

**IDENTIFICACIÓN ELECTROQUÍMICA DE ILMENITA FeTiO_3 EN
CONCENTRADOS Y COLAS PRODUCTO DEL BENEFICIO DE ARENAS
NEGRAS.**

Jovannis Alexander Comas Cabrales

Angel Jovanny Becerra Pinto

ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES

FACULTAD DE INGENIERÍA FÍSICOQUÍMICAS

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

BUCARAMANGA

2014

**IDENTIFICACIÓN ELECTROQUÍMICA DE ILMENITA FeTiO_3 EN
CONCENTRADOS Y COLAS PRODUCTO DEL BENEFICIO DE ARENAS
NEGRAS.**

**Trabajo de investigación, presentado como requisito para optar el título de ingeniero
metalúrgico**

Jovannis Alexander Comas Cabrales

Angel Jovanny Becerra Pinto

Director:

**Ángel Manuel Meléndez Reyes
Químico, PhD en Ciencias Químicas.**

Codirector:

**Julio Andrés Pedraza Avella
Químico, PhD en Ciencias Químicas.**

**ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
FACULTAD DE INGENIERÍA FÍSICOQUÍMICAS
UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
BUCARAMANGA**

2014

DEDICATORIA

Dedico este trabajo de grado culminado con mucho esfuerzo primordialmente a Dios, por haberme dado la vida, la salud y la sabiduría para lograr todos mis objetivos.

A mi madre Maritza Cabrales, por haberme apoyado en todo momento, por su confianza, por sus consejos, sus enseñanzas, por la motivación que me ha permitido ser una persona de bien y por su amor.

A mi padre Jovannis de Jesús Comas, a quien le debo todo en la vida, le agradezco la comprensión, la confianza, la paciencia y el apoyo que me brindó para culminar mi carrera profesional y por su amor.

A mi hermano Juan David Comas, porque siempre he contado con su apoyo y amistad.

A mi novia Jessica Sánchez por su apoyo incondicional, por su confianza y su amor.

A todas aquellas personas y amigos que hicieron parte de este proyecto, especialmente al profesor Ángel Meléndez, por brindarme su afecto y confianza en la realización de este proyecto.

JOVANNIS ALEXANDER COMAS CABRALES

Por mi parte quiero dedicarle este trabajo a mis padres Marco Tulio Becerra y Cándida Pinto Barajas por haberme brindado todo su apoyo, su comprensión, su cofinancia, pero sobre todo por haberme brindado sus consejos ya que gracias a ellos me he formado como una gran persona en estos años de estudio.

ANGEL JOVANNY BECERRA PINTO

AGRADECIMIENTOS

Al ser este trabajo la culminación de nuestra formación académica, de grandes experiencias vividas que de una o diversas maneras nos formaron como personas y como profesionales en la universidad, en primera instancia le damos gracias a Dios porque día a día nos guió de la mejor manera posible y nos brindó la fuerza para seguir adelante en los momentos difíciles, así como como en cada logro alcanzado.

Agradecemos a los integrantes del Laboratorio de Electroquímica y del grupo GIMBA, quienes hicieron parte de este trabajo con cada uno de sus aportes, a nuestros compañeros de la escuela de ingeniería metalúrgica quienes nos acompañaron hombro a hombro en nuestra vida estudiantil, y aprendimos grandes cosas.

A nuestro director Dr. Ángel Manuel Meléndez Reyes por su constante guía, paciencia, y confianza durante el transcurso de esta investigación, de usted aprendimos la dedicación, la constancia y el amor por la investigación, pero sobre todo aprendimos a ser grandes personas. A nuestro codirector Julio Andrés Pedraza Avella por habernos brindado la confianza de realizar este proyecto.

Un especial agradecimiento al laboratorio de difracción de rayos X, al Dr. José Antonio Heno Martínez y sus colaboradores por la amabilidad y la disposición que tuvieron en la realización de las mediciones requeridos por nosotros. A la Física Carolina Mendoza Luna, profesional del laboratorio de microscopía por su amabilidad y disposición. A Andrés Fabián Gualdrón Reyes ya que sin el aporte realizado a nuestro proyecto no hubiera sido posible desarrollarlo de una manera sencilla. A Javier Gaitán técnico del laboratorio de beneficio de minerales por habernos brindado todas sus experiencias para realizar los procesos de la forma más completa posible.

Al Centro de Materiales y Nanociencias y a la Universidad Industrial de Santander por darnos la oportunidad de realizar la presente investigación.

Contenido

INTRODUCCIÓN	15
1. ANTECEDENTES	17
1.1 CONCENTRACIÓN DE ILMENITA.....	17
1.2 CARACTERIZACIÓN DE MINERALES.....	20
1.2.1 Identificación electroquímica de óxidos de hierro	20
2. OBJETIVOS	23
2.1 OBJETIVO GENERAL.....	23
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	23
3. DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL.....	24
3.1 CONCENTRACIÓN GRAVIMÉTRICA.....	24
3.2 CONCENTRACIÓN MAGNÉTICA EN SECO.....	24
3.3 CONCENTRACIÓN MAGNÉTICA EN HÚMEDO.....	24
3.4 PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES	25
3.5 PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS	25
3.5.1 Electrodos de pasta de carbono CPE.....	25
3.6 MEDIDAS ELECTROQUÍMICAS.....	26
3.7 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	26
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	27
4.1 CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	28
4.2 CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.....	33
4.3 IDENTIFICACIÓN ELECTROQUÍMICA DE ILMENITA EN ARENAS NEGRAS Y LOS PRODUCTOS DE SU BENEFICIO.....	36
5. CONCLUSIONES	40
6. RECOMENDACIONES.....	41
REFERENCIAS.....	42
BIBLIOGRAFIA	45

LISTA DE TABLAS

Pág.

Tabla 1. Densidades de los minerales identificados en las muestras concentradas.....	31
--	----

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Esquema de una mesa Wilfley.	18
Figura 2. Voltamperograma de un electrodo ilmenita en una solución 450 g L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ a 60 ° C.....	22
Figura 3. Porcentajes de los productos obtenidos por concentración gravimétrica (SG) a distintos ángulos de inclinación de la mesa Wilfley a) 11°, b) 12°, c) 13° y d) 14°. Porcentajes de los productos obtenidos por separación magnética por vía seca (MS) y por vía húmeda (MH), separados previamente por concentración gravimétrica.	27
Figura 4. Difractograma de la arena negra comparada con los patrones de difracción de ilmenita, hematita, cuarzo y zircón. Sobre la figura se indican los índices de Miller correspondientes a los planos de reflexión de la ilmenita.	29
Figura 5. Patrones de difracción de rayos X de los concentrados obtenidos por, A) concentración gravimétrica, B) concentración magnética en seco y C) concentración magnética en húmedo para a) 11°, b) 12°, c) 13° y d) 14°. Patrones característicos de ilmenita (línea sólida) y del zircón (línea punteada).	30
Figura 6. Resultados de los análisis semicuantitativos de los productos obtenidos por concentración gravimétrica (SG), separación magnética vía seca (MS) y separación magnética vía húmeda (MH) a diferentes ángulos de inclinación de la mesa concentradora.	32
Figura 7. Razón de enriquecimiento de los concentrados correspondientes a la concentración a) gravimétrica SG, b) magnética vía seca MS y c) magnética en vía húmeda MH, a diferentes ángulos de inclinación de la mesa concentradora.	33
Figura 8. Micrografías FESEM de electrones retrodispersados de la muestra prístina de arena negra (cabeza) obtenidas a diferentes aumentos: a) 150x y b) 500x. Los símbolos corresponden a partículas de ilmenita (+), cuarzo (x), zircón (o) y aluminosilicato (*)...34	

Figura 9. Micrografías FESEM de electrones retrodispersados de los concentrados a) gravimétricos SG11 y b) magnético MS14 y c) la cola correspondiente MS14C obtenidas a 150x. Los símbolos corresponden a las partículas de ilmenita (+), cuarzo (x), zircón (o) y aluminosilicato (*). d) Análisis elemental de la muestra MS14C.....35

Figura 10. Voltamperogramas cíclicos correspondientes a la caracterización de los productos de los diferentes procesos de concentración: a) concentración gravimétrica SG, b) concentración magnética vía seca MS y c) concentración magnética vía húmeda MH a diferentes ángulos de inclinación de la mesa concentradora. Los resultados anteriores se comparan con la cabeza o muestra prístina de arena negra AN.....37

Figura 11. Voltamperogramas correspondientes a los concentrados de diferentes procesos de concentración para un ángulo de inclinación de la mesa concentradora igual a 14°: concentración gravimétrica (SG), concentración magnética vía seca (MS) y concentración magnética vía húmeda (MH)..... 39

RESUMEN

Título: Identificación electroquímica de ilmenita FeTiO_3 en concentrados y colas producto del beneficio de arenas negras.*

Autores: Becerra Pinto, Angel Jovanny. Comas Cabrales, Jovannis Alexander.**

Palabras clave: Concentración gravimétrica, concentración magnética, voltamperometría de disolución reductiva, identificación electroquímica de partículas minerales.

