realizaron en una balanza de precisión KERN 440-33N del Laboratorio de Difracción de Rayos-X de la Escuela de Química, la cual tiene una precisión de medición de 0,01 g.

La muestra del mineral original y las molidas, se montaron mediante la técnica de llenado lateral (McMurdie, 1982) en un portamuestra de aluminio (Figura 26). Para las muestras residuales sólidas, fue necesario hacer el montaje mediante la técnica de zero background, debido a que la cantidad de muestra con la que se contaba era menor de 0.8 g. Para este caso, se añadió en el portamuestra de zero background (Figura 27), una gota de parafina con una pipeta pasteur sobre la superficie de éste y se extendió con ayuda de un pedazo de papel parafinado hasta formar una película delgada y lisa. Luego, se tomó una pequeña cantidad de la muestra y se espolvoreó ligeramente sobre la superficie parafinada.

Posteriormente, se eliminó los sobrantes de la muestra que no se adhirieron a dicha superficie.

Figura 26. Portamuestras de llenado lateral.

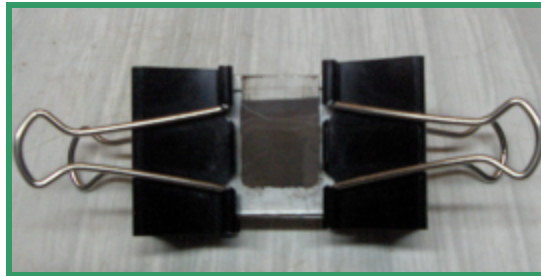
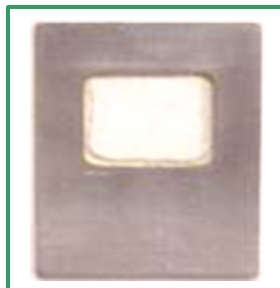


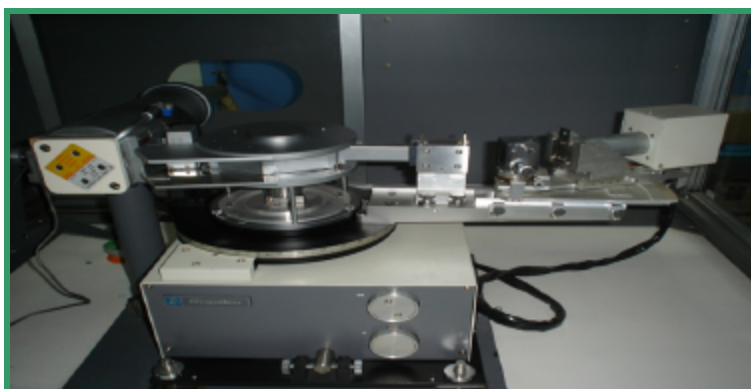
Figura 27. Portamuestras zero background.



Análisis cuantitativo: Este análisis sólo se realizó para la muestra original y las molidas del mineral. Para las muestras residuales, la cuantificación no fue posible, debido a que se disponía de poca cantidad de material. El procedimiento llevado a cabo para la cuantificación, consistió en tomar 0.8 g de la muestra utilizada en el análisis cualitativo y se mezcló con 0.2 g de corindón ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Aldrich Ref. 23474-5) antes de hacer el respectivo montaje por la técnica de llenado lateral.

Toma de datos: la toma de datos de difracción se realizó en un difractómetro marca RIGAKU modelo D/MAX IIIB (Figura 28). Este equipo se encuentra ubicado en el Laboratorio de Difracción de Rayos-X de la Escuela de Química. Las condiciones con las que trabajó el equipo para la medición de cada una de las muestras se muestran en la Tabla 9.

Figura 28. Difractómetro de Rayos-X



Tratamiento de datos: una vez tomados los datos de difracción de polvo, estos fueron sometidos a correcciones que implicaron: alisamiento del perfil, eliminación del ruido de fondo, eliminación de las líneas de difracción producidas por $K\alpha_2$ y determinación de las posiciones de los máximos de difracción, por medio del programa POWDER X (Dong, 1998).

Los análisis cualitativos se hicieron mediante comparaciones con los patrones de difracción reportados en la base de datos PDF-2 del *International Centre for Diffraction Data* (ICDD), incorporado en el programa SEARCH/MATCH. El análisis cuantitativo de las fases se realizó mediante refinamiento por el método de Rietveld del perfil observado, utilizando el Programa especializado RIQAS versión 4 (Rietveld Quantitative Análisis).

Tabla 9. Parámetros para la medición por Difracción de Rayos-X

| Parámetro | Datos |
|--------------------------|---|
| Radiación | CuK α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) |
| Voltaje | 40 KV |
| Amperaje | 20 mA |
| Rango de medición | 10 – 70° (2?) |
| Tiempo de muestro / paso | 10 segundos |
| Intervalo de muestreo | 0.02° (2?) |
| Monocromador | Grafito |
| | DS 1° |
| Rendijas | RS 0.3° |
| | SS 1 mm |

3.4.3 Análisis por Espectroscopia de Mössbauer de Transmisión.

Esta técnica se utilizó para la muestra original y las molidas con el fin de observar las propiedades magnéticas del mineral *ilmenita*.

Preparación de la muestra: Se pesó $0,080 \pm 0,002 \text{ g}$ de la muestra y se depositó en un portamuestras de plástico (Figura 29), luego de lograr una repartición homogénea de la muestra, se tapó el portamuestras. Las determinaciones de masa (gramos) de las muestras, se realizaron en una balanza de precisión PCE-LS 500, del Grupo de Metalurgia Física y Transiciones de Fase (GMTF) del Departamento de Física de la Universidad del Valle, la cual tiene una precisión de medición de $0,001 \text{ g}$

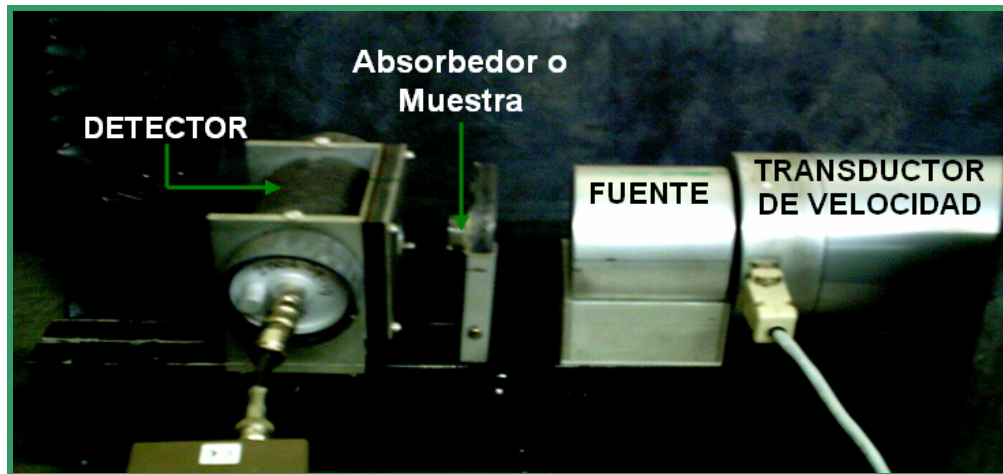
Figura 29. Portamuestras para medición en Mössbauer



Toma de datos: las medidas de Espectroscopia Mössbauer de Transmisión de la muestra de original y las molidas de *ilmenita*, fueron tomadas a temperatura ambiente en un Espectrómetro Mössbauer MS-1200 del Grupo de Metalurgia Física y Transiciones de Fase (Figura 30). Los espectros fueron tomados usando una fuente de cobalto (^{57}Co) en una matriz de rodio (Rh) y una muestra de calibración de $\alpha\text{-Fe}$. Posteriormente, estos espectros fueron ajustados utilizando el programa MOSFIT.

Tratamiento de datos: En el desarrollo de este trabajo se utilizó el programa MOSFIT. Este programa permitió realizar el ajuste de los espectros de absorción, es decir, hacer la comparación del espectro experimental y los espectros teóricos minimizando la diferencia de acuerdo con el método de mínimos cuadrados.

Figura 30. Espectrómetro Mössbauer



4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 MOLIENDA DE ALTA ENERGÍA

Los datos obtenidos en el proceso de molienda de alta energía se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. Datos obtenidos de la molienda de alta energía

| Molienda (horas) | Masa inicial del mineral ilmenita (g) | Masa final del mineral ilmenita (g) |
|------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|
| 0 | ----- | ----- |
| 10 | 100,00 ± 0,02 | 98,56 ± 0,02 |
| 20 | 100,00 ± 0,02 | 98,42 ± 0,02 |
| 40 | 100,00 ± 0,02 | 98,20 ± 0,02 |

Luego de este proceso de molienda mecánica, se tomaron imágenes a las muestras del mineral *ilmenita* en un microscopio digital HIROX KH-7700, ubicado en el laboratorio de Biomateriales de la Escuela de Metalúrgica, con el fin de observar los efectos de la activación mecánica. En parte derecha de la Figura 31 y 32 se muestran las observaciones utilizando un lente macro de 100 aumentos y uno de 700 aumentos.

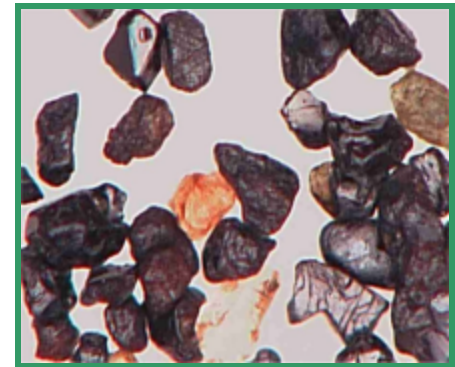
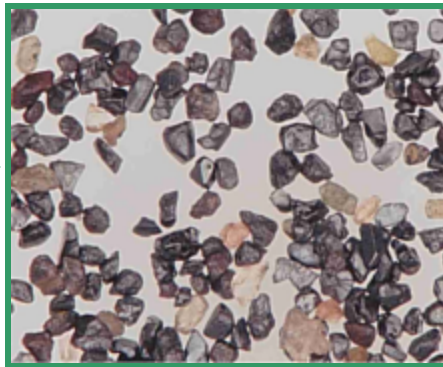
Figura 31. Observaciones en un microscopio digital de la muestra de *ilmenita* original y molida por 10 horas.

1

Muestra de *ilmenita* original

Vista a 100 aumentos

Vista a 700 aumentos



Muestra de *ilmenita* molida por 10 h

Vista a 100 aumentos

Vista a 700 aumentos

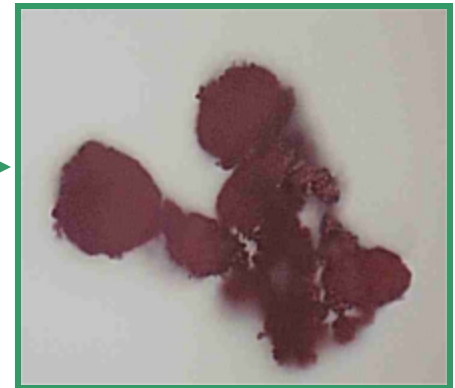
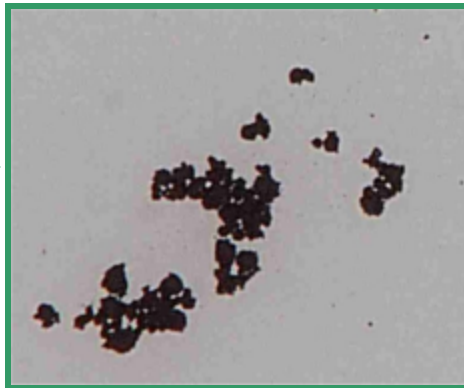
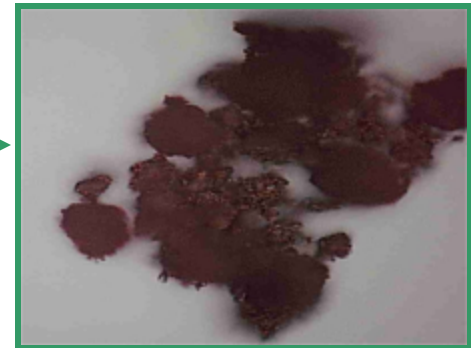


Figura 32. Observaciones en un microscopio digital de la muestra de ilmenita molidas por 20 y 40 horas.

Muestra de *ilmenita* molida por 20 h

Vista a 100 aumentos

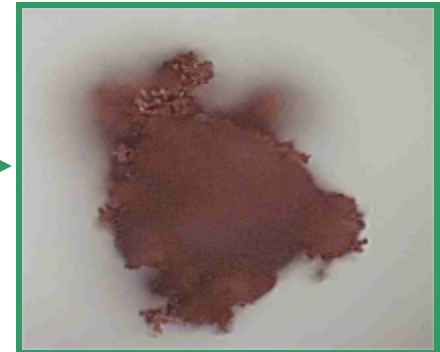
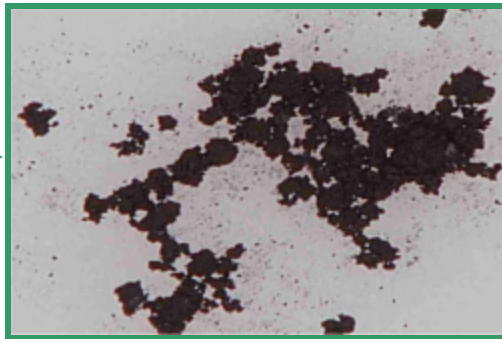
Vista a 700 aumentos



Muestra de *ilmenita* molida por 40 h

Vista a 100 aumentos

Vista a 700 aumentos



En las imágenes de la Figura 31 y 32, se pueden observar los eventos de fractura y soldadura de las partículas del mineral que se dan durante el proceso de la molienda mecánica. Para la muestra de *ilmenita* molida por 10 y 40 horas, las aglomeraciones en el polvo son bastante notables, considerándose entonces, que para estos dos tiempos de molienda se dieron los eventos de soldadura. Por el contrario, para la muestra de *ilmenita* molida por 20 horas se observa mayor disgregación de las partículas del polvo, considerándose entonces, que se dio el evento de fractura.

4.2 EXPERIMENTOS DE DISOLUCIÓN CON ÁCIDO SULFÚRICO

En la Tabla 11, se muestran los datos de las determinaciones de la pérdida de masa de la muestra la muestra original y las muestras molidas de la ilmenita, al final del proceso de disolución con ácido sulfúrico (H_2SO_4) al 50p/p.

Tabla 11. Pérdida de masa de las muestras minerales después del proceso de disolución ácida por 120 minutos

| Muestra | Masa inicial* (g) | Masa final** (g) | Pérdida de masa (g) |
|-----------------|------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|
| Original | 4,00 ± 0,02 | 2,92 ± 0,02 | 1,08 ± 0,02 |
| Molida 10 horas | 4,00 ± 0,02 | 0,77 ± 0,02 | 3,15 ± 0,02 |
| Molida 20 horas | 4,00 ± 0,02 | 0,82 ± 0,02 | 3,16 ± 0,02 |
| Molida 40 horas | 4,00 ± 0,02 | 0,85 ± 0,02 | 3,23 ± 0,02 |

*Muestras del mineral ilmenita

**Muestras residuales sólidas del mineral ilmenita

De acuerdo a los resultados de la Tabla 11, las pérdidas de peso obtenidas después de los procesos de disolución con ácido sulfúrico, no hay una pérdida

significativa de peso en la *ilmenita* cuando aún no se ha iniciado ningún proceso de molienda mecánica. Esto indica, que la disolución que ocurre en la muestra original es mínimo en comparación con las muestras molidas. El incremento significativo de pérdida de peso para las muestras molidas por 10, 20 y 40 horas, se asocia a la alta reactividad química del mineral como resultado de los defectos estructurales creados por la molienda de alta energía.

4.2.1 Análisis por Absorción atómica. Las alícuotas muestreadas durante el proceso de disolución con ácido sulfúrico (H₂SO₄) al 50p/p por 15, 30, 60, 90 y 120 minutos, fueron analizadas por espectrofotometría de absorción atómica, con el fin de evaluar el contenido de hierro y titanio en la solución a medida que avanzó el proceso de disolución de la muestra original y las muestras molidas del mineral *ilmenita*. En la Tabla 12 y 13 se muestran los datos de absorbancia que se obtuvieron para las soluciones patrón de hierro y titanio.

Tabla 12. Lecturas de absorbancia para la curva de calibración de hierro

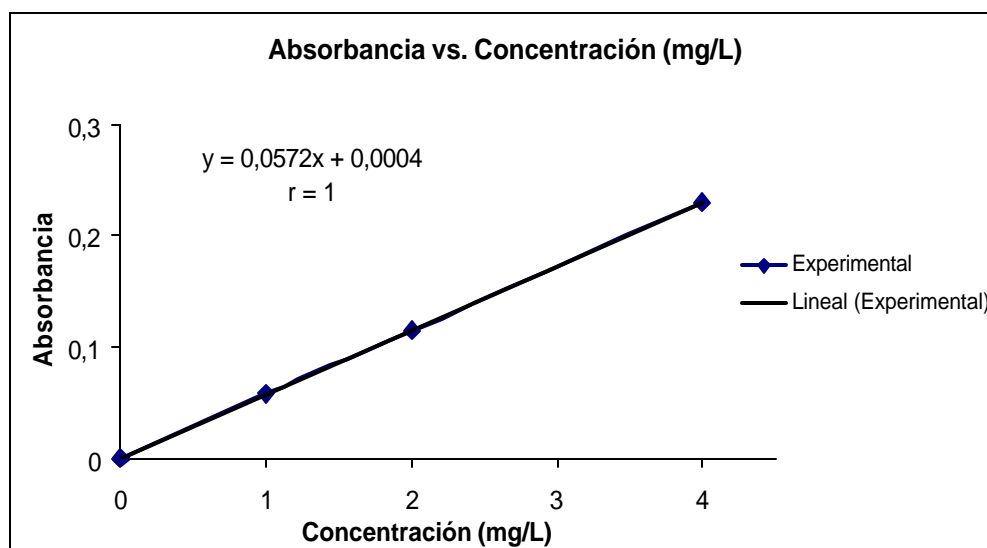
| Muestra | Concentración (mg/L) | Absorbancia |
|-------------------|---------------------------------|--------------------|
| Blanco | 0 | 0,000 |
| Solución patrón 1 | 1 | 0,058 |
| Solución patrón 2 | 2 | 0,115 |
| Solución patrón 3 | 4 | 0,229 |

Tabla 13. Lecturas de absorbancia para la curva de calibración de titanio.

| Muestra | Concentración (mg/L) | Absorbancia |
|-------------------|----------------------|-------------|
| Blanco | 0 | 0,000 |
| Solución patrón 1 | 10 | 0,010 |
| Solución patrón 2 | 20 | 0,020 |
| Solución patrón 3 | 40 | 0,037 |
| Solución patrón 4 | 100 | 0,097 |

A partir de los datos de concentración y absorbancia de la Tabla 12 se construyó la curva de calibración para el hierro que se muestra en la Figura 33.