Descripción:

Una muestra de arena negra de una playa del municipio de Barbacoa Nariño fue concentrada gravimétricamente en una mesa Wilfley, tomando como variable su ángulo de inclinación ($11^\circ, 12^\circ, 13^\circ, 14^\circ$), para posteriormente ser concentrada por separación magnética en seco y húmedo con el fin de obtener concentrados ricos en ilmenita. Con el objetivo de saber qué tan efectivo son los procesos de concentración, se propone una alternativa a la caracterización convencional por difracción de rayos X (DRX) usando voltamperometría cíclica y la elaboración de electrodos de pasta de carbono (CPE). La metodología planteada consistió en dispersar cada uno de los productos de la concentración obtenidos y la muestra original en CPE, para así identificar ilmenita voltamperométricamente a través de su disolución reductiva. Los resultados obtenidos en la caracterización por electrodos de pasta de carbono fueron validados por DRX y microscopía electrónica de barrido de emisión de campo con análisis elemental (FESEM-EDS). La metodología propuesta se puede considerar como una alternativa mucho más rápida y económica para la identificación de ilmenita en arenas negras. La concentración gravimétrica a un ángulo de inclinación de la mesa Wilfley de 14° , seguida por concentración magnética en seco produjo la mayor razón de enriquecimiento. A pesar de las asociaciones mineralógicas, el mejor concentrado tiene un contenido de ilmenita de 90 % en peso.

*Proyecto de grado

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

Director: Prof. Dr. Ángel Manuel Meléndez Reyes

Codirector: Prof. Dr. Julio Andrés Pedraza Avella.

ABSTRACT

Title: Electrochemical identification of ilmenite FeTiO_3 in concentrates and tails product of black sand ore beneficiation.*

Authors: Becerra Pinto, Angel Jovanny. Comas Cabrales, Jovannis Alexander. **

Keywords: Gravimetric concentration, magnetic concentration, reductive dissolution voltammetry, electrochemical identification of mineral particles.

Abstract

A sample of black sand of a beach of the municipality of Barbacoa Nariño was concentrated gravimetrically in a table Wilfley. The angle of inclination of the table surface was a variable (11° , 12° , 13° , 14°). In order to obtain ilmenite concentrates, gravimetric concentrates were concentrated again by wet and dry magnetic separation. In order to determine the effectiveness of the concentration processes, herein is proposed an alternative to conventional characterization by X-ray diffraction (XRD) using cyclic voltamperometry and the elaboration of carbon pasta electrodes (CPE). The strategy consists of dispersing each of the products of the concentration obtained and the pristine sample in CPE. In this way, identification of ilmenite was performed using voltammetry of reductive dissolution. The results obtained in the characterization of samples using carbon paste electrodes were validated by XRD and field emission electronic microscopy with chemical analysis (FESEM-EDS). The methodology proposed can be considered to be a much more rapid and economic alternative for the identification of ilmenita in black sands. Concentration in Wilfley table inclined at an angle of 14° followed by dry magnetic concentration, leads to higher enrichment grade. In spite of mineralogical associations, the best concentrate contains 90 % ilmenite.

*Degree project

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.
Director: Prof. Dr. Ángel M. Meléndez Reyes
Codirector: Prof. Dr. Julio Andrés Pedraza Avella.

INTRODUCCIÓN

La ilmenita es una de las principales menas de titanio Ti y fuente de dióxido de titanio TiO_2 [1]. Por un lado, el Ti es un metal estratégico útil en las industrias aeronáutica, espacial, energética, médica, entre otras, debido a sus características físicas (alta resistencia mecánica) y químicas (alta resistencia a la corrosión); mientras que el TiO_2 es ampliamente utilizado en las industrias de pinturas, papel, porcelana, plásticos y fibras [2]; así mismo es un material muy atractivo para el desarrollo de procesos fotocatalíticos [3]. Por lo tanto, la obtención de la ilmenita es de gran importancia en la sociedad actual.

Colombia tiene grandes recursos de ilmenita en depósitos de arenas negras que se encuentran ubicadas en zonas costeras [4], con el atractivo que estos depósitos son renovados por las mareas; sin embargo, hasta el momento en Colombia el procesamiento de estos depósitos para el beneficio metalúrgico de ilmenita existe a pequeña escala. Con el fin de obtener ilmenita de la manera más sencilla, económica y eficiente, es importante evaluar diferentes métodos de concentración de ilmenita proveniente de depósitos en Colombia, y también las variables que puedan influir en dichos métodos.

Con el paso del tiempo, el estudio mineralógico en todo el proceso de beneficio ha cobrado cada vez mayor interés a nivel internacional, ya que la caracterización mineralógica de concentrados y colas (residuos) en operaciones mineras (mineralogía de procesos), es indispensable como soporte para el ingeniero metalúrgico en la planeación, optimización y monitoreo de los diversos procesos de recuperación.

Determinar el grado de concentración de un mineral es fundamental para diseñar y operar un proceso de extracción con eficiencia. La producción diaria en una mina demanda el análisis de un número elevado de muestras, por lo que es necesario contar con métodos rápidos y efectivos para analizar gran cantidad de muestras a un menor costo que los métodos convencionales de difracción de rayos X (XRD), fluorescencia de rayos X (XRF), microscopía electrónica de barrido y análisis elemental (SEM-EDS), los cuales permitan

evaluar la efectividad de los procesos de concentración de ilmenita o del titanio en este mineral.

Aquí se proponen diferentes maneras de concentrar ilmenita a partir de arenas negras por métodos de concentración gravimétrica y magnética. En el primero se estudia la influencia de diferentes ángulos de inclinación de la mesa Wilfley en la concentración de ilmenita, mientras que en el segundo el tipo de separación magnética, por la vía seca o húmeda. Con el fin de saber qué tan efectivo es el proceso de concentración y así contar con un alternativa más rentable que las técnicas establecidas (XRD y SEM-EDS), se propone una nueva alternativa basada en métodos electroquímicos para identificar ilmenita en arenas negras y en los productos de la concentración de ilmenita.

1. ANTECEDENTES

La producción mundial de concentrados de titanio es aproximadamente 5.5 millones de toneladas anuales, de las cuales el 90% es ilmenita y el 10% restante es rutilo [1]. En el año 2005, los mayores productores de ilmenita fueron Australia, África del Sur y Canadá, mientras que de rutilo fueron Australia, África del Sur y Ucrania. Hasta el momento Australia es el mayor productor mundial de concentrados minerales de titanio, aportando un 24 % de la producción mundial de ilmenita y 45 % de la producción de rutilo.

La ilmenita se encuentra principalmente en dos tipos de depósitos, en un caso asociada a rocas en los cauces de ríos y, por el otro, en placeres asociadas a arenas negras, las cuales frecuentemente se hallan en áreas aledañas a cauces naturales y en zonas costeras [2]. En estos últimos depósitos son renovables, ya que la marea arrastra hacia la playa sedimentos ricos en ilmenita [5]. Generalmente la ilmenita en arenas negras no es tan frecuente encontrarla en concentraciones que hagan económicamente viable su extracción, además se encuentra frecuentemente asociada a hematita, lo cual dificulta su extracción.

En Colombia existen depósitos de arenas negras con cantidades apreciables de minerales de titanio, entre estos depósitos se encuentra el yacimiento Puerto Colombia Atlántico el cual presenta un grado de liberación alto (aproximadamente 95%) para los minerales ilmenita, magnetita, rutilo, zircón, monazita, torita y esfena [1-3].

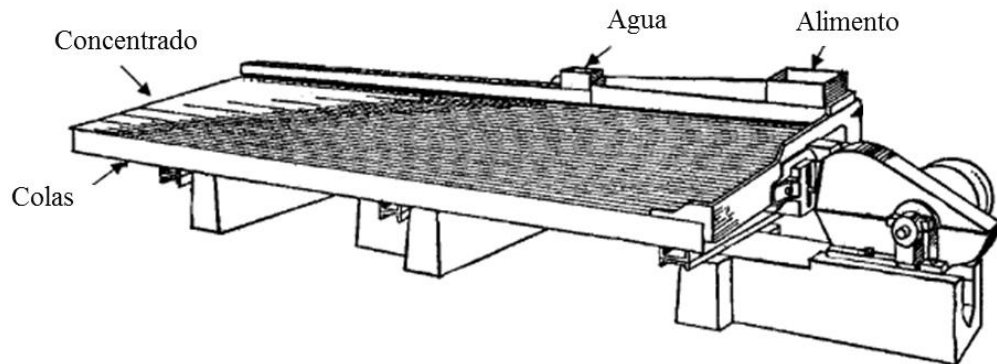
1.1 CONCENTRACIÓN DE ILMENITA

En el contexto del beneficio de minerales la concentración es el proceso físico que tiene por objetivo enriquecer especies mineralógicas económicamente útiles de un mineral, mediante la separación de los componentes sin valor económico, aprovechando las propiedades físicas de los minerales tales como la densidad, la susceptibilidad magnética, la conductividad eléctrica, entre otros. La especies enriquecidas por estos métodos físicos constituyen los concentrados, un producto intermedio entre el estado natural del mineral y el producto puro

utilizable comercialmente, mientras que las especies sin valor económico constituyen la ganga.

La ilmenita en las arenas negras puede ser concentrada gravimétricamente en una mesa Wilfley (Figura 1), aprovechando la diferencia de densidades entre el mineral valioso y los minerales de ganga [5]. Las mesas concentradoras son aparatos de concentración gravimétrica con flujo laminar sobre una superficie inclinada, donde a través de fuerzas dinámicas (sacudidas), de gravedad, fricción y corrientes laminares de agua es posible la separación de los minerales. Debido a la distribución del material en forma de un abanico sobre la tabla de la mesa, uno puede obtener bandas específicas de mineral de una manera selectiva. Este es un método de concentración sencillo, de alta capacidad, eficiencia, bajo costo, y en donde no se utilizan reactivos. La efectividad de una mesa concentradora depende de la homogeneidad del material de alimentación y de la densidad de pulpa, ya que cualquier fluctuación altera las condiciones de transporte del agua hacia afuera de la corriente. Frecuentemente se le utiliza como una etapa de pre concentración [6].

Figura 1. Esquema de una mesa de Wilfley.



En el beneficio de ilmenita el ángulo de inclinación de la mesa Wilfley es determinante para su separación de la ganga, tanto para la concentración primaria como para la limpieza. En el proceso de concentración de ilmenita a partir de arenas negras en las granulometrías más finas existe un aumento en la ley de titanio, independientemente del ángulo de inclinación de

la mesa concentradora; mientras que la ley en fracciones granulométricas gruesas ($> 0,30$ mm) es baja (<1.3 %). La inclinación adecuada en la concentración primaria es de $3,0^\circ$ mientras que para la etapa de limpieza $6,0^\circ$ [4].

Otra alternativa de concentración para arenas negras es la separación magnética, la cual presenta la ventaja de ser sencilla, de bajo costo y eficiente para separar material magnético. Esta es una técnica que aprovecha la diferencia en la susceptibilidad magnética de los minerales al colocarlos en un campo magnético. Entre los minerales que se benefician por concentración magnética encontramos principalmente minerales con propiedades ferromagnéticas, por ejemplo, ilmenita, rutilo, wolframita, monacita, siderita, pirrotita, cromita, hematita y algunos minerales de manganeso [6].

La magnetita e ilmenita pueden ser separadas magnéticamente a baja intensidad; sin embargo, la recuperación de ilmenita en algunos depósitos puede presentar dificultades debido a la presencia de granate, ya que ambos minerales tienen densidades y susceptibilidades magnéticas similares [7-8]. En estos casos, para lograr la separación de ilmenita se utiliza separación electrostática. Por tanto, la combinación de la concentración gravimétrica, magnética y electrostática puede ser útil para separar magnetita e ilmenita.

Existen indicadores metalúrgicos que permiten evaluar la separación efectuada en operaciones o procesos de concentración. Entre estos pueden mencionarse los siguientes [9]:

Recuperación metalúrgica R_m . Es la razón entre la masa del material valioso obtenido en el concentrado y la masa de material útil de la alimentación.

$$R_m = \left(\frac{t_a - t_t}{t_c - t_t} \right) \frac{t_c}{t_a} \quad (1)$$

donde t_a , t_c y t_t son los tenores del componente valioso en la alimentación, el concentrado y las colas.

Razón de enriquecimiento R_e . Es la razón que existe entre ley (o porcentaje) del mineral útil en el concentrado respecto a la ley (o porcentaje) del mismo mineral en la alimentación.

$$R_e = \frac{t_c}{t_a} \quad (2)$$

Razón de concentración R_c . Es la razón entre la masa de alimentación y la masa de concentrado.

$$R_c = \left(\frac{t_c - t_t}{t_a - t_t} \right) \quad (3)$$

1.2 CARACTERIZACIÓN DE MINERALES

Las técnicas fisicoquímicas de caracterización de minerales tienen un papel muy importante en los procesos de exploración y explotación minera. Estas técnicas permiten obtener un estudio mineralógico detallado de las asociaciones minerales presentes en un depósito, ayudando a confirmar o descartar la viabilidad de la explotación de un yacimiento [10].

La difracción de rayos X es una de las técnicas más utilizadas para la caracterización de minerales, permite identificar los minerales por su estructura cristalina e indirectamente estimar la composición de la muestra analizada con una buena aproximación del contenido de elementos mayoritarios presentes. Por otro lado, el microscopio electrónico de barrido se basa en la obtención de una imagen de la muestra a partir del barrido de la misma con un haz de electrones, como resultado de las interacciones entre los electrones incidentes y la muestra. Además, el microscopio puede incorporar un detector de rayos X de energía dispersiva que permite identificar cuáles son las energías de los rayos X emitidos por la muestra, y saber que elementos químicos existen en ella.

1.2.1 Identificación electroquímica de óxidos de hierro

La voltamperometría es un método electroquímico ampliamente utilizado para el estudio de procesos de oxidación y reducción de especies disueltas en solución; sin embargo, es posible utilizar esta técnica para el análisis de sólidos [11]. Con este método se obtiene información sobre la reactividad de las especies involucradas, perturbando con un potencial la interfase

electrodo/solución de un electrodo y recibiendo una respuesta en corriente, en condiciones que favorecen la polarización del electrodo de trabajo.

Estudios por voltamperometría de micropartículas han mostrado que es posible identificar distintos oxihidróxidos y óxidos por voltamperometría de disolución reductiva, usando electrodos de grafito impregnado con parafina (PIGE) o aceite de silicón (OIGE) [12-14]. Este método consiste en caracterizar una pequeña muestra de mineral en un PIGE o un electrodo de pasta de carbono (CPE), en contacto con un electrolito soporte que favorezca la disolución reductiva de la muestra sólida. En el caso del CPE, al ser la superficie de este electrodo hidrófoba, las reacciones sólo tienen lugar en la interfase sólido/líquido [15-19].

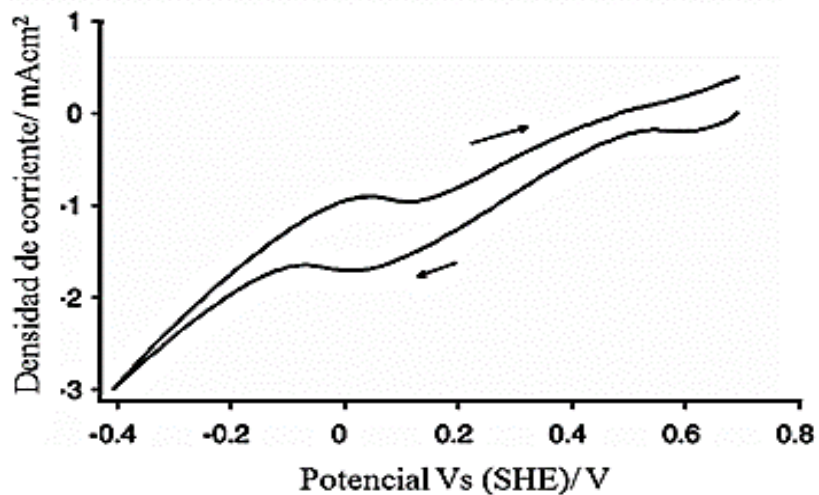
La voltamperometría de disolución reductiva se ha usado para identificar minerales de hierro (por ejemplo, goethita, magnetita, entre otros), y las respuestas dependen de la composición y forma de las partículas que se estén analizando, siendo una alternativa de caracterización cuantitativa y cualitativa de minerales de hierro [12-14].

Usando un electrodo masivo de ilmenita se ha mostrado que en potenciales de 0,65 y 0,1 V vs SHE se presentan dos picos voltamperométricos cuando el barrido de potencial es iniciado e dirección negativa (Figura 2) [20]. Estos picos son asociados a la reducción de hierro(III) en solución o en estado sólido [ec. (4)] y de titanio(IV) de la ilmenita [ec. (5)]



El hierro y el titanio en la ilmenita puede presentar dos estados de oxidación ($\text{Fe}^{2+}\text{Ti}^{4+}$ y $\text{Fe}^{3+}\text{Ti}^{3+}$) aunque el estado de oxidación predominante es Fe^{2+} [21]. La presencia del estado de oxidación Fe^{3+} puede ser atribuido a impurezas de Fe_2O_3 .

Figura 2. Voltamperograma de un electrodo ilmenita en una solución 450 g L⁻¹ de H₂SO₄ a 60 ° C. Adaptado de la referencia [20].