Figura 33. Curva de calibración de Fe.



En la Tabla 14, se muestran los datos de absorbancia del análisis de hierro para cada una de las alícuotas muestreadas durante el proceso de disolución con H_2SO_4 al 50p/p.

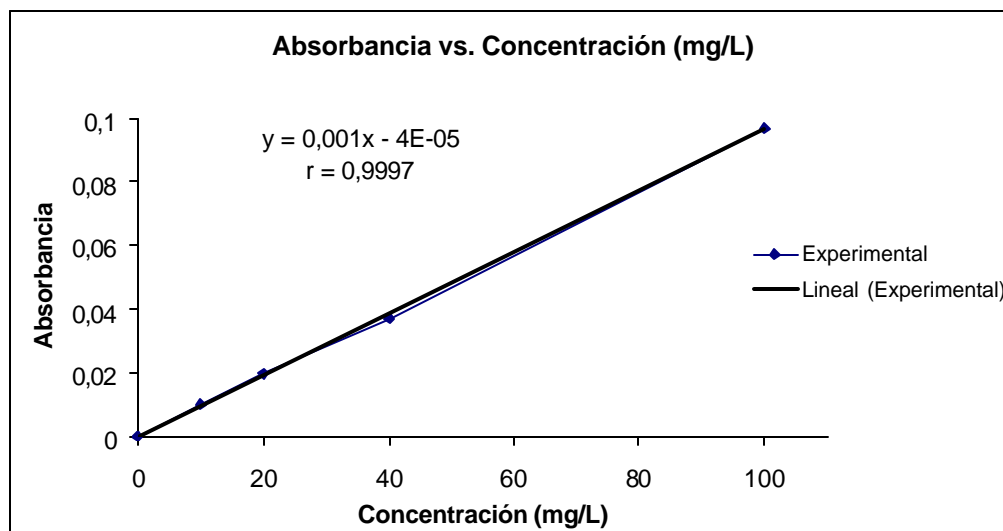
Tabla 14. Lecturas de absorbancia para el análisis de hierro

| Muestra* | Alícuota (mL) | Dilución alícuota (mL)/aforo | Absorbancia |
|-----------------|--------------------------|---|--------------------|
| Original-1 | 20 | 0,5/100 | 0,039 |
| Original-2 | 20 | 0,5/100 | 0,069 |
| Original-3 | 20 | 0,5/100 | 0,119 |
| Original-4 | 20 | 0,5/100 | 0,145 |
| Original-5 | 20 | 0,2/100 | 0,072 |
| Molida 10h-1 | 40 | 1/25 – 1/50 | 0,074 |
| Molida 10h-2 | 40 | 1/25 – 1/50 | 0,086 |
| Molida 10h-3 | 40 | 1/25 – 1/50 | 0,093 |
| Molida 10h-4 | 40 | 1/25 – 1/50 | 0,102 |
| Molida 10h-5 | 40 | 1/25 – 1/50 | 0,108 |
| Molida 20h-1 | 40 | 1/25 – 1/50 | 0,042 |
| Molida 20h-2 | 40 | 1/25 – 1/50 | 0,067 |
| Molida 20h-3 | 40 | 1/25 – 1/50 | 0,086 |
| Molida 20h-4 | 40 | 1/25 – 1/50 | 0,104 |
| Molida 20h-5 | 40 | 1/25 – 1/100 | 0,106 |
| Molida 40h-1 | 40 | 1/25 – 1/25 | 0,167 |
| Molida 40h-2 | 40 | 1/25 – 1/25 | 0,182 |
| Molida 40h-3 | 40 | 1/25 – 1/25 | 0,214 |
| Molida 40h-4 | 40 | 1/25 – 1/25 | 0,219 |
| Molida 40h-5 | 40 | 1/25 – 1/25 | 0,228 |

* Tiempo de muestreo: 1 = 15 minutos, 2 = 30 minutos; 3 = 60 minutos; 4 = 90 minutos y 5 = 120 minutos.

Con los datos de concentración y absorbancia de la Tabla 13 se construyó la curva de calibración para el titanio que se muestra en la Figura 34.

Figura 34. Curva de calibración de Ti



En la Tabla 15, se muestran los datos de absorbancia del análisis de titanio para cada una de las alícuotas muestreadas durante el proceso de disolución con ácido H_2SO_4 al 50p/p.

A partir de las curvas de calibración, se realizaron las determinaciones de la concentraciones en partes por millón (mg/L) de hierro y de titanio en la solución, durante el proceso de disolución ácida de la muestra original y las muestras molidas.

Tabla 15. Lecturas de absorbancia para el análisis de titanio

| Muestra* | Alícuota (mL) | Dilución alícuota (mL) /aforo | Absorbancia |
|--------------|---------------|-------------------------------|-------------|
| Original-1 | 20 | ----- | 0,005 |
| Original-2 | 20 | ----- | 0,006 |
| Original-3 | 20 | ----- | 0,011 |
| Original-4 | 20 | ----- | 0,018 |
| Original-5 | 20 | ----- | 0,027 |
| Molida 10h-1 | 40 | 5/25 | 0,062 |
| Molida 10h-2 | 40 | 5/25 | 0,076 |
| Molida 10h-3 | 40 | 5/25 | 0,096 |
| Molida 10h-4 | 40 | 5/25 | 0,106 |
| Molida 10h-5 | 40 | 5/25 | 0,116 |
| Molida 20h-1 | 40 | 5/25 | 0,050 |
| Molida 20h-2 | 40 | 5/25 | 0,068 |
| Molida 20h-3 | 40 | 5/25 | 0,078 |
| Molida 20h-4 | 40 | 5/25 | 0,091 |
| Molida 20h-5 | 40 | 5/25 | 0,099 |
| Molida 40h-1 | 40 | 5/25 | 0,077 |
| Molida 40h-2 | 40 | 5/25 | 0,104 |
| Molida 40h-3 | 40 | 5/25 | 0,118 |
| Molida 40h-4 | 40 | 5/25 | 0,125 |
| Molida 40h-5 | 40 | 5/25 | 0,133 |

* Tiempo de muestreo: 1 = 15 minutos, 2 = 30 minutos; 3 = 60 minutos; 4 = 90 minutos y 5 = 120 minutos.

El despeje que se hizo a cada una de las ecuaciones se muestra a continuación:

- Para el hierro: $(y) = 0,0572(x) + 0,0004$

Como (y) representa la absorbancia y (x) la concentración en mg/L, entonces:

$$A = 0,0572[C] + 0,0004$$

Despejando la concentración:

$$[C] = \frac{A - 0,0004}{0,0572}$$

- Para el titanio: $(y) = 0,001(x) - 4e^{-5}$

Como (y) representa la absorbancia y (x) la concentración en mg/L, entonces:

$$A = 0,001[C] - 4e^{-5}$$

Despejando la concentración:

$$[C] = \frac{A + 4e^{-5}}{0,001}$$

Los datos de las concentraciones de hierro (mg/L) que se obtuvieron, teniendo en cuenta el factor de dilución, para la muestra original sin moler y las muestras molidas, se muestran en las Tabla 16.

Tabla 16. Concentración de hierro en cada una de las alícuotas muestreadas

| Muestra* | Alícuota (mL) | Absorbancia | Concentración (mg/L) |
|-----------------|--------------------------|--------------------|---------------------------------|
| Original-1 | 20 | 0,039 | 135 |
| Original-2 | 20 | 0,069 | 240 |
| Original-3 | 20 | 0,119 | 415 |
| Original-4 | 20 | 0,145 | 506 |
| Original-5 | 20 | 0,072 | 626 |
| Molida 10h-1 | 40 | 0,074 | 1608 |
| Molida 10h-2 | 40 | 0,086 | 1871 |
| Molida 10h-3 | 40 | 0,093 | 2024 |
| Molida 10h-4 | 40 | 0,102 | 2220 |
| Molida 10h-5 | 40 | 0,108 | 2351 |
| Molida 20h-1 | 40 | 0,042 | 909 |
| Molida 20h-2 | 40 | 0,067 | 1455 |
| Molida 20h-3 | 40 | 0,086 | 1871 |
| Molida 20h-4 | 40 | 0,104 | 2264 |
| Molida 20h-5 | 40 | 0,106 | 2308 |
| Molida 40h-1 | 40 | 0,167 | 1820 |
| Molida 40h-2 | 40 | 0,182 | 1984 |
| Molida 40h-3 | 40 | 0,214 | 2334 |
| Molida 40h-4 | 40 | 0,219 | 2388 |
| Molida 40h-5 | 40 | 0,228 | 2487 |

* Tiempo de muestreo: 1 = 15 minutos, 2 = 30 minutos; 3 = 60 minutos; 4 = 90 minutos y 5 = 120 minutos.

Los datos de las concentraciones de titanio (mg/L) que se obtuvieron, teniendo en cuenta el factor de dilución, para cada una de las muestras, se muestran en las Tabla 17.

Tabla 17. Concentración de titanio en cada una de las alícuotas muestreadas

| Muestra* | Alícuota (mL) | Absorbancia | Concentración (mg/L) |
|-----------------|--------------------------|--------------------|---------------------------------|
| Original-1 | 20 | 0,005 | 5 |
| Original-2 | 20 | 0,006 | 6 |
| Original-3 | 20 | 0,011 | 11 |
| Original-4 | 20 | 0,018 | 18 |
| Original-5 | 20 | 0,027 | 27 |
| Molida 10h-1 | 40 | 0,062 | 310 |
| Molida 10h-2 | 40 | 0,076 | 380 |
| Molida 10h-3 | 40 | 0,096 | 480 |
| Molida 10h-4 | 40 | 0,106 | 530 |
| Molida 10h-5 | 40 | 0,116 | 580 |
| Molida 20h-1 | 40 | 0,050 | 250 |
| Molida 20h-2 | 40 | 0,068 | 340 |
| Molida 20h-3 | 40 | 0,078 | 390 |
| Molida 20h-4 | 40 | 0,091 | 455 |
| Molida 20h-5 | 40 | 0,099 | 495 |
| Molida 40h-1 | 40 | 0,077 | 385 |
| Molida 40h-2 | 40 | 0,104 | 520 |
| Molida 40h-3 | 40 | 0,118 | 590 |
| Molida 40h-4 | 40 | 0,125 | 625 |
| Molida 40h-5 | 40 | 0,133 | 665 |

* Tiempo de muestreo: 1 = 15 minutos, 2 = 30 minutos; 3 = 60 minutos; 4 = 90 minutos y 5 = 120 minutos.

Debido a que el hecho de tomar alícuotas durante el proceso de disolución ácida a los 15, 30, 60, 90 y 120 minutos, disminuye el volumen de la mezcla de reacción,

fue necesario hacer una corrección de masa y volumen. Para la corrección de los datos se utilizó la siguiente ecuación:

$$M_n = [M]_n V_n + V_a \sum_{i=1}^{n-1} [M]_i \quad (1)$$

Donde:

n = número de la alícuota tomada, en un tiempo *t*.

M_n = peso del metal al tiempo *t*, en mg.

[*M*]_{*n*} = concentración del metal en un tiempo *t*, en mg/L.

V_n = volumen de la solución cuando se tomó la muestra *n*, en L.

V_a = volumen de la alícuota, en L.

[*M*]_{*i*} = concentración del metal, en mg/L.

A partir de la ecuación (1) se hicieron las correcciones de masa y volumen, para poder determinar el contenido de hierro y titanio (en gramos) en la solución durante cada proceso de disolución con H₂SO₄ al 50p/p, que fueron llevados a cabo.

En la Tabla 18 se muestra la cantidad de hierro (en gramos), para la muestra original y las molidas del mineral ilmenita.

Tabla 18. Contenido de hierro en la solución durante el proceso de disolución ácida

| Muestra | Absorbancia | Concentración (mg/L) | Masa de Fe (g) |
|----------------|--------------------|---------------------------------|---------------------------|
| Original-1 | 0,039 | 135 | 0,054 |
| Original-2 | 0,069 | 240 | 0,094 |
| Original-3 | 0,119 | 415 | 0,16 |
| Original-4 | 0,145 | 506 | 0,19 |
| Original-5 | 0,072 | 626 | 0,23 |
| Molida 10h-1 | 0,074 | 1820 | 0,64 |
| Molida 10h-2 | 0,086 | 1984 | 0,74 |
| Molida 10h-3 | 0,093 | 2334 | 0,79 |
| Molida 10h-4 | 0,102 | 2388 | 0,84 |
| Molida 10h-5 | 0,108 | 2487 | 0,87 |
| Molida 20h-1 | 0,042 | 909 | 0,36 |
| Molida 20h-2 | 0,067 | 1455 | 0,56 |
| Molida 20h-3 | 0,086 | 1871 | 0,69 |
| Molida 20h-4 | 0,104 | 2264 | 0,80 |
| Molida 20h-5 | 0,106 | 2308 | 0,81 |
| Molida 40h-1 | 0,167 | 1608 | 0,73 |
| Molida 40h-2 | 0,182 | 1871 | 0,79 |
| Molida 40h-3 | 0,214 | 2024 | 0,90 |
| Molida 40h-4 | 0,219 | 2220 | 0,91 |
| Molida 40h-5 | 0,228 | 2351 | 0,94 |

* Tiempo de muestreo: 1 = 15 minutos, 2 = 30 minutos; 3 = 60 minutos; 4 = 90 minutos y 5 = 120 minutos.

En la Tabla 19 se muestra la cantidad de titanio (en gramos), para la muestra original y las molidas del mineral ilmenita.

Tabla 19. Contenido de titanio en la solución durante el proceso de disolución ácida

| Muestra | Absorbancia | Concentración (mg/L) | Masa de Ti (g) |
|----------------|--------------------|---------------------------------|---------------------------|
| Original-1 | 0,005 | 5 | $2,0 \cdot 10^{-3}$ |
| Original-2 | 0,006 | 6 | $2,4 \cdot 10^{-3}$ |
| Original-3 | 0,011 | 11 | $4,2 \cdot 10^{-3}$ |
| Original-4 | 0,018 | 18 | $6,6 \cdot 10^{-3}$ |
| Original-5 | 0,027 | 27 | $9,4 \cdot 10^{-3}$ |
| Molida 10h-1 | 0,062 | 310 | 0,12 |
| Molida 10h-2 | 0,076 | 380 | 0,15 |
| Molida 10h-3 | 0,096 | 480 | 0,18 |
| Molida 10h-4 | 0,106 | 530 | 0,20 |
| Molida 10h-5 | 0,116 | 580 | 0,21 |
| Molida 20h-1 | 0,050 | 250 | 0,10 |
| Molida 20h-2 | 0,068 | 340 | 0,13 |
| Molida 20h-3 | 0,078 | 390 | 0,15 |
| Molida 20h-4 | 0,091 | 455 | 0,17 |
| Molida 20h-5 | 0,099 | 495 | 0,18 |
| Molida 40h-1 | 0,077 | 385 | 0,15 |
| Molida 40h-2 | 0,104 | 520 | 0,20 |
| Molida 40h-3 | 0,118 | 590 | 0,23 |
| Molida 40h-4 | 0,125 | 625 | 0,23 |
| Molida 40h-5 | 0,133 | 665 | 0,24 |

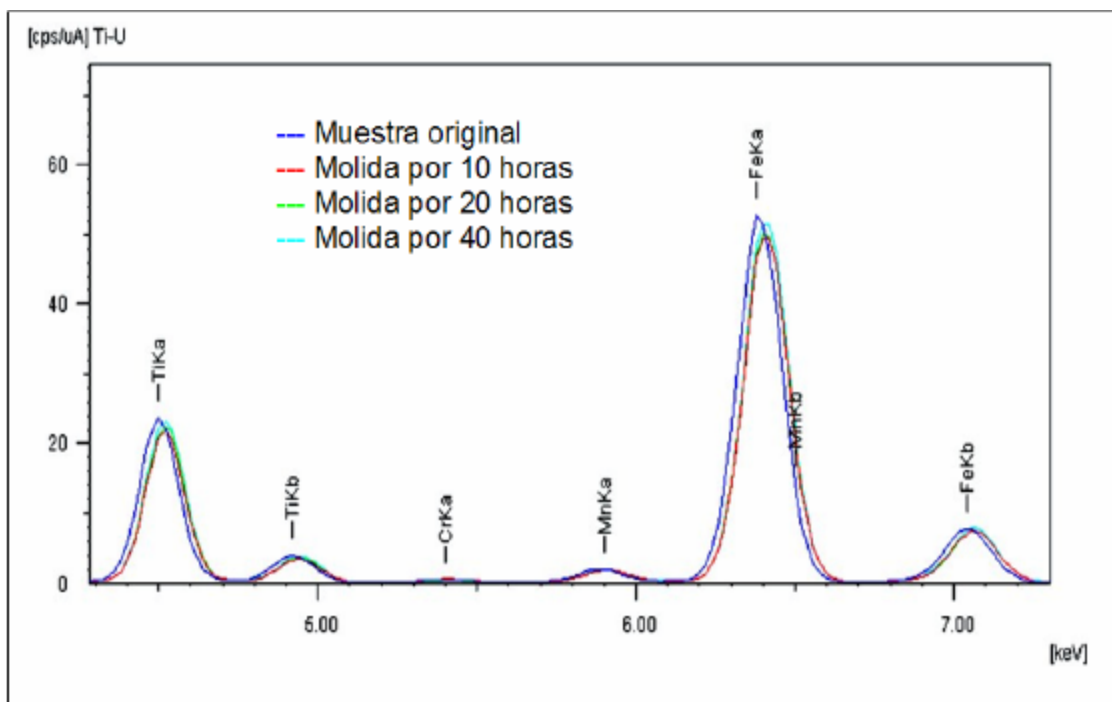
* Tiempo de muestreo: 1 = 15 minutos, 2 = 30 minutos; 3 = 60 minutos; 4 = 90 minutos y 5 = 120 minutos.

4.3 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

4.3.1 Análisis por Fluorescencia de rayos-X (FRX). Como resultado del análisis por FRX se obtuvieron los espectros correspondientes a la composición elemental de las muestras, donde cada pico indicó la presencia de los elementos presentes en cada una de las muestras del mineral *ilmenita*.

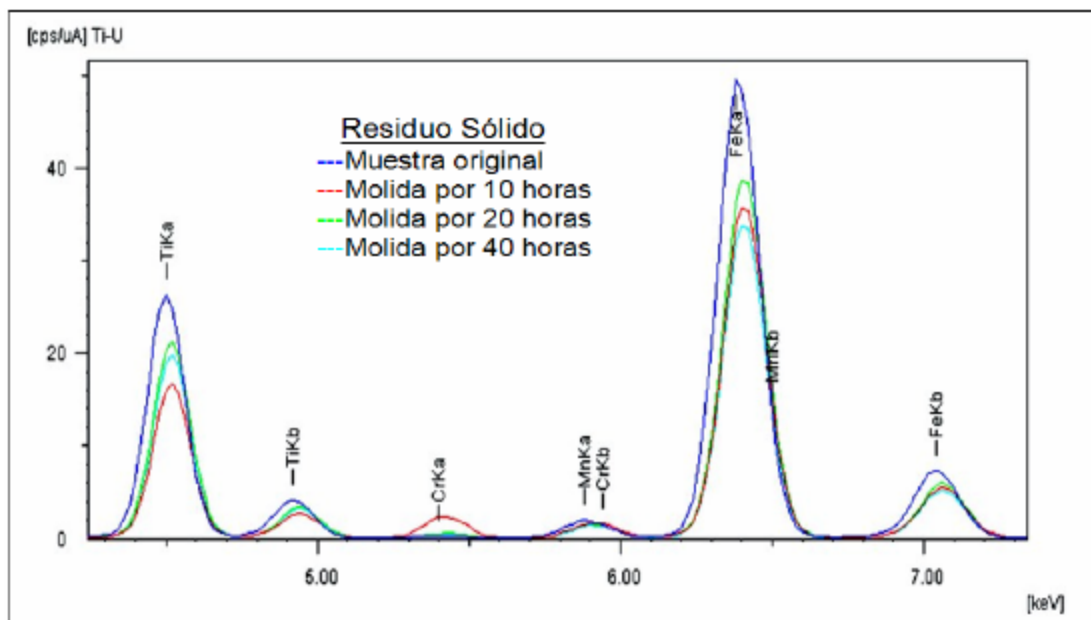
En la Figura 35, se muestra la región del espectro en donde se encuentran los picos del hierro y el titanio para la muestra original y las muestras molidas del mineral *ilmenita*.

Figura 35. Espectro de FRX para la muestra original y las molidas por 10, 20 y 40 horas de la *ilmenita*



En la Figura 36, se muestra la región del espectro en donde se encuentran los picos del hierro y del titanio para las muestras residuales sólidas del mineral, obtenidas al final de cada proceso de disolución con H_2SO_4 al 50p/p.

Figura 36. Espectro de FRX para las muestras residuales sólidas de *ilmenita* obtenidas después del proceso de disolución ácida.



Los datos de la concentración de los elementos que se obtuvieron en este análisis están dados en porcentaje en peso, expresados en forma de óxidos. El resultado de la cuantificación de los elementos de la muestra original y las molidas, están registrados en la Tabla 20. El resultado de la cuantificación para las muestras residuales sólidas, se muestran en la Tabla 21.

Tabla 20. Composición química de la muestra original y las molidas del mineral *ilmenita*.

| Muestras del mineral <i>ilmenita</i> | | | | |
|---|-----------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Concentración (%p/p) | Original | Molida 10 h | Molida 20 h | Molida 40 h |
| <i>Fe₂O₃</i> | 45,022 | 48,863 | 48,994 | 50,306 |
| <i>TiO₂</i> | 30,591 | 30,778 | 31,806 | 32,213 |
| <i>SiO₂</i> | 9,964 | 7,700 | 8,044 | 7,921 |
| <i>Na₂O</i> | 4,902 | 3,907 | 2,094 | 1,887 |
| <i>Al₂O₃</i> | 3,571 | 2,091 | 2,189 | 2,169 |
| <i>MnO</i> | 1,765 | 1,833 | 1,939 | 1,879 |
| <i>CaO</i> | 1,328 | 1,072 | 1,210 | 1,129 |
| <i>SO₃</i> | 1,055 | 1,251 | 1,024 | 1,265 |
| <i>MgO</i> | 0,706 | 1,544 | 1,302 | 0,573 |
| <i>Cr₂O₃</i> | 0,321 | 3,907 | 2,094 | 1,887 |
| <i>Zr₂O</i> | 0,306 | 0,149 | 0,130 | 0,156 |
| <i>P₂O₅</i> | 0,267 | 0,162 | 0,130 | 0,134 |
| <i>Y₂O₃</i> | 0,070 | 0,022 | 0,025 | 0,026 |
| <i>NbO</i> | 0,044 | 0,046 | 0,047 | 0,051 |
| <i>K₂O</i> | 0,043 | 0,032 | 0,041 | ----- |
| <i>ZnO</i> | 0,0041 | ----- | 0,028 | 0,029 |
| <i>SrO</i> | 0,003 | ----- | ----- | ----- |
| <i>NiO</i> | 0,003 | 0,064 | 0,008 | 0,005 |
| <i>CuO</i> | ----- | ----- | 0,022 | 0,031 |

Tabla 21. Composición química de las muestras residuales sólidas del mineral *ilmenita*

| Muestras residuales sólidas del mineral <i>ilmenita</i>* | | | | |
|---|------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Concentración (% p/p) | Original* | Molida 10 h* | Molida 20 h* | Molida 40 h* |
| <i>Fe₂O₃</i> | 44,221 | 28,225 | 31,815 | 27,124 |
| <i>TiO₂</i> | 34,733 | 23,205 | 28,858 | 27,969 |
| <i>SiO₂</i> | 10,473 | 34,103 | 31,226 | 36,879 |
| <i>Na₂O</i> | 2,420 | 2,083 | ----- | 0,821 |
| <i>Al₂O₃</i> | 2,437 | 2,210 | 2,295 | 2,195 |
| <i>MnO</i> | 1,839 | 1,117 | 1,386 | 1,149 |
| <i>CaO</i> | 0,875 | 0,778 | 0,779 | 0,642 |
| <i>SO₃</i> | 1,162 | 2,267 | 1,529 | 1,536 |
| <i>MgO</i> | 1,081 | 2,484 | 1,089 | ----- |
| <i>Cr₂O₃</i> | 0,195 | 2,083 | 0,467 | 0,821 |
| <i>Zr₂O</i> | 0,189 | 0,331 | 0,262 | 0,305 |
| <i>P₂O₅</i> | 0,211 | 0,246 | 0,099 | 0,730 |
| <i>Y₂O₃</i> | 0,035 | 0,018 | 0,026 | 0,022 |
| <i>NbO</i> | 0,049 | 0,024 | 0,041 | 0,033 |
| <i>K₂O</i> | 0,028 | 0,045 | 0,025 | 0,032 |
| <i>ZnO</i> | 0,041 | 0,016 | 0,031 | 0,030 |
| <i>SrO</i> | ----- | ----- | ----- | ----- |
| <i>NiO</i> | 0,001 | 0,399 | 0,034 | 0,030 |
| <i>CuO</i> | 0,017 | ----- | 0,036 | 0,030 |

*Muestras residuales sólidas obtenidas al final del proceso de disolución con H₂SO₄ al 50% p/p

Estos resultados muestran que los elementos más significativos y en mayor proporción son los del mineral *ilmenita*: Fe y Ti. En la Tabla 20, el análisis de FRX revela que el contenido de hierro total en la muestra del mineral incrementa desde un 31.49% hasta un 35.18% después de 40 horas de molienda. Este incremento se puede deber a contaminaciones durante el proceso de molienda por las paredes del contenedor del molino, por las bolas utilizadas, o por la atmósfera de molienda al aire.

Este análisis también revela en la Tabla 21, que las muestras sólidas residuales de la *ilmenita* contienen aún cantidades significativas de hierro y titanio, aunque en menor proporción en comparación con las muestras molidas de este mineral, confirmando que la mayor parte del hierro y del titanio fueron disueltos en los procesos de disolución ácida.

Estos datos de concentración de hierro y titanio en la muestra original y las muestras molidas, permitieron determinar la masa de hierro y titanio para los 4 gramos de muestra utilizados en los procesos de disolución ácida. A partir de esos resultados se pudo determinar los porcentajes de disolución de hierro y titanio, para los 15, 30, 60, 90 y 120 minutos. Para esto fue necesario hacer las siguientes consideraciones:

Para cada ensayo de disolución se utilizaron 4 g de muestra, entonces:

Para el hierro:
$$(Fe_{total})_{muestra} = 4g * \%Fe \quad (2)$$

Para el titanio:
$$(Ti_{total})_{muestra} = 4g * \%Ti \quad (3)$$

En la Tabla 22, se muestra la masa de hierro y de titanio en cada uno de los 4 g de muestra utilizados para el proceso disolución ácida, considerando los porcentajes de Fe_2O_3 y TiO_2 en 100 gramos de *ilmenita*.

Tabla 22. Masa de hierro y titanio en 4 gramos de *ilmenita*.

| Muestra | Fe (g) | Ti (g) |
|-----------------|---------------|---------------|
| Original | 1,260 | 0,743 |
| Molida 10 horas | 1,367 | 0,747 |
| Molida 20 horas | 1,371 | 0,772 |
| Molida 40 horas | 1,407 | 0.782 |

De manera, que los porcentajes de disolución de Fe y Ti en cada una de las disoluciones ácidas para los tiempos de muestreo de 15, 30, 60, 90 y 120 minutos, estuvieron dados por:

$$\% Fe_{disuelto} = \frac{Fe_{disuelto}}{(Fe_T)_{muestra}} * 100 \quad (4)$$

$$\% Ti_{disuelto} = \frac{Ti_{disuelto}}{(Ti_T)_{muestra}} * 100 \quad (5)$$

En la Tabla 23 y 24 se presenta los resultados de los porcentajes de disolución de hierro y titanio obtenidos, usando las ecuaciones (4) y (5), para la muestra original y las muestras molidas del mineral *ilmenita*.

Tabla 23. Porcentaje de disolución de hierro para la muestra original y las molidas del mineral *ilmenita*

| Tiempo de disolución (minutos) | % Disolución de Fe | | | |
|--------------------------------|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | Mineral sin molienda | Mineral molido 10 h | Mineral molido 20 h | Mineral molido 40 h |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 15 | 4.29 | 45.4 | 26.3 | 53.3 |
| 30 | 7.46 | 52.5 | 40.9 | 57.7 |
| 60 | 12.7 | 56.0 | 50.4 | 65.7 |
| 90 | 15.1 | 59.6 | 58.4 | 66.4 |
| 120 | 18.3 | 61.7 | 59.1 | 68.6 |

Tabla 24. Porcentaje de disolución de titanio para la muestra original y las molidas del mineral *ilmenita*

| Tiempo de disolución (minutos) | % Disolución de Ti | | | |
|--------------------------------|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | Mineral sin molienda | Mineral molido 10 h | Mineral molido 20 h | Mineral molido 40 h |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 15 | 0.27 | 16.0 | 13.0 | 19.2 |
| 30 | 0.32 | 20.0 | 16.9 | 25.6 |
| 60 | 0.57 | 24.0 | 19.5 | 29.5 |
| 90 | 0.89 | 26.7 | 22.1 | 29.5 |
| 120 | 1.27 | 28.0 | 23.4 | 30.8 |

La Figura 37 y 38 presentan las curvas de disolución de hierro y titanio con respecto al tiempo de disolución con H₂SO₄ al 50% p/p.

Figura 37. Variación de la disolución de hierro con respecto al tiempo de disolución a una temperatura de 100°C.

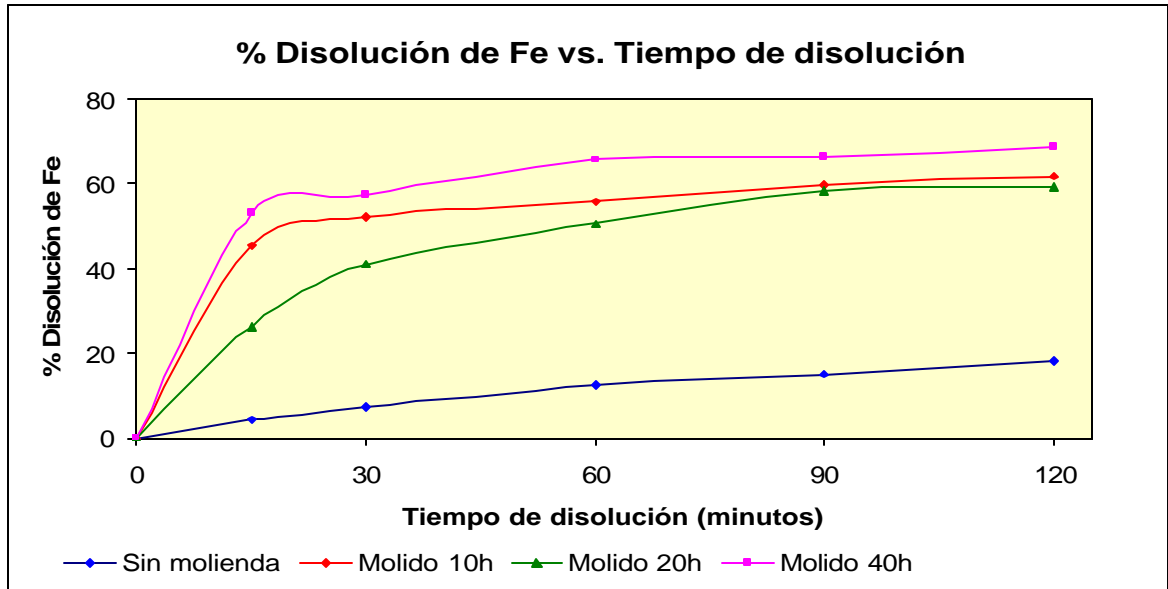
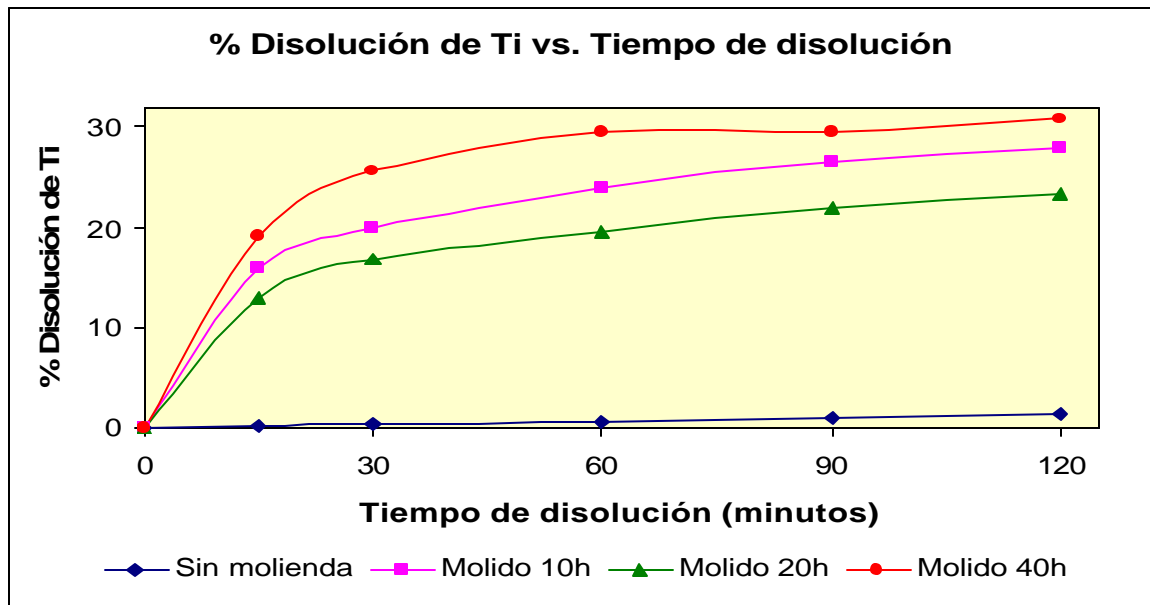


Figura 38. Variación de la disolución de titanio con respecto al tiempo de disolución a una temperatura de 100°C.



En la Figura 38, se observa que la disolución del titanio de sólo 1.27% en 120 minutos para el mineral original en comparación con el porcentaje de la disolución de 28.0%, 23.4% y 30.8% de las muestras del mineral molidas por 10, 20 y 40 horas respectivamente. Esto demuestra claramente que la disolución ácida del mineral *ilmenita* se ve favorecida por la activación mecánica. En la Figura 37, se observa que la disolución del hierro para el mineral original es sólo de 18.3 %. Sin embargo, en las muestras del mineral molidas por 10, 20 y 40 horas se da un incremento en la disolución hasta un 68.6%. Sin embargo, se observa que la disolución del hierro es mayor que la del titanio.

4.3.2 Análisis por Difracción de rayos.

En la Figura 39 se presentan los resultados del análisis cualitativo de la muestra mineral *ilmenita* sin ningún tipo de molienda mecánica mediante una comparación con los patrones de difracción reportados en la base de datos PDF-2 del *International centre for Diffraction Data* (ICDD). Este análisis confirmó que los picos más intensos corresponden a tres tipos de *ilmenita* cristalográfica y químicamente distintas. Además se evidencia la presencia del rutilo, cuarzo y otros óxidos de hierro y titanio, al igual que material amorfo. Esto indica entonces, que las fases de *ilmenita* son el componente mayoritario en la muestra, en donde el tamaño del pico está reflejando la cantidad de especie cristalina presente.