Tomando en cuenta los antecedentes antes presentados, se plantea la siguiente hipótesis:

Es posible identificar ilmenita en arenas negras y en los productos de su beneficio (concentrados y colas) por voltamperometría de redisolución reductiva usando electrodos de pasta de carbono.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Identificar electroquímicamente ilmenita en muestras multiminerales de arenas negras, concentrados y colas obtenidos por concentración gravimétrica y separación magnética, para evaluar su proceso de beneficio.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Determinar el ángulo de la mesa Wilfley que lleva a un mayor grado de enriquecimiento.
- ✓ Determinar cuál es el método de concentración más adecuado para separar ilmenita del material de ganga.
- ✓ Proponer un método electroquímico para identificar ilmenita en los productos de la concentración de arenas negras.
- ✓ Validar los resultados obtenidos por voltamperometría de disolución reductiva con análisis semicuantitativos de difracción de rayos X.

3. DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL

3.1 CONCENTRACIÓN GRAVIMÉTRICA.

200 kg de arena negra procedente de Barbacoa Nariño fue muestreada medio la técnica de cono y cuarteo hasta obtener una muestra representativa de 20 kg, esta fue dividida en 4 partes iguales. Cada muestra de 5 kg fue concentrada en una mesa Wilfley (tamaño 13, MSI Industries Inc., Denver, Colorado) a distintos ángulos: 11°, 12°, 13° y 14°, los cuales fueron seleccionados incrementando el ángulo de inclinación de la mesa a partir de 6°. Con el fin de lograr una mayor concentración, los medios fueron recirculados en la mesa Wilfley. El caudal de alimentación fue 0,6 Ls⁻¹ manteniendo una vibración intermedia (4 en escala de 1 a 10). El mineral fue suministrado a la mesa en forma de pulpa (70% líquido y 30% mineral) a través de una tolva con agitación constante. Al terminar la concentración los productos (concentrado, medios y ganga) se secaron en un horno a 80 °C.

3.2 CONCENTRACIÓN MAGNÉTICA EN SECO

La concentración magnética por vía seca se realizó en un separador magnético de tambor (WEDAG). El separador magnético se alimentó a través de una tolva con 300 g de cada uno de los cuatro concentrados secos obtenidos para cada ángulo con la mesa Wilfley. De esta manera, se obtuvieron cuatro concentrados y la respectiva ganga.

3.3 CONCENTRACIÓN MAGNÉTICA EN HÚMEDO

La concentración magnética en húmedo se realizó en un separador magnético de alta intensidad (Carpco Inc., Jacksonville Florida). Esta separación se realizó con 300 g de cada uno de los cuatro concentrados secos obtenidos para cada ángulo con la mesa Wilfley. Este procedimiento constó de dos etapas pensando en que la muestra podría contener magnetita. Primero se separó el mineral magnético del no magnético aplicando una alta intensidad (4 A), y posteriormente se impuso un baja intensidad (0.5 V). El concentrado se alimentó en forma de pulpa en una relación 30/70 sólido/líquido a través de una tolva con agitación constante.

3.4 PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES

Se prepararon soluciones de ácido clorhídrico 4 M (Merck, grado analítico) usando agua desionizada de alta pureza ($18.2 \text{ M } \Omega \text{ Cm}^{-1}$).

3.5 PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS

3.5.1 Electrodo de pasta de carbono CPE.

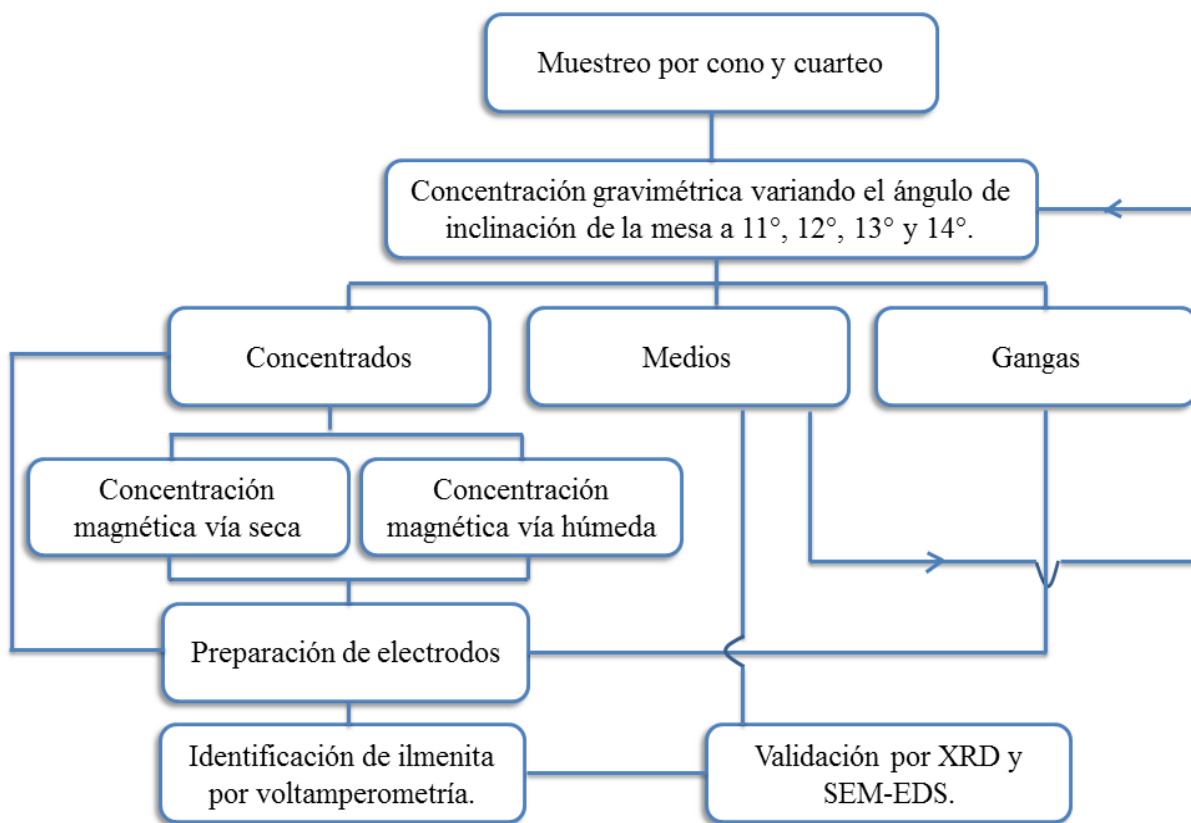
Se preparó 0.5 g de pasta de carbono mezclando 26 % de la muestra sólida, 39 % de grafito (Alfa Aesar, pureza 99.9995 %) y 35 % de aceite de silicón $\text{C}_7\text{H}_8\text{OSi}$ (Aldrich, 0.963 g/mL) en un mortero de ágata, durante 1 hora y 15 minutos, hasta obtener una pasta homogénea. Inicialmente se adicionó la muestra y el grafito en el mortero de ágata y se mezcló por 10 minutos con una espátula, después se agregó el aceite de silicón a la mezcla y se dejó reposar durante 5 minutos, posteriormente se homogeneizó la pasta con el pistilo del mortero durante 20 minutos. Después la pasta se cuarteo con la espátula durante 10 minutos y finalmente la mezcla se homogeneizó con el pistilo del mortero durante 30 minutos. La pasta fue introducida en una jeringa de 1 mL con un área de contacto superficial de $0,03146 \text{ cm}^2$. El contacto eléctrico entre el electrodo y el potencióstato fue establecido con un alambre de cobre calibre 12, el cual fue soldado a un alambre de platino con soldadura de plata y sólo el alambre de platino entró en contacto con la pasta de carbono. Antes de iniciar cada una de las medidas electroquímicas, la superficie del electrodo fue renovada empujando una pequeña cantidad de pasta de carbono fuera de la jeringa y posteriormente alisando la superficie con una hoja de papel limpia y lisa.

Electrodo de grafito impregnado con parafina PIGE. El electrodo fue preparado impregnando una barra de grafito (Alfa Aesar, pureza 99.9995%, 5 mm de diámetro) en parafina fundida por 2 horas. Las muestras de los concentrados minerales fueron depositadas mecánicamente, presionando y frotando uniformemente el electrodo sobre una pequeña cantidad de la muestra mineral debidamente pulverizada. Después de cada medida la superficie del electrodo fue limpiada sobre una hoja de papel.

3.6 MEDIDAS ELECTROQUÍMICAS

Las medidas electroquímicas se realizaron en una celda convencional de tres electrodos, el electrodo de trabajo fue el electrodo de pasta de carbono, el contraelectrodo una barra de grafito (pureza 99.9995%, Alfa Aesar,) y un electrodo de referencia Ag/AgCl/ KCl (3.0 M) (0.210V vs NHE). Las medidas se realizaron con un potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT302N (Ecochimie, The Netherlands) y el software NOVA 1.10. Después de un estudio de velocidades de barrido, la velocidad de la perturbación fue de 20 mVs⁻¹. Todas las mediciones de voltamperometría se realizaron por duplicado a partir del potencial a circuito abierto.