En la Tabla 25 se reportan los datos de los picos correspondientes a los diferentes minerales presentes. Las fases de *ilmenita* están organizadas en orden descendente de reflexiones de manera que la *ilmenita* con tarjeta 89-2811 es la más importante que las *ilmenitas* con tarjeta 75-1212 y 70-8178 respectivamente. La *ilmenita* con tarjeta 70-8178 se trata de una solución sólida *ilmenita-hematita*. También se observa que la mayoría de las fases distintas a la *ilmenita* son óxidos de hierro, de titanio, o de ambos. También aparecen algunos silicatos como:

almandine, *clinoclora*, *riebeckita*, y *titanita*. Además se observan dos tipos de óxidos de silicio: *cuarzo* y *wuestite*. El resto es material amorfo, no identificable.

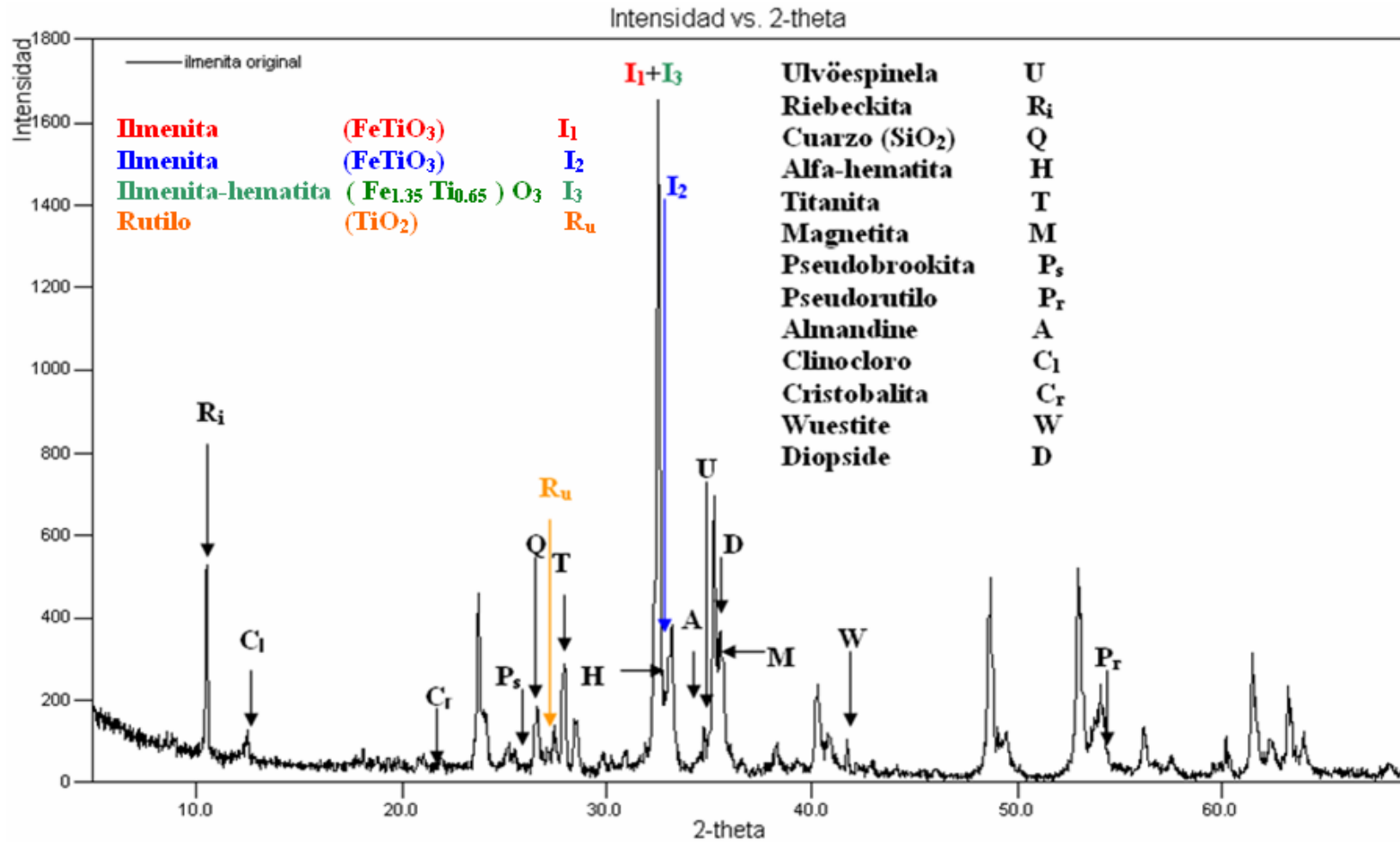
Tabla 25. Valores de 2-theta correspondientes a las reflexiones más intensas de los minerales en la muestra original de *ilmenita*.

| Fase | No de tarjeta PDF-2 | Nombre | Valor de 2(θ)* |
|---|---------------------|--------------------------|----------------|
| FeTiO ₃ | 89-2811 | <i>Ilmenita</i> | 32.53° |
| FeTiO ₃ | 75-1212 | <i>Ilmenita</i> | 32.88° |
| (Fe _{1.35} Ti _{0.65})O ₃ | 70-8178 | <i>Ilmenita-hematita</i> | 32.47° |
| TiO ₂ | 70-7347 | <i>Rutilo</i> | 26.60° |
| Fe ₂ O ₃ | 71-5088 | <i>α-Hematita</i> | 33.15° |
| Na ₂ Fe ₃ Fe ₂ Si ₈ O ₂₂ (O H) ₂ | 09-0436 | <i>Riebeckita</i> | 10.50° |
| (Fe _{1.09} Ti _{0.91}) (Ti _{0.09} Fe _{0.91}) O ₄ | 82-1292 | <i>Ulvöespinela</i> | 34.86° |
| Fe ₂ Ti O ₅ | 89-8066 | <i>Pseudobrookita</i> | 25.52° |
| Fe ₃ O ₄ | 87-2334 | <i>Magnetita</i> | 35.44° |
| (Fe _{2.59} Mg _{0.27} Ca _{0.13} Mn _{0.01})Al _{1.98} (Si O ₄) ₃ | 74-1553 | <i>Almandine</i> | 34.78° |
| Fe ₂ Ti ₃ O ₉ | 47-1777 | <i>Pseudorutilo</i> | 54.37° |
| Ca (Ti O) (Si O ₄) | 70-3413 | <i>Titanita</i> | 27.94° |
| SiO ₂ | 89-1961 | <i>Cuarzo</i> | 26.61° |
| (Mg , Fe) ₆ (Si , Al) ₄ O ₁₀ (O H) ₈ | 29-0701 | <i>Clinoclora</i> | 12.52° |
| SiO ₂ | 71-3839 | <i>Cristobalita</i> | 21.94° |
| FeO | 89-0687 | <i>Wuestite</i> | 41.73° |
| Ca _{1.022} (Mg _{0.906} Fe _{0.095})(Si _{1.9} Fe _{0.099})O ₆ | 89-0833 | <i>Diopside</i> | 35.49° |

*Reflexiones más intensas

Los resultados de los valores de 2-theta para las reflexiones más intensas de la ilmenita registrada en la Tabla 25, permiten escoger un rango de interés para observar el comportamiento de las fases de la ilmenita de 25° a 55° (2-theta).

Figura 39. Análisis cualitativo de la ilmenita original



Las características de cada una de las *ilmenitas* encontradas se registran en la Tabla 26. De esta manera se aclara sus diferencias cristalográficas con respecto a sus constantes de celda y densidad, además del grupo espacial para la solución sólida. Estas diferencias se observan en las posiciones de las reflexiones de cada una a diferentes valores de 2-theta permitiendo a su vez que se puedan identificar.

Tabla 26. Características cristalográficas principales de las *ilmenitas* halladas.

| Característica | Ilmenita | | |
|-----------------------------------|--|--|--|
| | FeTiO ₃ | FeTiO ₃ | (Fe _{1.35} Ti _{0.65}) O ₃ |
| No de tarjeta PDF-2 | 89-2811 | 75-1212 | 70-8178 |
| Sistema | rhombohedral | rhombohedral | rhombohedral |
| Grupo espacial | R-3 | R-3 | R-3c |
| Constantes de celda | a: 5.09 | a: 5.07 | a: 5.14 |
| | c: 14.09 | c: 13.91 | c: 14.04 |
| Densidad (Dx) | 4.781 | 4.908 | 4.792 |
| Z | 6 | 6 | 6 |
| Estudios hechos por otros autores | Un estudio de las propiedades magnéticas del sistema FeTiO ₃ - Fe ₂ O ₃ por difracción de neutrón y efecto Mössbauer (Shirane,1962) | | |
| | del sistema FeTiO ₃ - Fe ₂ O ₃ | Estructura cristalina de la ilmenita (FeTiO ₃) a alta temperatura y presión (Wechsler, 1984) | Datos coleccionados de la Temperatura de disolución ilmenita-hematita (Harrison, 2001) |

En el difractograma de la Figura 40, se están señalando las fases más importantes que acompañan a las tres fases de la ilmenita. La notación de las ilmenitas como I₁+I₂, está indicando que estas dos fases están compartiendo picos muy cercanos, entonces se ven solapados. Los datos de la cuantificación de las fases cristalinas de esta muestra original están registrados en la Tabla 27.

Figura 40. Análisis cualitativo de la ilmenita original en la región de 25° a 55° (2-theta)

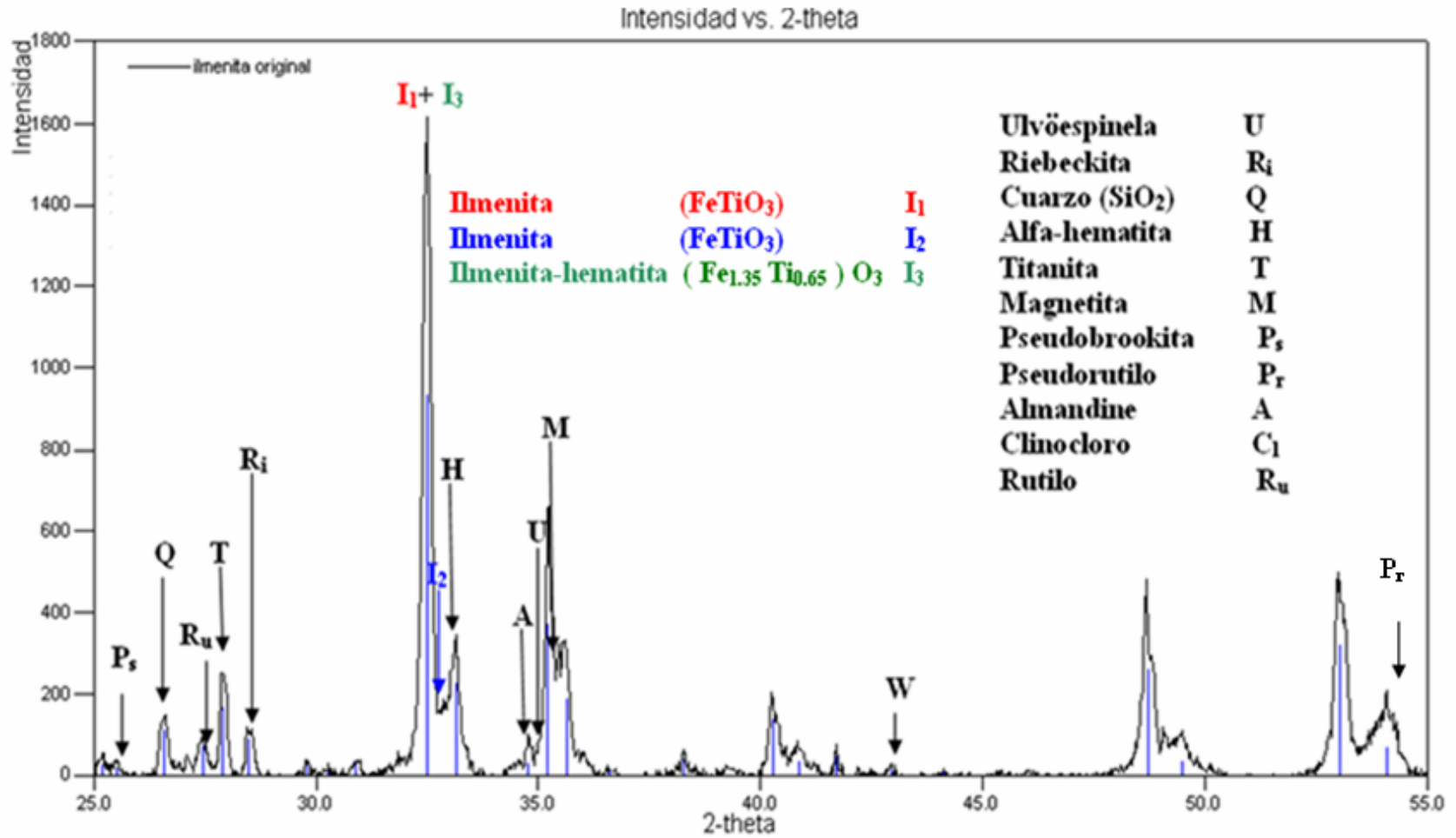


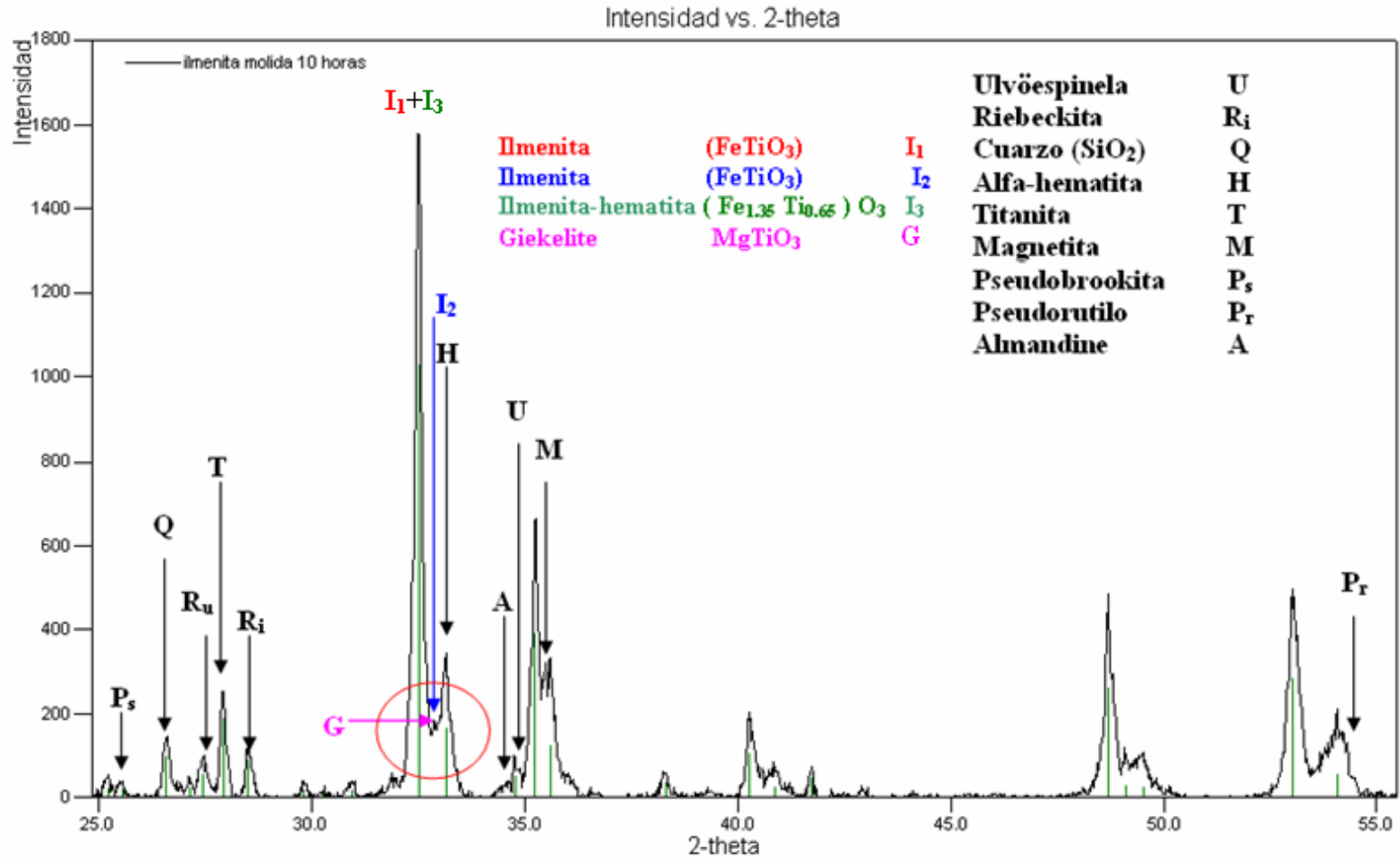
Tabla 27. Datos del análisis cuantitativo de las fases cristalinas refinadas en la muestra original de *ilmenita*.

| No de tarjeta PDF-2 | Nombre | Cuantificación (%p/p) | Desviación estándar |
|---------------------|--------------------|-----------------------|---------------------|
| 89-2811 | Ilmenita | 18.6 | 0.5 |
| 71-5088 | α -Hematita | 6.8 | 0.3 |
| 09-0436 | Riebeckita | 6.5 | 0.8 |
| 75-1212 | Ilmenita | 2.3 | 0.3 |
| 29-0781 | Clinocloro | 2.1 | 0.3 |
| 89-8066 | Pseudobrookita | 2.0 | 0.3 |
| 70-7347 | Rutilo | 1.7 | 0.1 |
| 89-1961 | Cuarzo | 1.7 | 0.2 |
| 70-3413 | Titanita | 0.6 | 0.2 |
| 82-1292 | Ulvöespinela | 0.5 | 0.1 |
| 74-1553 | Almandine | 0.3 | 0.2 |
| Amorfos | | 56.9 | |

Los resultados del análisis cuantitativo muestran que la *ilmenita* es la fase en mayor proporción.

En la Figura 41, se muestra el difractograma de la muestra de *ilmenita* molida por 10 horas en el rango de interés de 25° a 55° (2-theta). Para este caso ya no aparecen las fases: clinocloro, diopside, cristobalita y Wuestite. Sin embargo, aparece una nueva fase que no aparecía en la *ilmenita* original: la **Geikielite (MgTiO₃)**, con una reflexión intensa en **32.88°** (2-theta), cerca a la posiciones de la reflexiones de las tres fases de la *ilmenita*. Esto está indicando la formación de una nueva fase a partir de la *ilmenita*, en donde el hierro (**Fe²⁺**) ha sido reemplazado por Magnesio (**Mg²⁺**).

Figura 41. Análisis cualitativo de la ilmenita molida por 10 horas en la región de 25° a 55° (2-theta)



En la Tabla 28 se registran los datos de la cuantificación de las fases cristalinas de la muestra de ilmenita molida por 10 horas.

Tabla 28. . Datos del análisis cuantitativo de las fases cristalinas refinadas en la muestra de *ilmenita* molida por 10 horas.

| No de tarjeta PDF-2 | Nombre | Cuantificación (%p/p) | Desviación estándar |
|---------------------|--------------------|-----------------------|---------------------|
| 89-2811 | Ilmenita | 18.4 | 0.4 |
| 75-1212 | Ilmenita | 11.4 | 0.3 |
| 71-5088 | α -Hematita | 4.2 | 0.1 |
| 70-7347 | Rutilo | 2.6 | 0.1 |
| 70-3413 | Titanita | 2.1 | 0.2 |
| 70-8178 | Ilmenita-hematita | 1.3 | 0.2 |
| 74-1553 | Almandine | 1.1 | 0.0 |
| 89-1961 | Cuarzo | 0.9 | 0.1 |
| 87-2334 | Magnetita | 0.5 | 0.1 |
| Amorfos | | 57.5 | |

En las Figuras 42 y 43, se representan los difractogramas de la muestra de ilmenita molida por 20 y 40 horas en el rango de interés de 25° a 55° (2-theta). Para la ilmenita molida por 20 horas aparecen las fases: **Suessite (Fe₃Si)**, con una reflexión intensa en 45.21° (2-theta); **Hisingerite (Fe₂Si₂O₇xH₂O)** con una reflexión intensa en 20.0° y 34.33° (2-theta) y **Dolomita [CaMg (CO₃)₂]** con una reflexión intensa en 35.25° (2-theta). Nuevamente se siguen observando cambios de fases. La aparición de la dolomita que es un carbonato doble de calcio y magnesio puede darse porque la molienda es en aire, además porque es muy común que contenga en su estructura impurezas de hierro y manganeso. Estos resultados demuestran la formación de nuevas fases debido a la activación mecánica. La solución sólida ilmenita-hematita en 40 horas ya no se detecta.

Figura 42. Análisis cualitativo de la ilmenita molida por 20 horas en la región de 25° a 55° (2-theta)

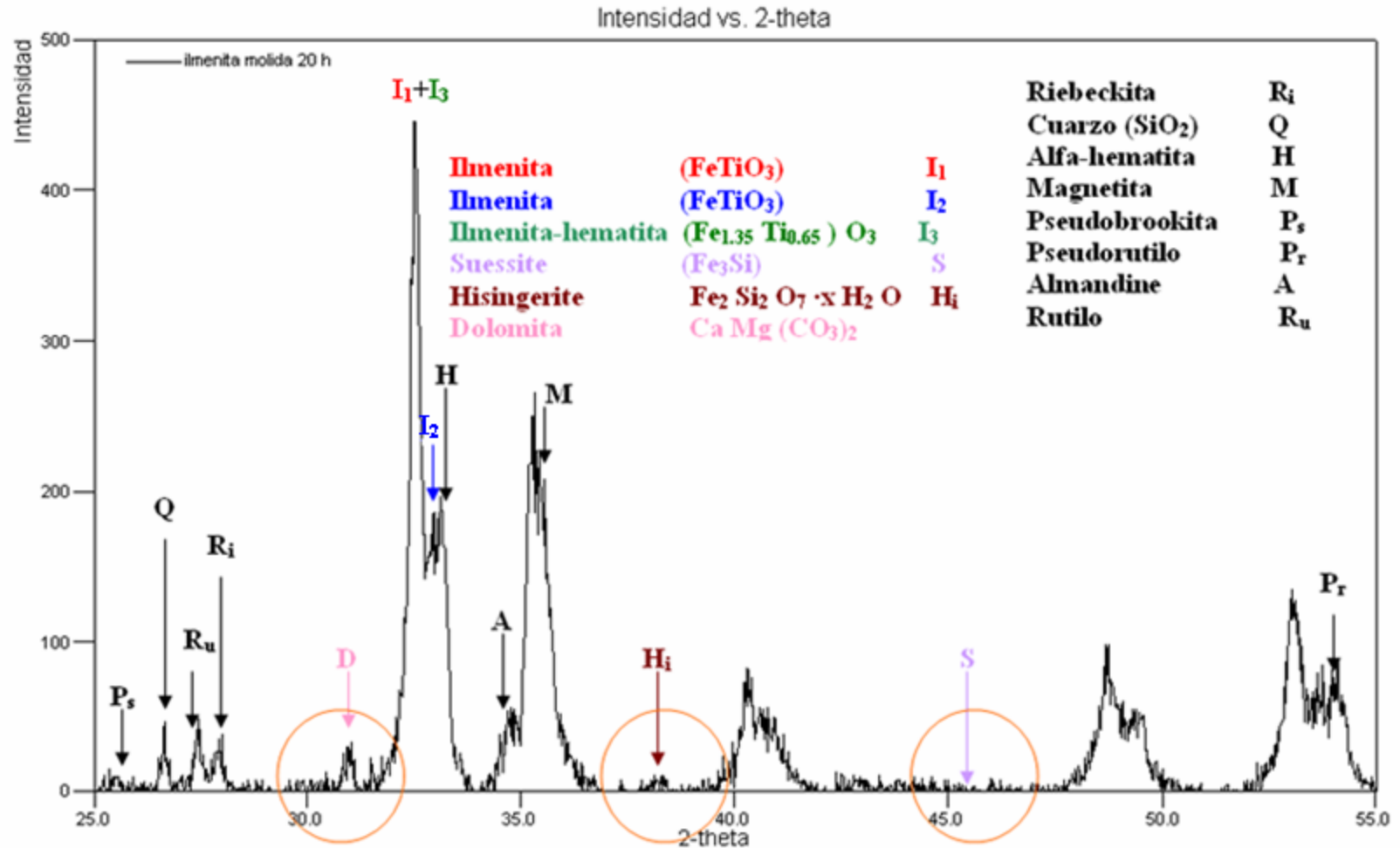
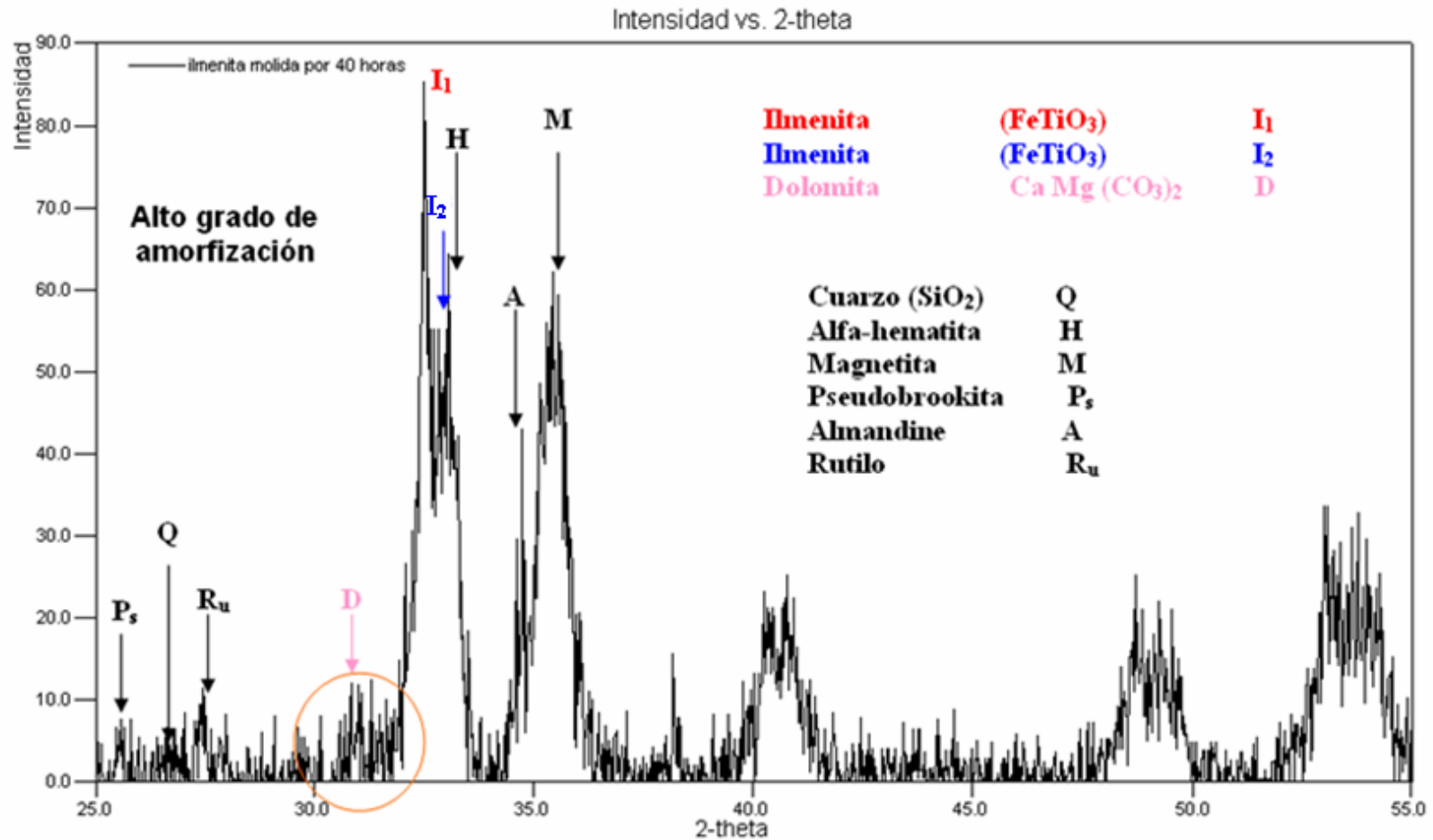


Figura 43. Análisis cualitativo de la ilmenita molida por 40 horas en la región de 25° a 50° (2-theta)



El hecho de que la solución sólida en 40 horas no se observe se puede atribuir a la conversión de dicha solución a la fase de ilmenita completamente. Para la muestra molida por 40 horas, sigue permaneciendo la **Dolomita [CaMg (CO₃)₂]** con una reflexión intensa en 35.25° (2-theta), pero no se observa la formación de otras fases distintas a las consideradas para los demás tiempos de molienda.

En la Tabla 29 y 30, se registran los datos de la cuantificación de las fases cristalinas de la muestra de ilmenita molida por 20 y 40 horas.

Tabla 29. Datos del análisis cuantitativo de las fases cristalinas refinadas en la muestra de *ilmenita* molida por 20 horas.

| No de tarjeta PDF-2 | Nombre | Cuantificación (%p/p) | Desviación estándar |
|---------------------|----------------|--------------------------|------------------------|
| 75-1212 | Ilmenita | 18.1 | 0.6 |
| 71-5088 | α-Hematita | 10.9 | 0.4 |
| 70-3413 | Titanita | 6.3 | 0.5 |
| 74-1553 | Almandine | 2.3 | 0.2 |
| 89-2811 | Ilmenita | 1.8 | 0.1 |
| 89-1961 | Cuarzo | 1.5 | 0.2 |
| 70-7347 | Rutilo | 1.5 | 0.2 |
| 89-8066 | Pseudobrookita | 1.5 | 0.1 |
| 87-2334 | Magnetita | 0.3 | 0.2 |
| Amorfos | | 56.6 | |

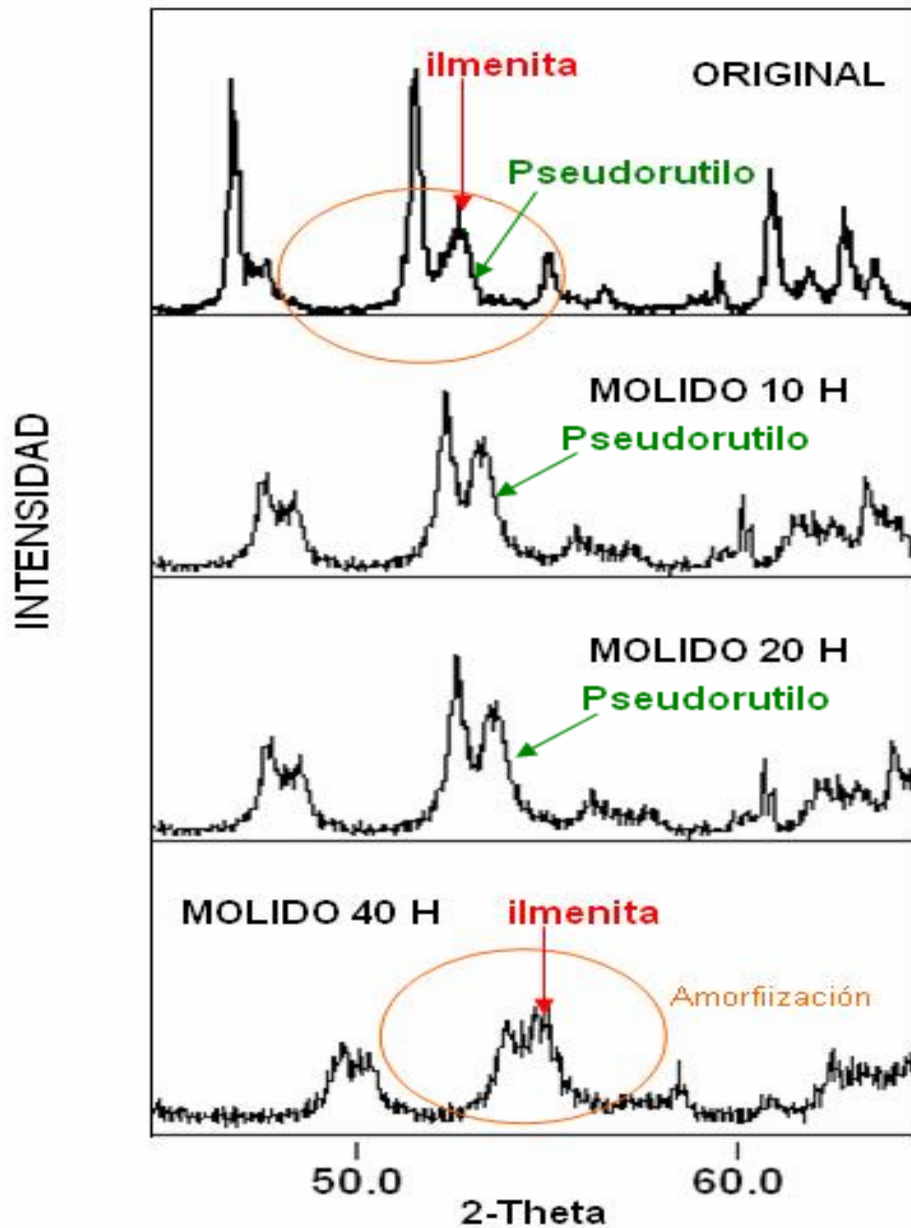
Tabla 30. Datos del análisis cuantitativo de las fases cristalinas refinadas en la muestra de *ilmenita* molida por 40 horas.

| No de tarjeta PDF-2 | Nombre | Cuantificación (%p/p) | Desviación estándar |
|---------------------|--------------------|-----------------------|---------------------|
| 71-5088 | α -Hematita | 13.1 | 0.4 |
| 75-1212 | Ilmenita | 11.5 | 0.2 |
| 70-8178 | Ilmenita-hematita | 3.3 | 0.2 |
| 70-7347 | Rutilo | 2.3 | 0.1 |
| 74-1553 | Almandine | 1.5 | 0.1 |
| 89-1961 | Cuarzo | 0.9 | 0.1 |
| Amorfos | | 67.4 | |

Los difractogramas del análisis cualitativo de la muestra original y las molidas indican que la fase de la ilmenita con tarjeta PDF-2 89-2811 es la fase predominante. También se observan pequeños picos del pseudorutilo, el cual también ha sido observado en otros estudios (Chen, 1999; Sasikumar, 2004; Chun, 2006). Para este caso, también se encuentra que a mayores tiempos de molienda la fase del **pseudorutilo ($\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$)** desaparece.

En la Figura 44, se observa la fase del **pseudorutilo ($\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$)** con tarjeta PDF-2 47-1777, la cual tiene una reflexión intensa en 54.48° (2-theta). Después de la activación mecánica por 10 y 20 horas ocurre un ensanchamiento de los picos del pseudorutilo y de la ilmenita. Sin embargo, para 40 horas de molienda la fase del **pseudorutilo ($\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$)** no se puede detectar por DRX y solamente se observa la fase de la ilmenita, indicando la amorfización de esa fase. Estos resultados también fueron obtenidos por Sasikumar en el 2004.

Figura 44. Comparación de las fases de pseudorutilo para la muestra original y las molidas de *ilmenita*.



La importancia primordial de la observación de esta oxidación parcial de la ilmenita a pseudorutilo se debe a que esta oxidación sólo es posible por medio de una reacción de oxidación del mineral *ilmenita* activado térmicamente a una

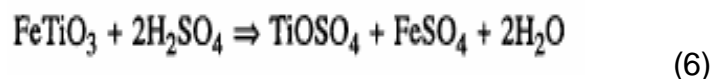
temperatura de 800°C (Grey, 1975). Por lo tanto, la activación mecánica de la *ilmenita* está permitiendo obtener una reacción de oxidación a temperatura ambiente. Esto es muy importante a nivel industrial porque una molienda con atmósfera de vacío o con gas nitrógeno no es práctica en los procesos industriales.