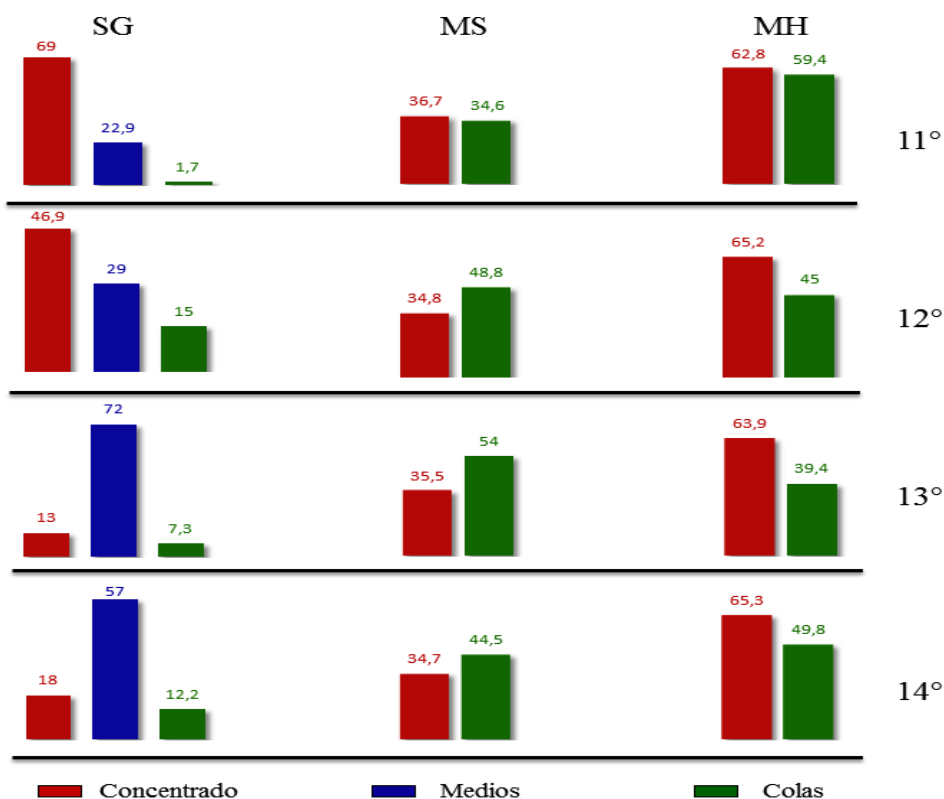
3.7 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL



4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los porcentajes de los productos de la concentración gravimétrica, magnética por vía seca y húmeda son presentados en la Figura 3. En el caso de la concentración gravimétrica SG, los productos concentrados disminuyen a medida que aumenta el ángulo desde 11° hasta 13°, para después aumentar ligeramente al usar un ángulo de 14°, mientras que la cantidad de los medios se comporta de manera contraria. Esto puede deberse a que a medida que se incrementa el ángulo de inclinación de la mesa Wilfley la velocidad de arrastre de la pulpa es mayor y la selectividad de la separación disminuye, debido a la similitud en la densidad de los minerales en la muestra de arena negra (ver más abajo).

Figura 3. Porcentajes de los productos obtenidos por concentración gravimétrica (SG) a distintos ángulos de inclinación de la mesa Wilfley a) 11°, b) 12°, c) 13° y d) 14°. Porcentajes de los productos obtenidos por separación magnética por vía seca (MS) y por vía húmeda (MH), separados previamente por concentración gravimétrica.



Una vez obtenidos los distintos concentrados gravimétricamente, cada uno de ellos fue separado magnéticamente. En la separación magnética por vía seca MS la cantidad de concentrados obtenidos fue muy similar para los cuatro ángulos ~35%, mientras que en la separación magnética en vía húmeda MH se observó un aumento de la cantidad de concentrado a medida que el respectivo alimento proveniente de la separación gravimétrica aumentaba de ángulo. En las separaciones magnéticas sólo se obtuvieron concentrados y material de ganga (colas), debido a las características del proceso. A partir de aquí, los productos de las distintas concentraciones serán nombrados por las siglas de cada proceso (concentración gravimétrica SG, separación magnética por vía seca MS y separación magnética en vía húmeda MH), seguidas del ángulo de inclinación de la mesa Wilfley a partir del cual se obtuvieron los distintos productos en los distintos procesos.

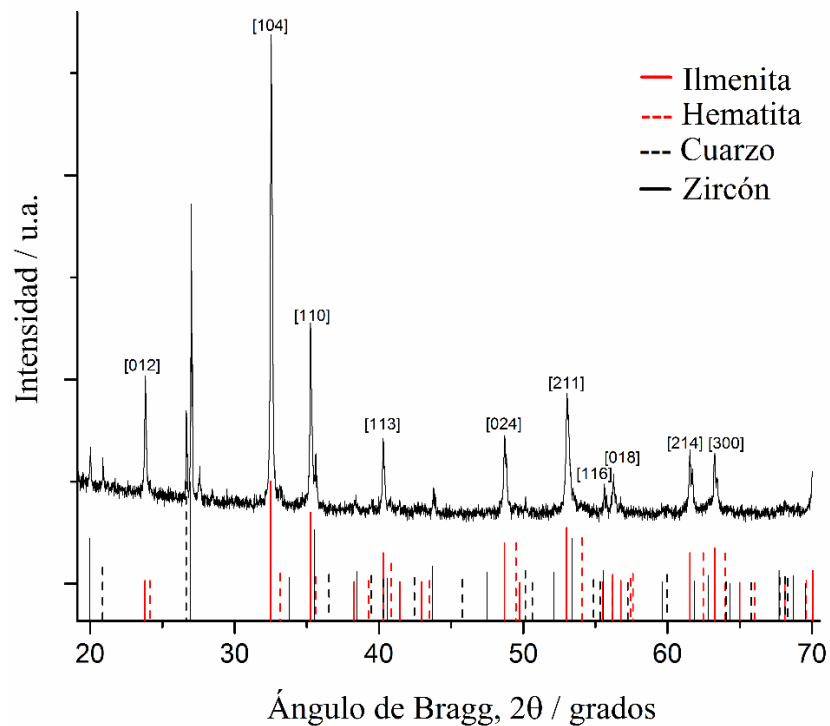
Los productos obtenidos por concentración gravimétrica presentaron una variación de colores asociados al enriquecimiento de ilmenita en los concentrados y a un empobrecimiento de este en las colas (enriquecimiento de material silíceo). Así, los concentrados presentaban un aspecto oscuro, mientras que las colas presentaban una coloración más clara. En el caso de los productos obtenidos por concentración magnética es difícil encontrar diferencias significativas, debido a que los concentrados presentaban colores oscuros.

4.1 CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Con el fin de identificar los minerales presentes en la muestra inicial, esta se caracterizó por difracción de rayos X. En la Figura 4, se muestra el difractograma de la muestra original comparada con los patrones de difracción del ICDD. Las fases identificadas fueron ilmenita FeTiO_3 (PDF 29-0733), hematita Fe_2O_3 (PDF 33-0664), cuarzo SiO_2 (PDF 00-046-1045) y zircón $\text{Zr}(\text{SiO}_4)$ (PDF,010-71-0991) como se muestra en el difractograma. En la Figura 4, se presentan los picos característicos de la ilmenita {012, 104, 110, 113, 024, 116, 211, 018, 214, 300}, cuya reflexión más intensa corresponde al plano [104]. A partir de estos resultados se muestra que las arenas negras están constituidas predominantemente por ilmenita, debido a que los picos de reflexión de este mineral son los más intensos en comparación a los picos

de reflexión de los demás minerales presentes. Por otro lado, la hematita muestra picos de baja intensidad, lo que indica la presencia de sólo una pequeña cantidad en la arena negra. El cuarzo y el zircón se consideran como material de ganga (colas o residuos de la concentración).