- **Análisis de las curvas de disolución por DRX**

Aunque la activación mecánica aumenta la disolución del hierro y el titanio, se observa que en las muestras activadas, el titanio y el hierro de la *ilmenita* se disuelven de forma diferente y no de acuerdo a su relación estequiométrica 1:1, de manera que en las curvas de disolución, la disolución del hierro es mayor que la del titanio para los mismos tiempos de activación y temperatura de disolución. La máxima **disolución del titanio** alcanza un **30.8%** mientras que para el **hierro** es de un **68.6%** en la muestra de *ilmenita* activada por 40 horas. Una de las razones de la alta disolución del hierro se puede atribuir al incremento de la *oxidación de la ilmenita* ($\text{Fe}^{2+}\text{TiO}_3$) a **pseudorutilo** ($\text{Fe}_2^{3+}\text{Ti}_3\text{O}_9$ o $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$) y a su subsiguiente amorfización. Por lo tanto, es probable que tanto la oxidación del hierro como la amorfización promuevan la mayor disolución del hierro que del titanio en la reacción.

Otra razón de las diferencias en el comportamiento de la disolución entre el hierro y el titanio pueden ser las relacionadas con el mecanismo de solvatación en donde se considera que la disolución del mineral sigue un mecanismo similar al intercambio de ligandos que ocurre alrededor de la disolución de complejos metálicos (Casey, 1995). Como muchos metales de transición tienen seis ligandos de coordinación de H_2O en su esfera de solvatación, entonces, de acuerdo a la reacción de disolución de la *ilmenita* (Bin, 2004) que se muestra en la ecuación (6), durante la solvatación, el Fe^{2+} conserva los seis ligandos de coordinación de

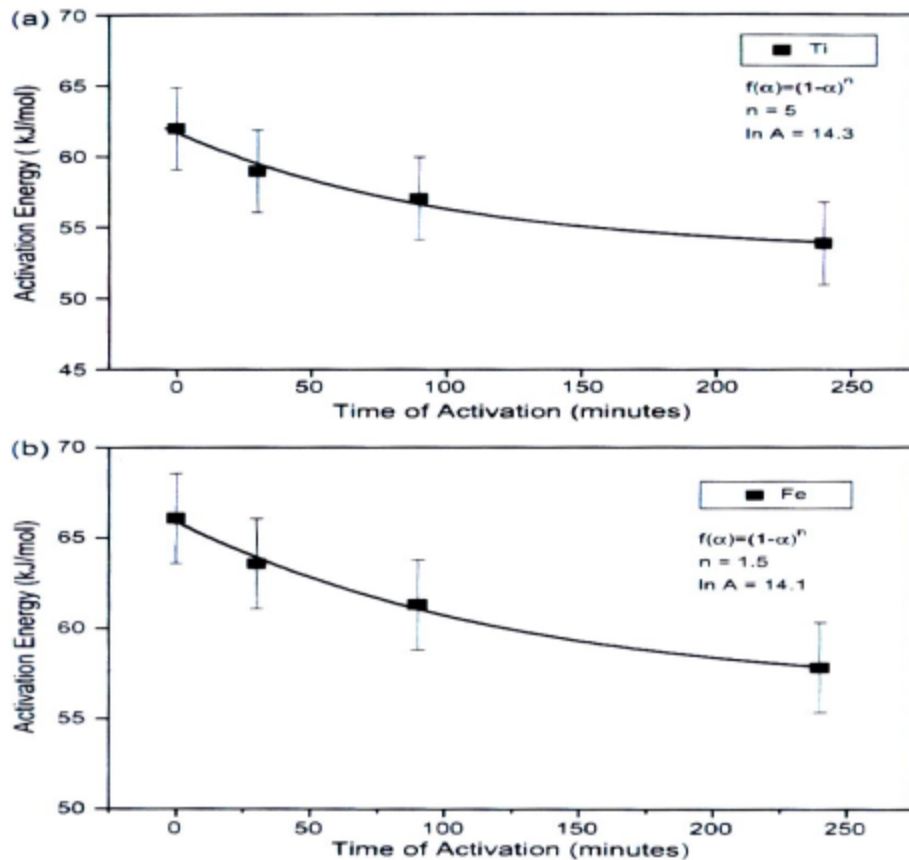
H₂O normalmente, sin embargo, el catión solvatado Ti⁴⁺(H₂O)₆ es muy inestable, entonces produce un intercambio de ligandos que conduce a la formación de una especie más estable: Ti⁴⁺(OH⁻)₂(SO₄²⁻)(H₂O)₃, equivalente al complejo oxisulfato de la ecuación (6).



Esto significa entonces, que la solvatación del hierro es distinta a la del titanio y esto se verá reflejado en sus energías de activación, en donde se debe observar que la energía de activación del titanio debe ser menor que la del hierro a altas temperaturas de disolución.

En el presente estudio no se realizaron análisis cinéticos, pero de acuerdo a lo reportado por Sasikumar *et al* en el 2004, la **energía de activación** para la **disolución del titanio** está en el rango de **53.9 a 62.0 KJ/mol** y para el hierro en el rango de **57.8 a 66.1 KJ/mol**, disminuida por el tiempo de molienda. Los tiempos de molienda que utilizó Sasikumar y sus colaboradores fueron de 30, 90 y 240 minutos (Figura 45)

Figura 45. Disminución de las energías de activación del hierro y del titanio con respecto al tiempo de molienda



Fuente: Sasikumar, 2004

Sin embargo, a diferencia de la ilmenita del estudio de Sasikumar la cual procede de las playas de la Orissa (India), en este estudio la ilmenita de Puerto Colombia (Atlántico) muestra que la disolución del hierro y titanio para un tiempo de 10 horas es muy cercana a la muestra molida por 40 horas, lo cual es comercialmente atractivo porque está implicando que a menores tiempos de molienda también se logran disoluciones importantes del titanio, pero como en la muestra molida por 20 horas no se logran ver esos beneficios, se requiere hacer un estudio posterior a mayores tiempos de molienda que confirmen que aún en moliendas más extensas

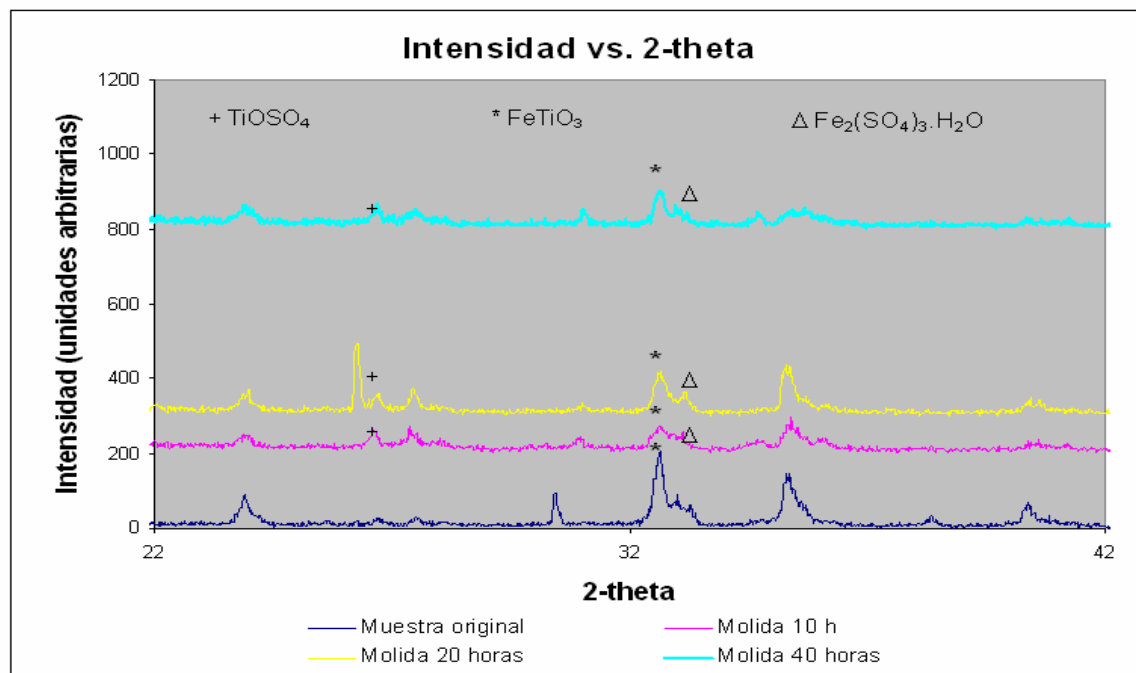
la disolución del hierro y del titanio para 10 horas de molienda siguen siendo importantes.

Por otra parte, se considera que el aumento de la disolución debido a la activación mecánica está relacionada con los desordenes estructurales, amorfización de las partículas del mineral y la formación de nuevas fases, por el efecto de la molienda de alta energía tal como se observó en los análisis cualitativos y cuantitativos de Difracción de Rayos-X. De manera que la disolución de la ilmenita se hace más favorable con el aumento del tiempo de activación.

Otro hecho importante de este análisis por DRX es que en los difractogramas de DRX para todas las muestras, se observa que la α -hematita, magnetita y la ulvöespinela, aparecen cerca de los picos de la ilmenita. Este resultado se esperaba debido a las coexistencias geológicas comunes de la ilmenita con estos minerales a temperatura ambiente. De esta manera se confirman las observaciones hechas por INGEOMINAS, en donde los análisis petrográficos mostraban la existencia de granos de ilmenita con intercrecimientos de granos de magnetita o hematita y viceversa.

En la Figura 46, se muestra el análisis de los difractogramas de las muestras residuales sólidas, en donde se detecta la fase de ilmenita, indicando que la disolución completa de este mineral no fue alcanzada, sin embargo, se logran observar también fases de sulfatos de hierro y titanio comunes en el proceso de disolución de la ilmenita con ácido sulfúrico concentrado, indicando que la mayor parte de la disolución de la ilmenita se ha logrado.

Figura 46. Análisis cualitativo de las muestras residuales de ilmenita.

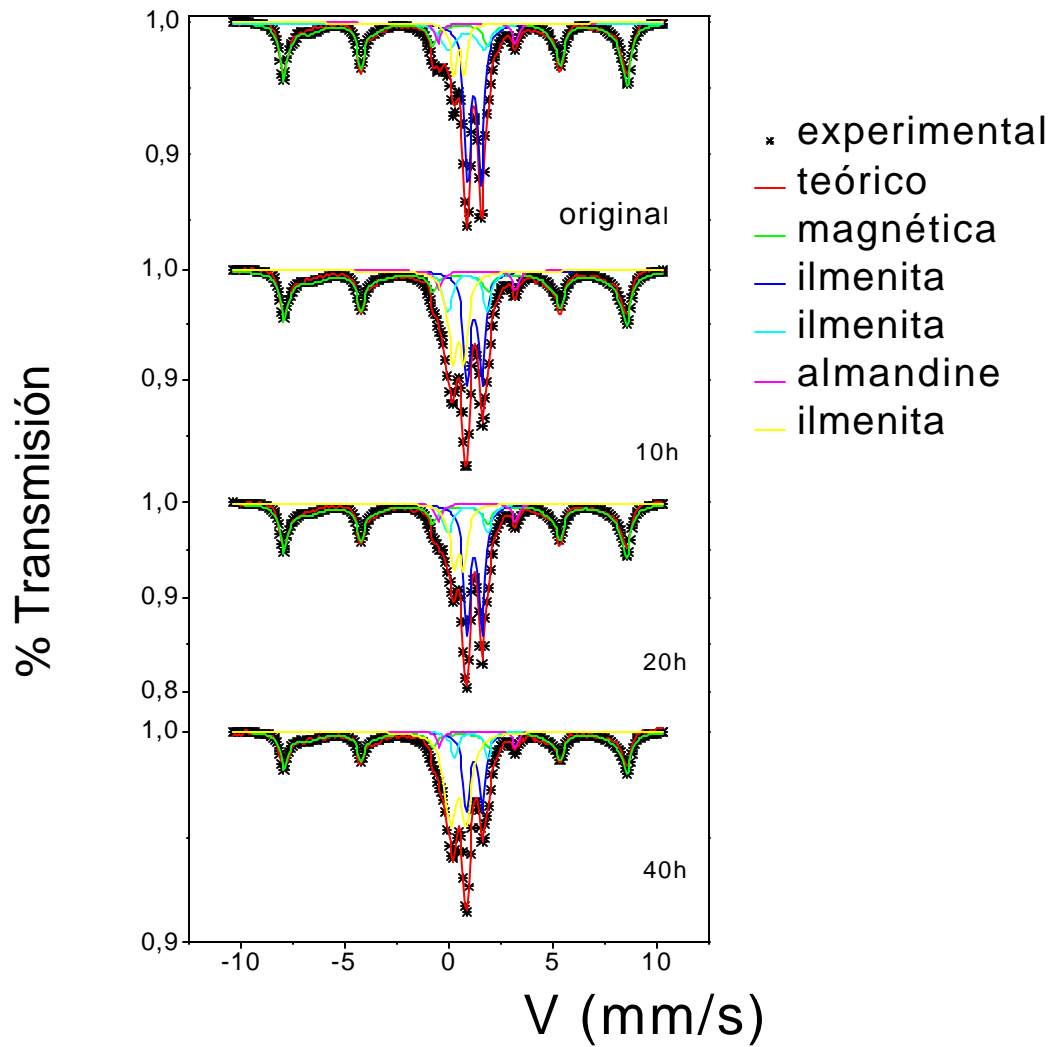


Las nuevas fases observadas en los análisis de DRX indican que hubo cambio de fases durante el proceso de la molienda mecánica. La disminución de la intensidad de las reflexiones y el ensanchamiento de los picos indican una disminución de la cristalinidad y un aumento de la amorfización, cuando los polvos de la ilmenita son molidos. Esto indica entonces, que la activación mecánica provoca cambios cristalográficos y químicos en la ilmenita. Las aglomeraciones conformadas por un gran número de granos alrededor de un cristalito causan un aumento de la disolución de la ilmenita. Por esta razón, para 10 y 40 horas de molienda se observa una mayor disolución, porque para estos dos tiempos se favorece la formación de grandes aglomeraciones por el efecto de la molienda de alta energía, lo cual produce un mayor área superficial como resultado de varios factores: desordenes estructurales, incremento de las distorsiones de celda y la amorfización de las partículas del mineral.

4.3.3 Análisis por Espectroscopia Mössbauer de Transmisión.

En la Figura 47 se muestran los espectros Mössbauer de la muestra de *ilmenita* original y las molidas por 10, 20 y 40 horas.

Figura 47. Espectros Mössbauer de Transmisión para la muestra original y las molidas por 10, 20 y 40 horas.



El proceso de refinamiento con el programa MOSFIT permitió obtener los valores de los parámetros hiperfinos: desvío isomérico (**IS**), desdoblamiento cuadrupolar (**QS**), ancho medio de línea ($G/2$), campo hiperfino (**B_{hf}**) y las proporciones relativas de área de las diferentes contribuciones (**% área**). Para el cálculo de estos espectros teóricos, el programa permite que los parámetros puedan seleccionarse fijos o variables con el fin de mantener el ajuste de todos los espectros.

Los espectros Mössbauer de la Figura 47, muestran una parte magnética ubicada al lado izquierdo y derecho del espectro, que corresponde a las fases de la α -hematita y dos de la magnetita ajustadas con tres sextetos. Para la magnetita es necesario dos sextetos porque como es una espinela, el espectro Mössbauer a temperatura ambiente muestra la contribución de sus dos sitios cristalinos, uno tetraédrico (sitio A) ocupado por Fe^{3+} y otro octaédrico (sitio B) ocupado por $Fe^{2.5+}$, éste sitio es ocupado normalmente por Fe^{3+} y Fe^{2+} en iguales cantidades. Las fases de la ilmenita y la almandine se encuentran en la parte central del espectro y corresponden a la parte no magnética.

Las tres fases de la ilmenita y la almandine fueron ajustadas con cuatro dobletes. Se probaron otras formas de ajuste pero no se logró ajustar a todas las fases de la misma forma, entonces, el ajuste realizado en este estudio se eligió como el mejor modelo.

La parte central del espectro indica entonces desorden magnético y los extremos el orden magnético. El hecho de que la ilmenita se haya dejado ajustar con dos dobletes significa que el aporte de los entornos de hierro de esta fase es asimétrico.

En la Tabla 31 y 32 se resumen los datos de los parámetros Mössbauer obtenidos mediante el ajuste de los espectros con sus respectivos porcentajes de error.

Tabla 31. Parámetros Mössbauer la muestra original y la molida por 10 horas.

| Muestra | IS* (mm/s) | G/2 (mm/s) | QS (mm/s) | B_{hf} (T) | Área (%) | % error |
|--------------------|----------------------|----------------------|---------------------|---------------------------|--------------------|--------------------|
| Original | | | | | | |
| α -hematita | 0.351 | 0.210 | -0.253 | 51.2 | 27.13 | |
| magnetita | 0.314 | 0.148 | 0 | 48.9 | 3.10 | |
| magnetita | 0.590** | 0.611 | 0 | 45.6 | 13.26 | 0.05 |
| <i>ilmenita</i> | 1.091 | 0.176 | 0.642 | ----- | 31.62 | |
| <i>ilmenita</i> | 0.729 | 0.406 | 1.644 | ----- | 11.93 | |
| almandine | 1.255 | 0.178 | 3.630 | ----- | 4.24 | |
| <i>ilmenita</i> | 0.364 | 0.146 | 0.498 | ----- | 8.72 | |
| Molida 10 h | | | | | | |
| α -hematita | 0.352 | 0.212 | -0.262 | 51.0 | 19.10 | |
| magnetita | 0.241 | 0.220 | 0 | 49.0** | 3.72 | |
| magnetita | 0.590** | 0.954 | 0 | 45.6** | 21.41 | |
| <i>ilmenita</i> | 1.103 | 0.193 | 0.729 | ----- | 21.83 | 0.03% |
| <i>ilmenita</i> | 0.787 | 0.246 | 1.857 | ----- | 10.23 | |
| almandine | 1.279 | 0.197 | 3.592 | ----- | 3.99 | |
| <i>ilmenita</i> | 0.334 | 0.233 | 0.533 | ----- | 19.71 | |

* desvío isomérico referido al α -Fe natural.