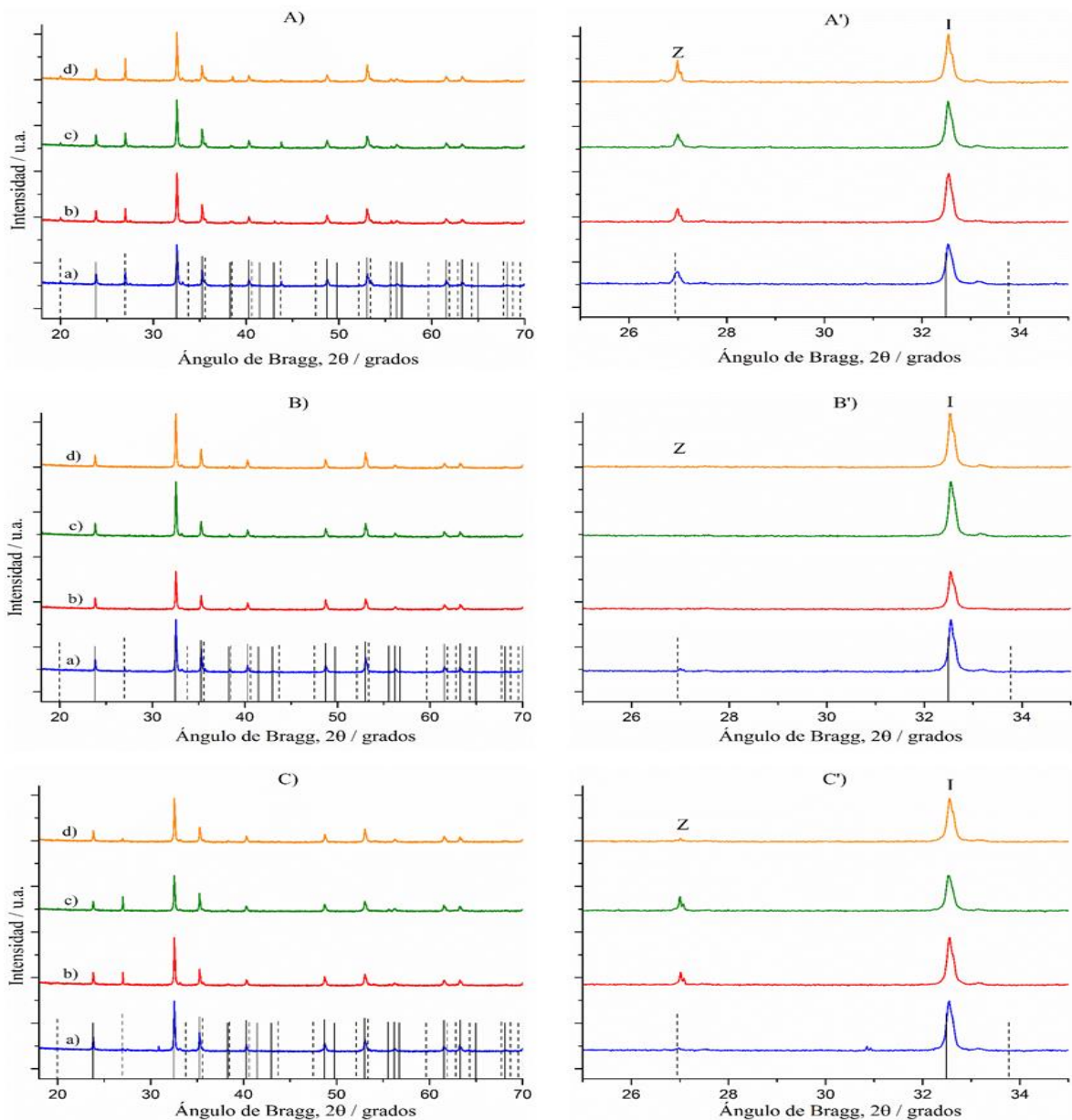
Figura 4. Difractograma de rayos X de la arena negra comparada con los patrones de difracción de ilmenita, hematita, cuarzo y zircón. Sobre la figura se indican los índices de Miller correspondientes a los planos de reflexión de la ilmenita.



Con el fin de caracterizar de mejor manera el proceso de concentración, las muestras concentradas gravimétrica y magnéticamente también fueron caracterizadas por difracción de rayos X (Figura 5). Los mejores resultados fueron obtenidos para la concentración magnética en seco, debido a que se presenta un aumento en la intensidad de los picos de la ilmenita y una disminución considerable de los picos de las colas (cuarzo y zircón), a diferencia de la concentración gravimétrica y concentración magnética en húmedo. En la Figura 5 se comparan los picos de mayor intensidad correspondiente al plano de reflexión

(104) de la ilmenita (I) junto con el del zircón (Zr), para los tres procesos de concentración estudiados.

Figura 5. Patrones de difracción de rayos X de los concentrados obtenidos por, A) concentración gravimétrica, B) concentración magnética en seco y C) concentración magnética en húmedo para a) 11°, b) 12°, c) 13° y d) 14°. Patrones característicos de ilmenita (línea sólida) y zircón (línea punteada).



Con el fin de obtener determinaciones cuantitativas, se realizó a todos los productos de las distintas concentraciones un análisis semicuantitativo por difracción de rayos X, los resultados se muestran en la Figura 6. Se observa que la concentración de ilmenita aumenta en la concentración gravimétrica en el siguiente orden colas < medios < concentrados, mientras que el contenido de cuarzo aumenta en el orden inverso, como se espera para un proceso de concentración. Esto se debe principalmente a la diferencia de densidades entre la ilmenita y el cuarzo (Tabla 1).

Tabla 1. Densidades de los minerales identificados en las muestras concentradas.

Mineral	Densidad (g/cm³)
Hematita	5,26
Ilmenita	4,7
Zircón	4,6 - 4,7
Cuarzo	2,65

En la Figura 6 se muestra que aunque la cantidad de ilmenita en los concentrados de la separación magnética en seco fue ligeramente menor en las colas, la cantidad de zircón aumentó significativamente en las colas. Sin embargo, para la concentración magnética alimentada con los concentrados de la separación gravimétrica a 14°, la cantidad de ilmenita es ~37 % mayor que en las colas y la cantidad de cuarzo fue la menor en los concentrados MS. La Figura 6 confirma los resultados anteriores, mostrando que la ley de ilmenita aumenta conforme aumenta el ángulo de inclinación de la mesa Wilfley de los cuales fueron obtenidos los concentrados utilizados como alimento para la concentración magnética en seco. En la Figuras 6 y 7 también se muestra que los concentrados obtenidos por concentración magnética en húmedo tienen un comportamiento inverso al obtenido en seco. De esta manera se tiene que para la concentración magnética los resultados (razón de enriquecimiento de titanio) son mejores en húmedo para bajos ángulo 11° y 12°, mientras que para altos ángulos 13° y 14° la concentración es mejor al realizarla en seco. Sin embargo, la mejor concentración obtenida es en seco (90 % ilmenita, 5,6 % hematita, 3,7 zircón y 0,7 % cuarzo) habiendo concentrado previamente la ilmenita gravimétricamente.

Figura 6. Resultados de los análisis semicuantitativos de los productos obtenidos por concentración gravimétrica (SG), separación magnética vía seca (MS) y separación magnética vía húmeda (MH) a diferentes ángulos de inclinación de la mesa concentradora.

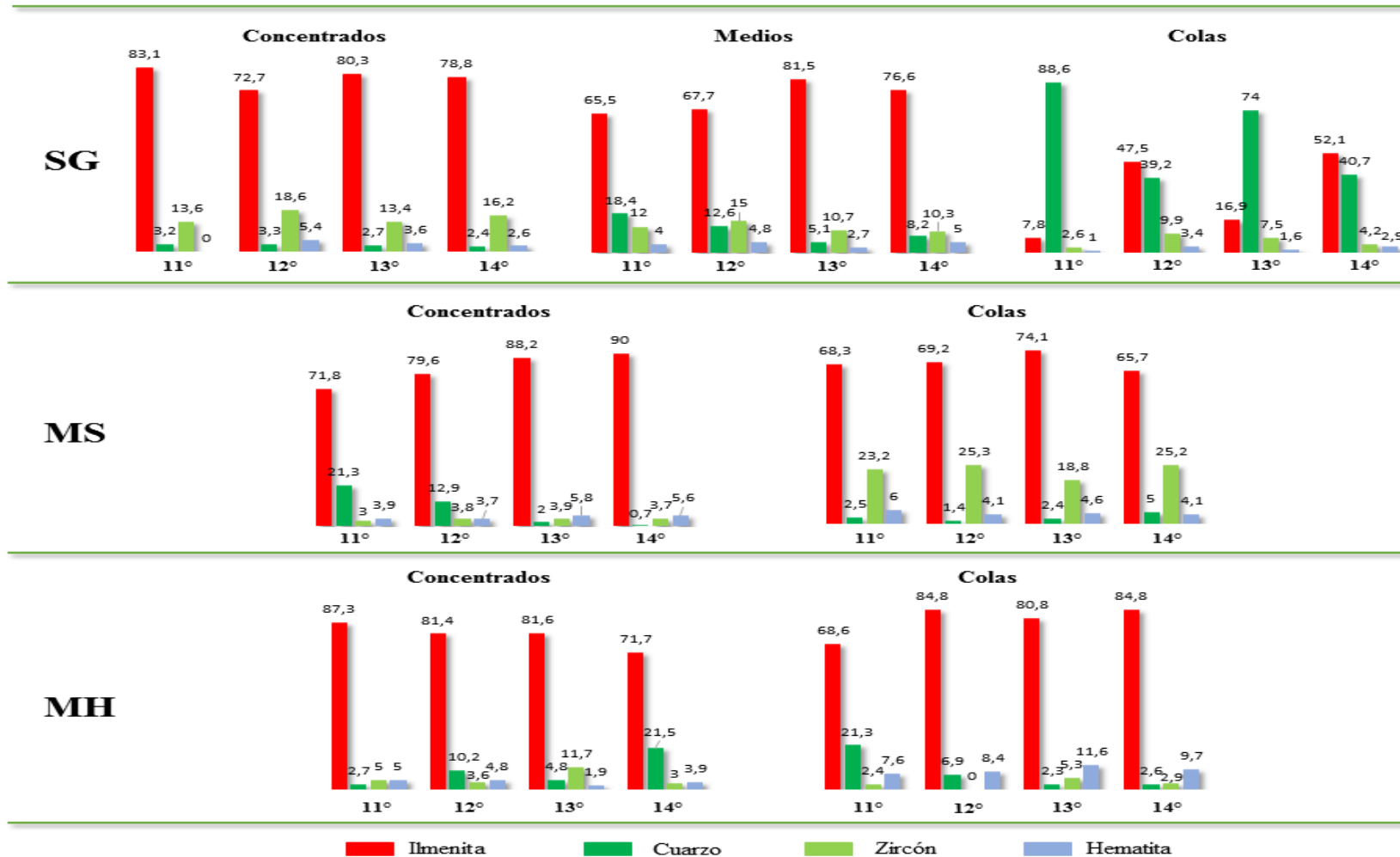
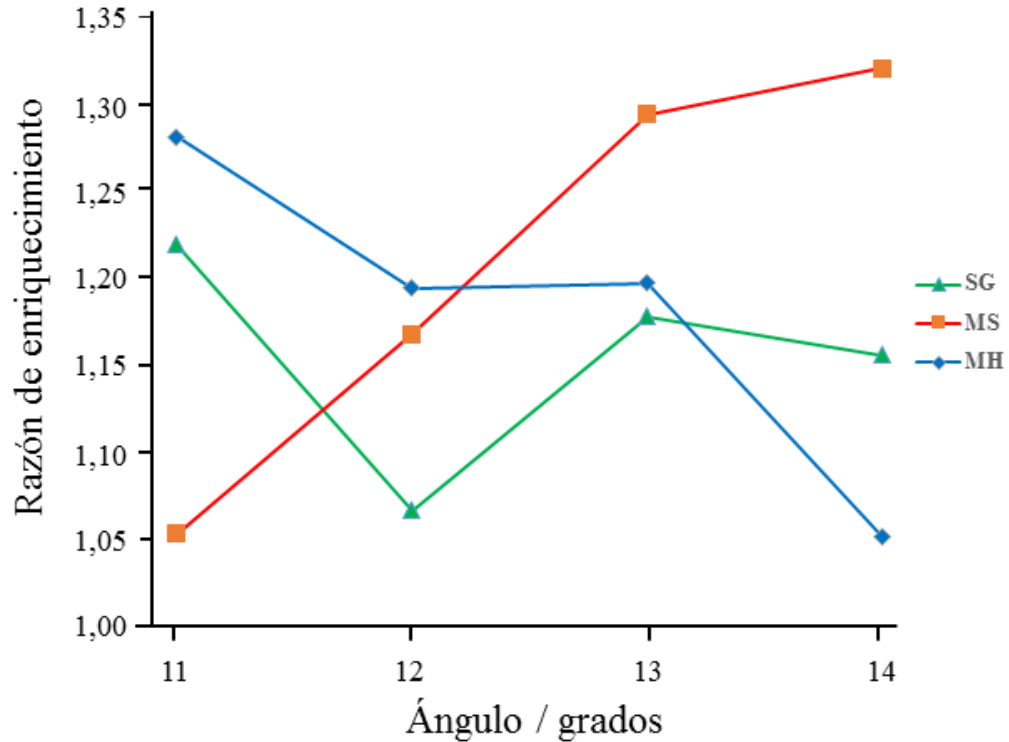


Figura 7. Razón de enriquecimiento de titanio para los concentrados correspondientes a la concentración a) gravimétrica SG, b) magnética vía seca MS y c) magnética en vía húmeda MH, a diferentes ángulos de inclinación de la mesa concentradora.



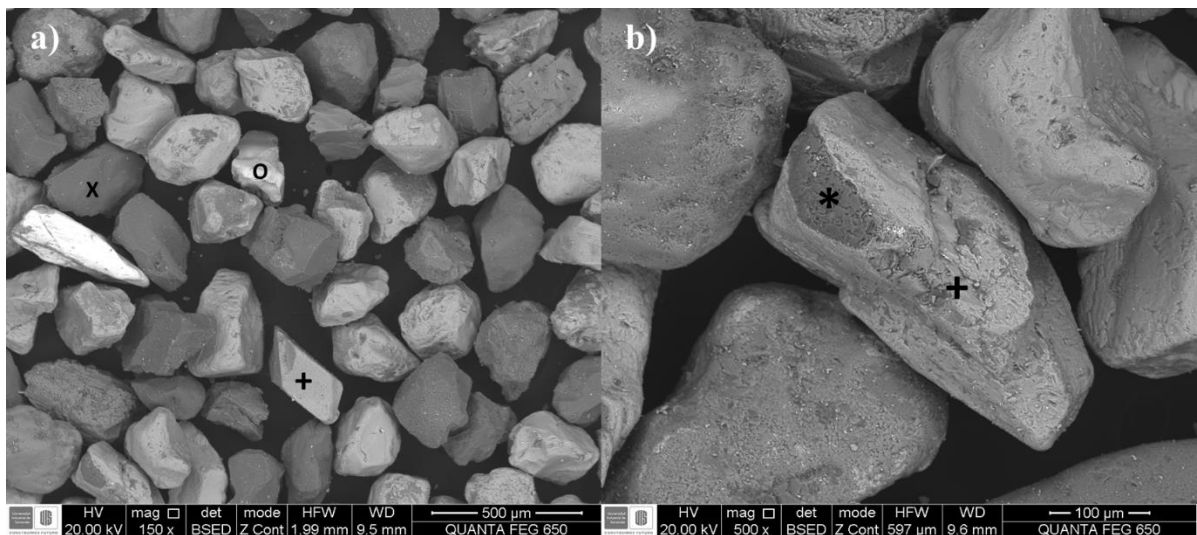
Es importante mencionar que el porcentaje en peso de ilmenita en la muestra original fue 69,3%, mientras que de zircón 19,2 %, cuarzo 10,4 % y hematita 1 %.

4.2 CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

En la Figura 8 se muestran las micrografías del microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) de la muestra original de arena negra AN. El tamaño de partícula es homogéneo e inferior a 300 μ m (diámetro de Martin). De acuerdo a los análisis químicos elementales por EDS y a la caracterización por difracción de rayos X se identificó ilmenita, cuarzo, zircón y aluminosilicatos. Estos últimos minerales pueden encontrarse de manera amorfa por lo cual no fue posible identificarlos por XRD. A pesar que no se tiene la fórmula química, estos aluminosilicatos contienen O, Si, Ca, K, Na, Al, y Fe. Análisis puntuales

realizados a partículas de ilmenita muestran que estas contienen manganeso por lo que su fórmula química es $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{TiO}_3$. Dos patrones de intercrecimiento ocurren en las muestras minerales: a) moteado o manchado (ampliación de la Figura 8b) y b) inclusiones diseminadas principalmente entre la ilmenita y aluminosilicatos. Es importante mencionar que las partículas de cuarzo no presentan asociaciones mineralógicas (Figura 8a).

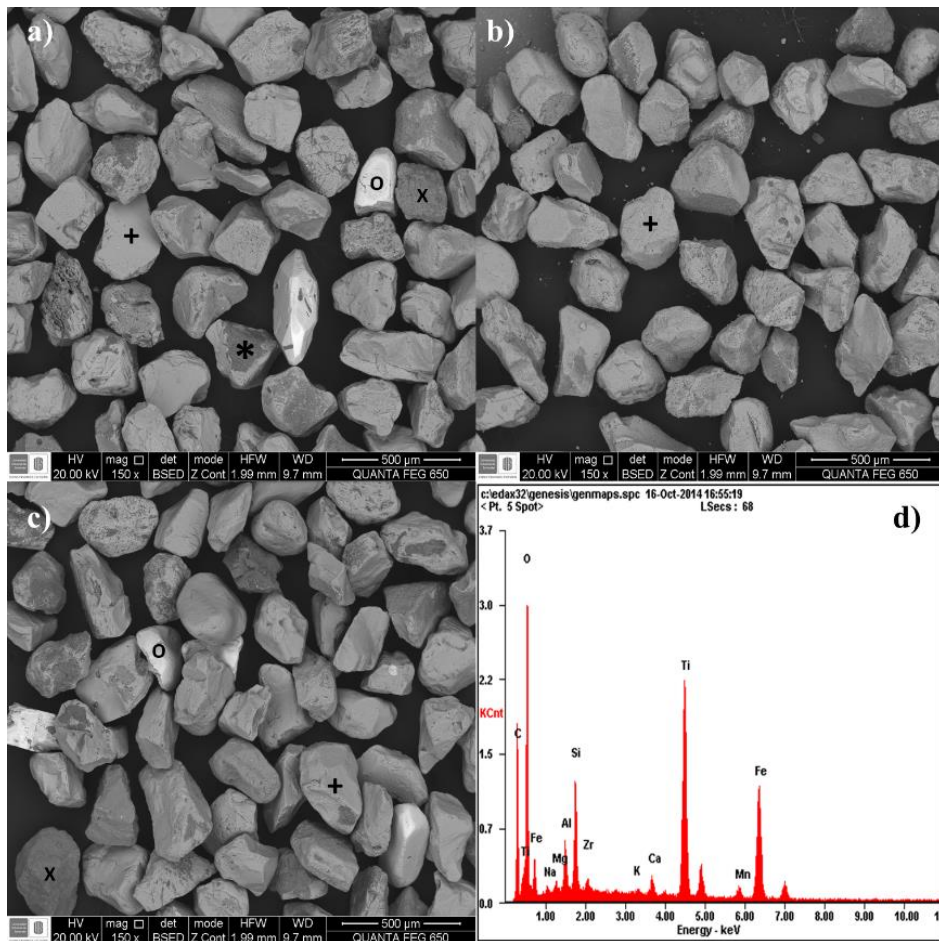
Figura 8. Micrografías FESEM de electrones retrodispersados de la muestra prístina de arena negra (cabeza) obtenidas a diferentes aumentos: a) 150x y b) 500x. Los símbolos corresponden a partículas de ilmenita (+), cuarzo (x), zircón (o) y aluminosilicato (*).