** Parámetros fijos en el ajuste.

Tabla 32. Parámetros Mössbauer de la muestra molida por 20 y 40 horas.

| Muestra | IS* (mm/s) | G/2 (mm/s) | QS (mm/s) | B _{hf} (T) | Área (%) | % error |
|--------------------|---------------|---------------|--------------|---------------------|--------------|------------|
| Molida 20 h | | | | | | |
| α -hematita | 0.344 | 0.205 | -0.255 | 51.0 | 21.33 | |
| magnetita | 0.276 | 0.297 | 0 | 49.0** | 5.42 | |
| magnetita | 0.590** | 0.805 | 0 | 45.6** | 18.08 | 0.04 |
| <i>ilmenita</i> | 1.096 | 0.190 | 0.718 | ----- | 28.02 | |
| <i>ilmenita</i> | 0.818 | 0.250 | 1.842 | ----- | 8.58 | |
| almandine | 1.272 | 0.186 | 3.598 | ----- | 4.18 | |
| <i>ilmenita</i> | 0.360 | 0.207 | 0.472 | ----- | 14.40 | |
| Molida 40 h | | | | | | |
| α -hematita | 0.356 | 0.201 | -0.252 | 51.1 | 18.28 | |
| magnetita | 0.266 | 0.309 | 0 | 49.0** | 3.71 | |
| magnetita | 0.590** | 0.771 | 0 | 45.6** | 15.63 | |
| <i>ilmenita</i> | 1.097 | 0.191 | 0.767 | ----- | 19.54 | 0.02 |
| <i>ilmenita</i> | 0.950 | 0.179 | 1.614 | ----- | 6.43 | |
| almandine | 1.293 | 0.150 | 3.580 | ----- | 3.16 | |
| <i>ilmenita</i> | 0.334 | 0.299 | 0.737 | ----- | 33.25 | |

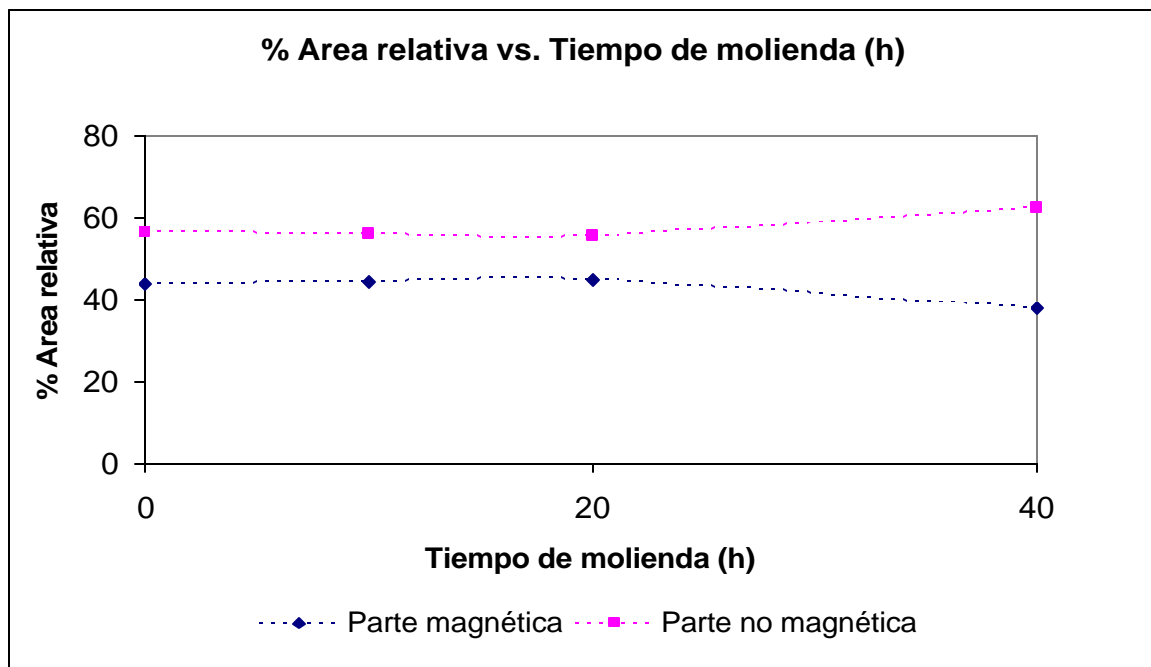
* desvío isomérico referido al α -Fe natural.

** Parámetros fijos en el ajuste.

Estos parámetros Mössbauer de la *ilmenita* están de acuerdo con los reportados por Chen *et al* en 1996. Los demás parámetros también son consistentes con los datos dados en el manual de minerales por Mössbauer (Stevens, 1998)

De acuerdo con los resultados de la Tabla 31 y 32 la contribución en área de la ilmenita se favorece en la parte no magnética con el tiempo de activación mecánica. Este comportamiento se observa mejor en la Figura 48, en donde las líneas son solo guías visuales.

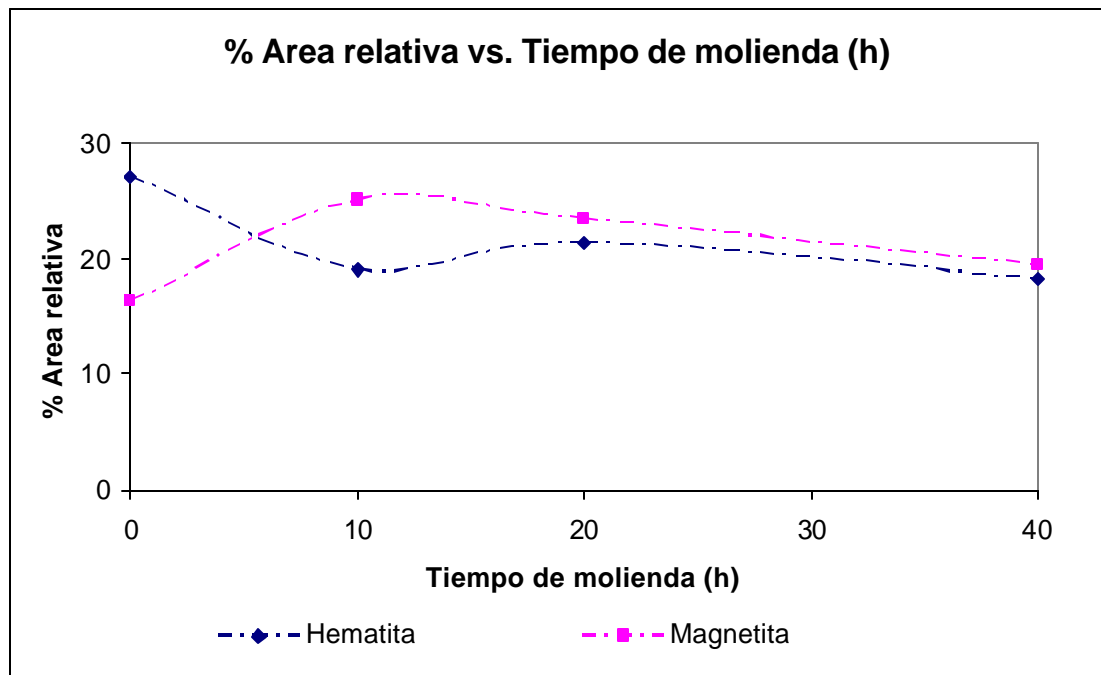
Figura 48. Contribución en el espectro Mössbauer de la parte no magnética en función del tiempo.



De acuerdo con la Figura 48, se corrobora que a mayor activación mecánica la fase de la *ilmenita* es la de mayor contribución en el espectro, es decir, esta fase se ve mucho mejor e indica que hay una mayor disolución de este mineral. Estos resultados están de acuerdo con los estudios realizados por Chen *et al* en 1996, en donde se encontró que para un tiempo de molienda mecánica de 200 horas, en el espectro Mössbauer solo se observa la contribución de la fase de la *ilmenita*.

Los resultados de los desvíos isoméricos referidos al α -Fe natural no permiten observar ningún tipo de oxidación mecanoquímica del Fe^{2+} de la ilmenita durante el proceso de molienda, sin embargo, esto si fue observado por Difracción de Rayos-X. No obstante, por medio de esta técnica sí se logra observar la transformación de la hematita a magnetita reflejada en una disminución del porcentaje (%) de área relativa de la hematita, tal como se muestra en la Figura 49, y simultáneamente se observa una oxidación parcial de la magnetita reflejada en un aumento del $G/2$ de la magnetita, según se señala en las Tablas 31 y 32. La oxidación de la magnetita también se observa en la disminución del desvío isomérico (δ) indicando una disminución de electrones “d” y por lo tanto una disminución de la repulsión electrostática sobre los electrones 3s, de manera que se aumenta el volumen de la densidad electrónica se estos electrones 3s en el núcleo.

Figura 49. Proporción de la transformación de la hematita a magnetita en función del tiempo de molienda.



La importancia de observar esta oxidación al igual que la observada para la ilmenita por Difracción de Rayos-X, radica en que este tipo de oxidaciones solo han sido observadas a alta temperatura y con la molienda mecánica se está logrando a temperatura ambiente. Por ejemplo la transformación de la hematita a magnetita se da a una temperatura de 375° C, según lo reportado por Betancur en el 2002.

5. CONCLUSIONES

La molienda de la ilmenita para períodos extendidos causa dos efectos, disminución del tamaño de partícula y formación de grandes aglomerados. Esta reducción del tamaño de partícula se relaciona directamente con una disminución de la cristalinidad de las partículas y un aumento de la amorficidad.

De acuerdo con los resultados obtenidos la activación mecánica inducida por la molienda de alta energía, acelera significativamente la velocidad de disolución de la ilmenita debido a que incrementa su reactividad química.

De acuerdo con las curvas de disolución, el cambio más significativo se da en la etapa inicial. Para las etapas posteriores, no se observan cambios significativos afectados por la molienda.

Los análisis de Difracción de Rayos-X demostraron que la activación mecánica por molienda de alta energía produce cambios en la estructura cristalina de la ilmenita, favoreciendo la formación de nuevas fases, además de una reacción de oxidación parcial de la ilmenita a pseudorutilo a temperatura ambiente.

El análisis por Espectroscopia Mössbauer de Transmisión permite observar que a mayor activación mecánica la contribución de la ilmenita se ve favorecida.

Además, permite observar la transformación de hematita a magnetita a temperatura ambiente, al igual que la oxidación parcial de la magnetita.

El análisis por Fluorescencia de Rayos-X indica que la ilmenita utilizada tiene un bajo grado de impurezas y contiene un alto porcentaje de hierro y titanio.

Los análisis cualitativos por DRX de las muestras residuales sólidas confirman que después del proceso de disolución ácida se forman fases de sulfatos de hierro y titanio. Sin embargo, la presencia de la fase ilmenita indica que ésta no fue disuelta completamente, lo cual se confirma al observar la disminución de las intensidades relativas de sus reflexiones comparadas con las de la muestra original.

Aunque la activación mecánica aumenta considerablemente la disolución del hierro y del titanio de la ilmenita, sus disoluciones se dan de forma distinta y no de acuerdo a sus relaciones estequiométricas.

6. RECOMENDACIONES

Realizar análisis por Difracción de Rayos-X que permitan observar la evolución del tamaño de los cristales con respecto a la distorsión de celda en cada uno de los tiempos de molienda de manera que se pueda confirmar que a mayor activación mecánica, también es mayor los defectos del cristal.

Realizar estudios cinéticos de la disolución de la ilmenita en ácido sulfúrico, que permitan observar el orden de la reacción y el cálculo de la energía de activación en cada uno de los polvos molidos de la ilmenita.

Hacer un análisis de la variación del área superficial con respecto al tiempo de molienda utilizando la técnica BET.

Hacer un proceso de envejecimiento antes de realizar los procesos de activación mecánica, el cual consiste en someter la muestra a cierto tiempo de molienda adecuado que garantice la adherencia de la muestra a las bolas y al contenedor del molino, disminuyendo las contaminaciones comunes debidas al molino.

Realizar moliendas a mayores tiempos que permitan obtener una mayor disolución del titanio presente en la ilmenita. Además, sería conveniente realizar las moliendas en otros tipos de molino de alta energía para realizar comparaciones con respecto a la eficiencia del molino Attritor.

BIBLIOGRAFÍA

ACEVEDO, Ernesto. Estandarización de Metodologías Analíticas para la Determinación de Elementos de Tierras Raras Provenientes de Minerales Pesados. Santa Fé de Bogotá, 2000. Trabajo de Tesis de grado. Universidad Nacional. Facultad de Ciencias. Escuela de Química.

ATKINS, P. W. Fisicoquímica. 3 ed. Estados Unidos: Adison-Wesley, 1986. p. 639-671.

BÁLAŽ, Peter. Mechanical Activation in Hydrometallurgy. En: International Journal of Mineral Processing. Vol. 72; 2003; p. 341-354.

BENJAMÍN, J. S. and VOLIN, T.S. En: Metallurgy Transactions. Vol. 5A; 1974; p. 1929. Citado por: MATTEAZZI, Paolo; LE CAËR, Gerard and MOCELLIN, Alain. Synthesis of Nanostructured Materials by Mechanical Alloying. En: Ceramics International. Gran Bretaña. Vol. 23; 1997; p. 39-44.

BERMÚDEZ, P. J. Teoría y Práctica de la Espectroscopia de Rayos X. España: Alambra, 1967. p. 42-63.

BETANCUR, J.D. *et al.* En: Revista Colombiana de Física. Vol. 33; 2002; p. 410-414.

BIN, Liang, *et al.* Leaching Kinetics of Panzihua Ilmenite in Sulfuric Acid. En: Hidrometallurgy. Vol. 76; 2005; p-173-179.

BOLDYREV, V. En: J. Chim. Phys. Vol. 83, 1986; p. 821. Citado por: CHEN, Y; WILLIAMS, S.J; CAMPBELL, S.J and WANG, G.M. Increased Dissolution of Ilmenite Induced by High-Energy Ball Milling. En: Materials Science and Engineering A271; 1999; p. 485-490.

CABEZAS, H; ESPITIA, C; HERNÁNDEZ, M; MARQUEZ, M; MUNERA, M; QUINTERO, J y VALBUENA, J. Estudio de la Potencialidad de los Depósitos Detríticos de Minerales Pesados de la Zona de Puerto Colombia-Atlántico (República de Colombia). INGEOMINAS, 2000.

CASEY, W.H. Surface Chemistry during the dissolution of oxide and silicate minerals. London; p. 185-187. Citado por: SASIKUMAR, C. *et al.* En: Hidrometallurgy. Vol. 75; 2004; p.189-204.

CERÓN, María. Estudio Mineralógico de Suelos Agrícolas por Espectroscopia Mössbauer. Lima, Perú, 2001. p. 12-42. Tesis de Grado. Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Facultad de Ciencias Físicas.

CULLITY, B.D. Elements of X-Ray Diffraction. Massachusetts: Addison Wesley, 1967. p. 1-25.

CHANG, Raymond. Química. Santa Fe de Bogotá: McGraw-Hill, 2002. p.78-82.

CHEN, Ying. *et al.* Production of rutile from ilmenite by room temperature ball-milling-induced sulphurisation reaction. En: Journal of Alloys and Compounds. Vol. 245; 1996; p. 54-58

_____. Low-Temperature Oxidation of Ilmenite (FeTiO_3) Induced by High Energy Ball Milling at Room Temperature. En: Journal Alloys and Compounds. Vol. 257; 1997; p.156-160.

_____. Different Oxidation Reactions of Ilmenite Induced by High Energy Ball Milling. En: Journal Alloys and Compounds. Vol. 266; 1998; p.150-154.

_____; WILLIAMS, S.J; CAMPBELL, S.J and WANG, G.M. Increased Dissolution of Ilmenite Induced by High-Energy Ball Milling. En: Materials Science and Engineering A271; 1999; p. 485-490.

CHUN, L.; BIN, L.; LING-HONG, G. and ZI-BIN, W. Effect of mechanical Activation on the Dissolution of Panzhihua Ilmenite. En: Minerals Engineering. Vol. 19; 2006; p. 1430-1438.

DAVIS, Franklin. Unit Process in Hydrometallurgy. En: International Symposium Committee. New York. Vol. 24. p. 322.

DE BARBADILLO, J.J. En: Key Engineering Materials. Vol. 77/78, 1993; p. 187. Citado por: MATTEAZZI, Paolo; LE CAËR, Gerard and MOCELLIN, Alain.

Synthesis of Nanostructured Materials by Mechanical Alloying. En: Ceramics International. Gran Bretaña. Vol. 23; 1997; p. 39-44.

DE LA ASUNCIÓN, C. Plan de Desarrollo Municipal – Documento de Ajuste. Municipio de Puerto Colombia, Departamento del Atlántico, 1995.

DONG, C. Powder X, Windows-95-Based Program for X-Ray Diffraction Data Processing. En: Journal Apply. Crystal. Vol. 32; 1998; p. 838.

ESPITIA, Carlos. Situación Actual de Exploración y Aprovechamiento de Minerales Pesados en Colombia. INGEOMINAS 2003.

ESTEBAN, Miguel; DOMIC, Mihovilovic. Fundamentos y Aplicaciones de Hidrometalurgia. 1979. p. 322.

GOODHEW, P.J. and HUMPHREY, F.J. Electron Microscopy and Analysis. London: Taylor Franis, 1998. p. 232.

GUTIERREZ, Dennis Natalia. Disolución Creciente de la *Ilmenita* Proveniente de Arenas Negras. Bucaramanga, 2004. Trabajo Tesis de Grado. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Fisicoquímica. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

GAFFET, E. Planetary Ball-Milling: an Experimental Parameter Phase Diagram. En: Materials Science and Engineering A, Vol. 132; 1991; p. 181-193.

HABASHI, Fathi. Principles of Extractive Metallurgy. Vol. 2. Canadá: 1970.

HARRISON, R.J. En: Phys. Chem. Miner. Vol. 28; 2001; p. 399.

HURLBUT, Cornelius y KLEIN, Cornelius. Manual de Mineralogía de Dana. 2 ed. Barcelona: 1985. p. 285-298.

IPUS, J.; MOJICA, J. y PÉREZ, G. Caracterización de Arcillas Colombianas por Espectroscopia Mössbauer y Difracción de Rayos-X. En: Revista Colombiana de Física. Vol. 37; 2005; p. 187-190.

JENKINS, R. An Introduction to X-Ray Spectrometry. London: Heyden, 1974.

JENKINS, Ron and SNYDER, Robert. Introduction to X-Ray Powder Diffractometry. New York: John Willey, 1996. p. 287-317.

JONES, I.O. Mining of Mineral Sands Deposits, in Exploitation of Mineral Sands. Australia, 1984. p. 95-97.

KEVEX. Energy dispersive X-ray Microanalysis. California: Kevex Corporation, 1988.

KHOTARI, N.C. International Journal of Mineral Processing. Recent Developments in Processing Ilmenite for Titanium. Amsterdam: 1974. p. 287.

KROGER, F.A. The Chemistry of Imperfect Crystal. North Holland, 1964. p. 1039. Citado por: WELHAM, N.J. and LLEWELLYN, D.J. Mechanical Enhancement of the Dissolution of Ilmenite. En: Materials Engineering. Vol. 11; No. 9; 1998; p.827-841.

LE CAËR, Gerard et al. En: Key Engineering Materials. Vol. 103; 1995, p. 49.

LIN, I.J and NADYV, S. En: Materials Science Engineering. Vol. 39, 1979; p. 193. Citado por: CHEN, Y; WILLIAMS, S.J, CAMPBELL, S.J, WANG, G.M. Increased Dissolution of Ilmenite Induced by High-Energy Ball Milling. En: Materials Science and Engineering A271; 1999; p. 485-490.

McMURDIE, H.F; MORRIS, M.C; EVANS, E.H; PARETZKIN, B. y WONG-NG, W. Methods of Producing Standard X-ray Diffraction Patterns. Powder Diffraction. Vol.1; 1982; p. 40-43.

MARSH, Elizabeth. A Technological and Market Study on the Future Prospects for Titanium to the Year 2000. España: Comisión Europea, 1996. p. 11-19.

MARTÍNEZ, D.; GIL, O.D. y BARÓN, A. J. Espectrometría de Fluorescencia de Rayos-X. En: Revista Colombiana de Física. Vol. 38; 2006; p. 790-793.

MAY, Leopold. An Introduction to Mössbauer Spectroscopy. Plenum Press: 1971.

MC. ANDREWS, J. Calibration of a Frantz Isodynamic Separator and its application to Mineral Separation. En: Proc. Aus. I.M.M. Vol. 181; 1957; p. 59.

MOROSIN, B; BAUGHMAN; GINLEY, R. and BUTLER, D.S. The Influence of Crystal Structure on the Photoresponse of Iron-Titanium Oxide Electrodes. En: Journal of Applied Crystallography. Vol. 11; 1978; p. 121-124.

MÖSSBAUER, R. En: Z. Physik. Vol. 151; 1958; p. 124.

PEREZ, Ángel. Coloración del Titanio Mediante el Tratamiento Superficial de Oxidación con Láser. Barcelona, España, 2003. p. 13-17. Trabajo Especial de Grado (Doctor en Física Aplicada). Universidad de Barcelona. Departamento de Física Aplicada y Óptica.

PÉREZ, Germán. Espectroscopia Mössbauer. En: Revista de Ciencias, Univalle. Vol.1; 1989; p.93.

PERKIN-ELMER. User's Manual of Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrophotometry. Estados Unidos: 1976.

PETZOLT, J. En: Z. Physik. Vol. 163 (1961), p. 71.

POLONIO, Joaquín. Métodos de Difracción de Rayos-X: Principios y aplicaciones. Madrid: Pirámide, 1981. p. 461.

POSTEK, M. et al. Scanning Electrón Microscopy a Student's Handbook. Burlington: Ladd Research industries.

POUND, R.V and REBKA, G.A. En: Phys. Rev. Letters. Vol. 4; 1960; p. 274.

RAMOS, Miguel Ángel. Síntesis y Caracterización Estructural por Difracción de Rayos-X del Material Sólido $\text{Fe}_{2-2X}\text{Mn}_{2X}\text{GeSe}_4$ con Composiciones $X = 0.5, 0.6$ y 0.7 Perteneciente a la Familia de Compuestos Semiconductores del Tipo II₂IV_{VI4}. Bucaramanga, 2005. Trabajo Tesis de Grado. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Química.

SASIKUMAR, C. *et al.* En: Hidrometallurgy. Vol. 75; 2004; p.189-204.

SHIRANE, G. *et al.* En: J. Phys. Soc. Jpn. Vol. 17; 1962; p.1598.

SKOOG, Douglas A y LEARY, James J. Análisis Instrumental. Madrid: McGraw-Hill. 1994. p. 449-469.

STEVENS, J.G. Mössbauer Mineral Handbook. North Carolina: Asheville. 1998. p.298.

SONI, P. R. Mechanical Alloying: Fundamentals and Applications. Cambridge. 1998. p. 30.

SURYANARAYNA, C. Mechanical Alloying and Milling. En: Progress in Materials Science. Vol. 46; 200; p.98-103.

TEILLET, J and VARRET, F. MOSFIT Program. Université du Maine, Le Mans, unpublished.

TKACOVA, K.; SEPELAK, V.; STEVULOVA, N and BOLDYREV, V.V. Structure–Reactivity Study of Mechanically Activated Zinc Ferrite. En: Journal of Solid State Chemistry. Vol. 123; 1996; p. 100-108.

WELHAM, N.J. Mechanochemical Reduction of FeTiO₃ by Si. En: Journal of Alloys and Compounds. Vol. 274; 1998; p. 303-307.

_____ and LLEWELLYN, D.J. Mechanical Enhancement of the Dissolution of Ilmenite. En: Materials Engineering. Vol. 11, No 9; 1998), p. 827-841.

WEEBER, A.W.; HAAG, W.J.; WESTER, J:H.and BAKKER, H. Differences in the amorphization reaction by mechanical alloying of Ni-Zr resulting from different ball-milling techniques. En: Journal of the Less Common Metals. Vol. 140; 1988; p. 119-127

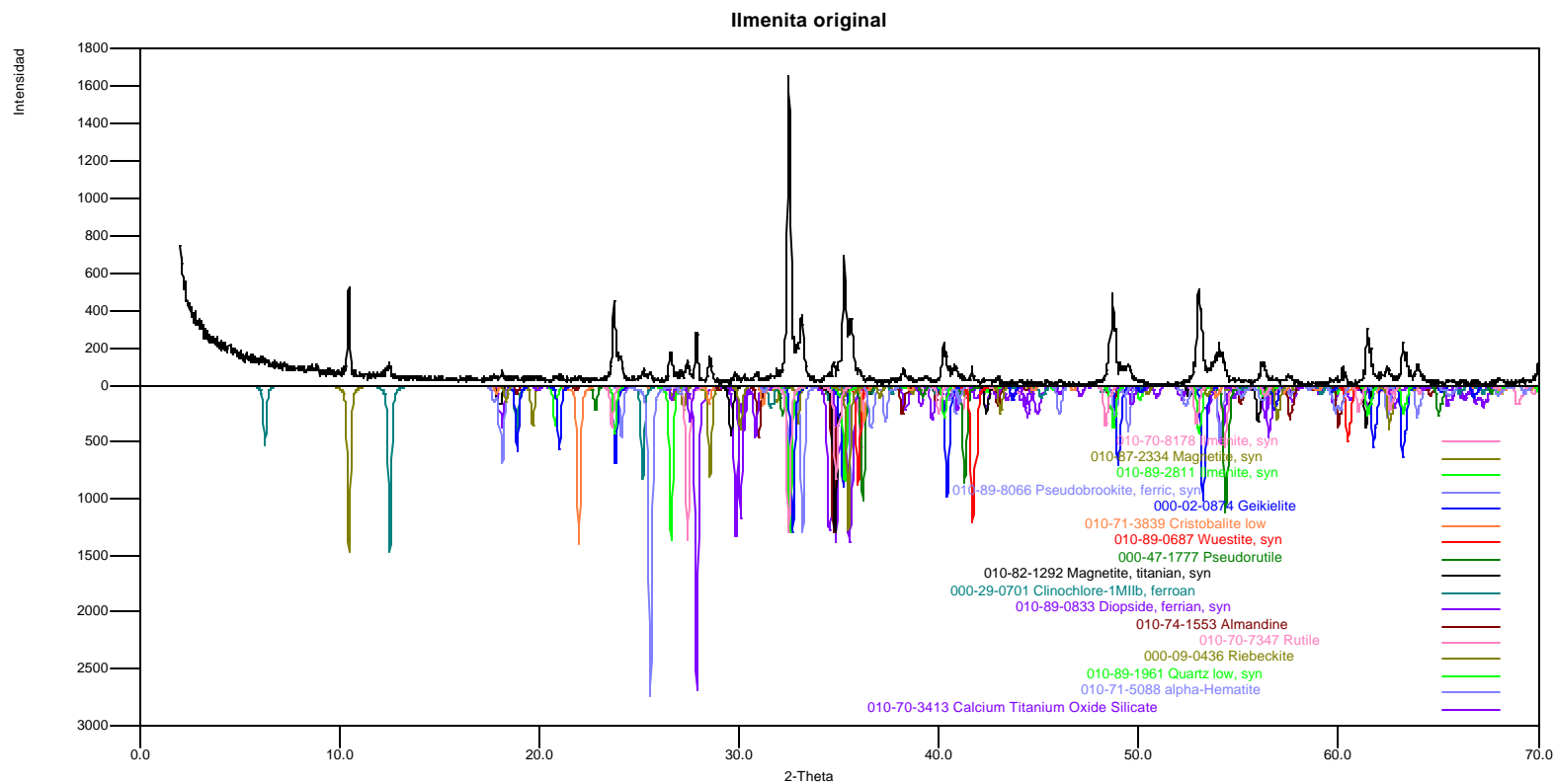
WECHSLER, B.A.; PREWITT, C.T. En: *Am. Mineral.* Vol.69; 1984; p.176.

WILLARD, Hobart; LYNNE, Herrit y DEAN, Jhon. Métodos Instrumentales de Análisis. México: Compañía editorial, 1977.

ZAUSCHER, Fernando. Manual para el laboratorio de análisis cualitativo. Universidad Industrial de Santander. 1991.

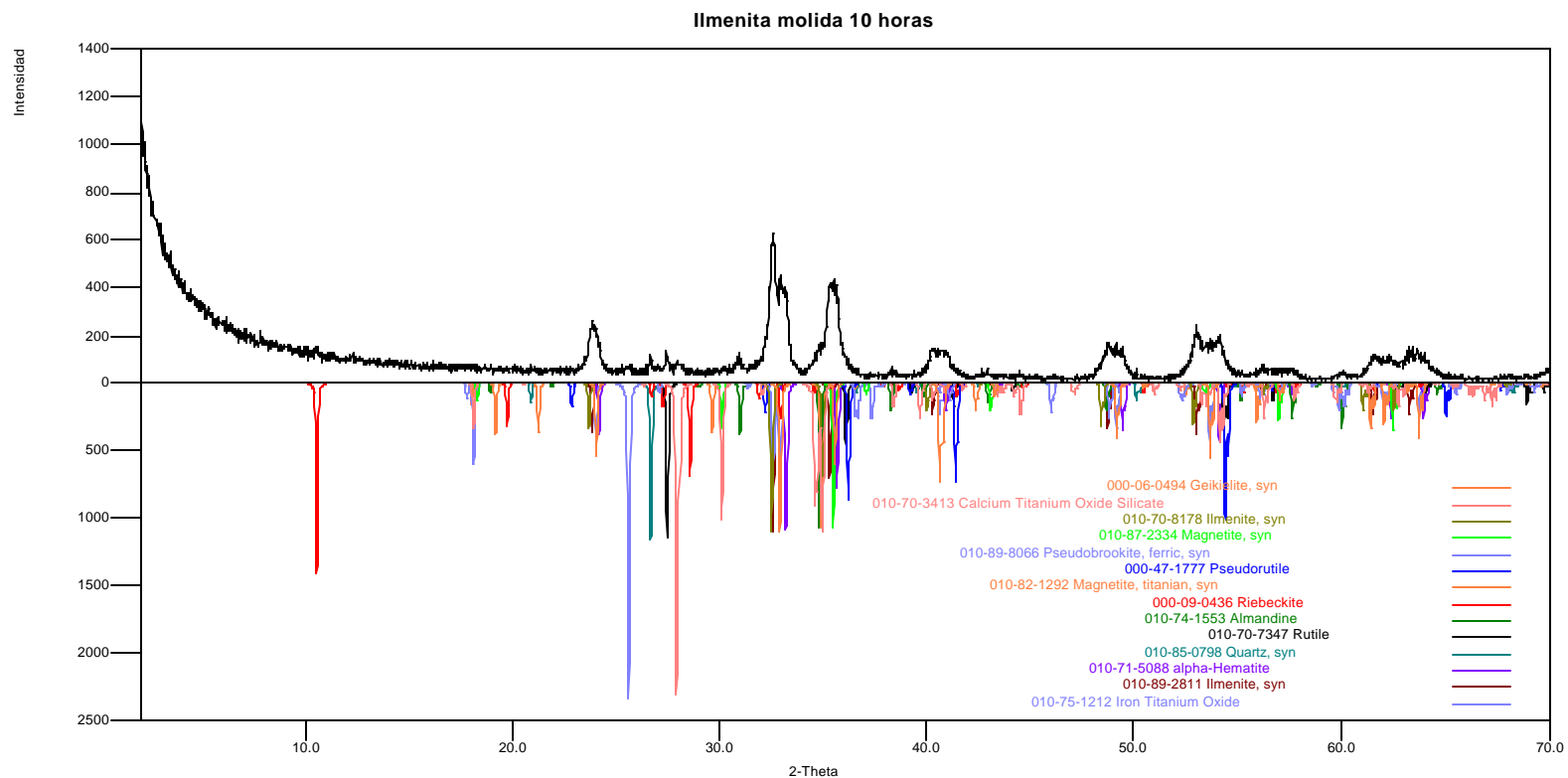
ANEXO A

Difractograma de la muestra de ilmenita original



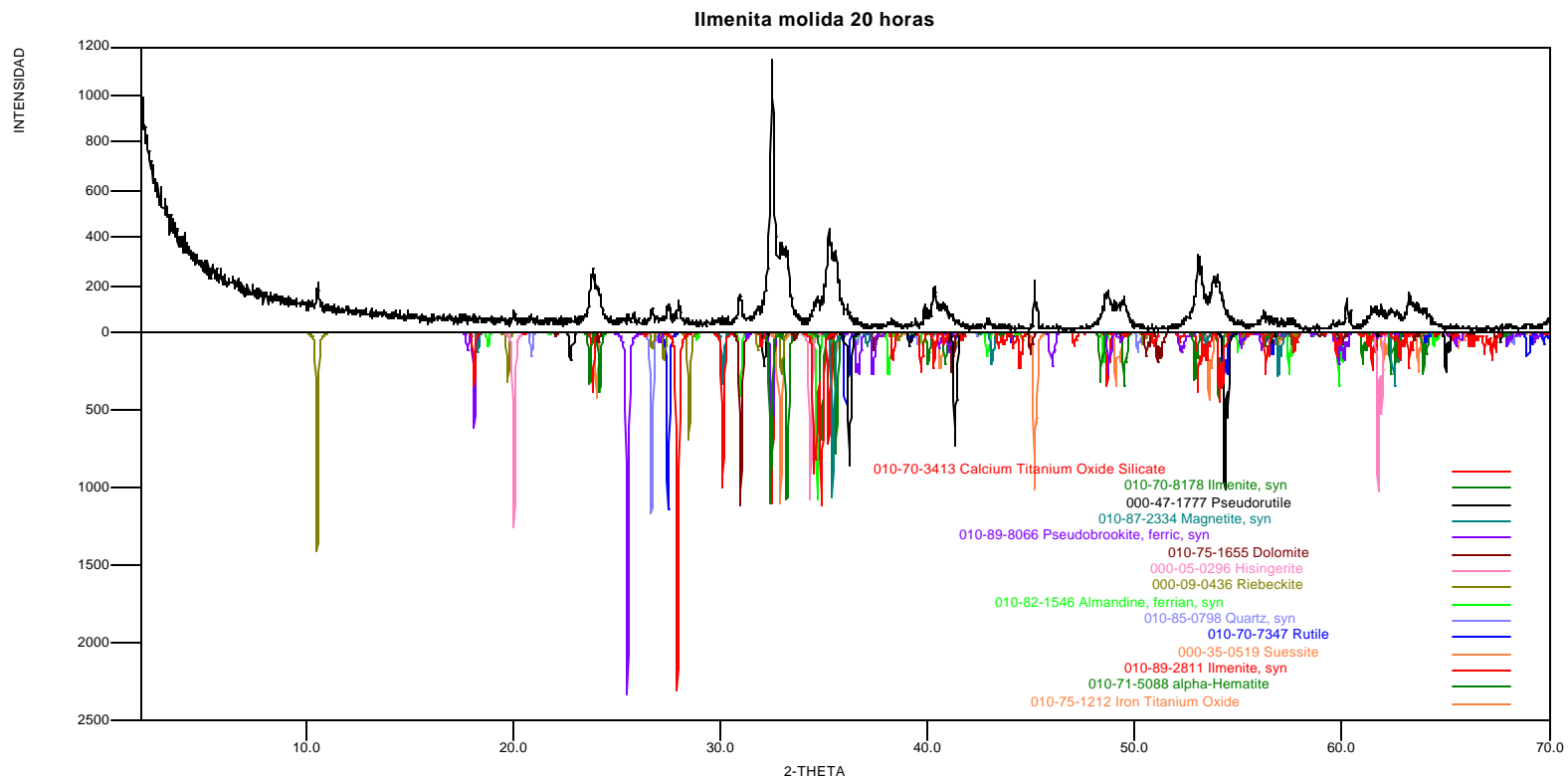
ANEXO B

Difractograma de la muestra de ilmenita molida por 10 horas



ANEXO C

Difractograma de la muestra de ilmenita molida por 20 horas



ANEXO D

Difractograma de la muestra de ilmenita molida por 40 horas