En la Figura 9 se presentan las micrografías de las muestras representativas de los concentrados gravimétrico SG11 y magnético MS14 y la cola de la separación magnética MS14C, las cuales corresponden a la concentración con el mayor grado de selectividad SG11 y la mayor concentración de ilmenita MS14, respectivamente. En el caso del concentrado gravimétrico SG11 (Figura 9a) la cantidad de partículas de cuarzo son mínimas, lo que confirma la alta selectividad en la separación del concentrado determinada por XRD. En la Figura 9b,c se presentan las imágenes FESEM del concentrado y las colas del proceso de separación magnética, en ellas se puede observar que la mayoría de las partículas son de ilmenita y que los patrones de intercrecimiento principalmente corresponden a inclusiones

de partículas finas diseminadas de aluminosilicatos, mientras que en las colas los patrones de intercrecimiento moteados son predominantes. Estas asociaciones mineralógicas evitaron una mayor concentración de ilmenita. Un análisis químico representativo de la cola MS14C (Figura 9d), muestra la presencia de una cantidad grande de elementos que componen a la ilmenita, además de material de ganga. Esto puede atribuirse a la gran cantidad de asociaciones mineralógicas binarias ilmenita-aluminosilicato, con un contenido significativo de este último mineral.

Figura 9. Micrografías FESEM de electrones retrodispersados de los concentrados a) gravimétricos SG11 y b) magnético MS14 y c) la cola correspondiente MS14C obtenidas a 150x. Los símbolos corresponden a las partículas de ilmenita (+), cuarzo (x), zircón (o) y aluminosilicato (*). d) Análisis elemental de la muestra MS14C.



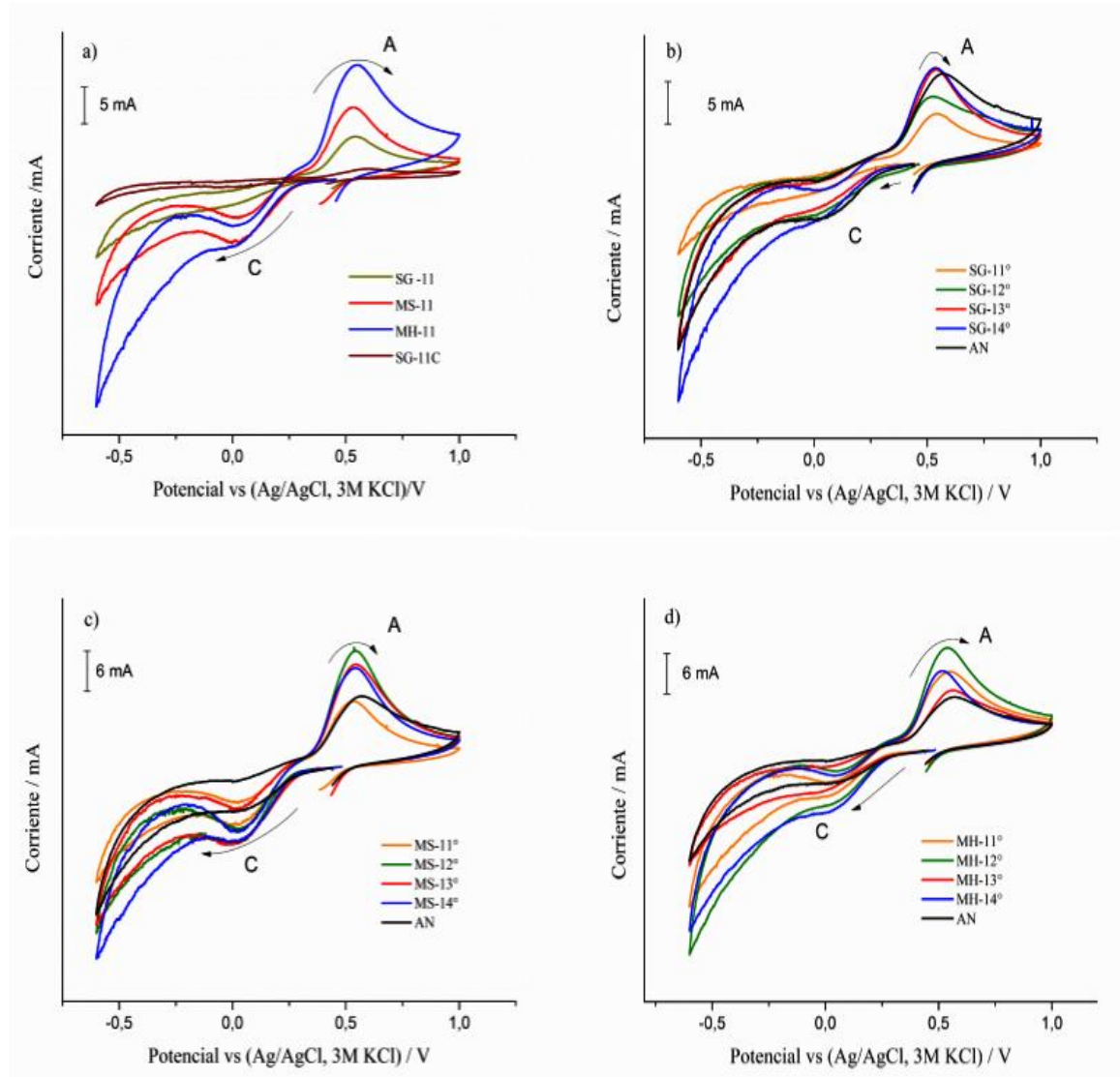
4.3 IDENTIFICACIÓN ELECTROQUÍMICA DE ILMENITA EN ARENAS NEGRAS Y LOS PRODUCTOS DE SU BENEFICIO

Las fases sólidas son tradicionalmente caracterizadas por análisis elemental, difracción de rayos X, espectroscopia y microscopia. Una alternativa muy versátil y complementaria para caracterización de estado sólido puede ser basada en la electroquímica [11]. Además la electroquímica puede proporcionar información analítica adicional, permitiendo la identificación de rasgos estructurales o distintas fases sólidas [16,18], la homogeneidad de la muestra [22] y en algunos casos el análisis cuantitativo [16] y la composición del sólido [19].

Con el fin de proponer una alternativa a la caracterización de difracción de rayos X, se caracterizaron por voltamperometría cíclica en un medio ácido la cabeza, los concentrados y las colas de todos los procesos de concentración aquí realizados. Para ello se prepararon electrodos de pasta de carbono con cada una de estas muestras. Teniendo en cuenta que la identificación de ilmenita se realiza a través de su disolución reductiva en medio ácido, reduciendo el Ti^{4+} a Ti^{3+} de la red cristalina y liberando al Fe^{2+} hacia la solución, se decidió iniciar el barrido de potencial en dirección negativa a partir del potencial de circuito abierto. Después de un estudio cambiando la velocidad de la perturbación, la velocidad del barrido de potencial fue establecida en 20 mVs^{-1} .

La Figura 10 muestra el comportamiento electroquímico de todos los concentrados aquí obtenidos comparados con la muestra de la cabeza. En el barrido directo se observan un pico de reducción C en potenciales de $\sim 0,025\text{ V}$ y posteriormente un incremento de la corriente. Al invertir la dirección del barrido se observa nuevamente el pico de reducción C y a corrientes positivas se observa un pico de disolución anódica A en aproximadamente 0.53 V . El pico C corresponde a la reducción de titanio de la ilmenita (Ti^{4+} a Ti^{3+}) descrita por la ec. (5), mientras que el pico A corresponde a la oxidación de Fe^{+2} a Fe^{+3} en la interfase electrodo/solución ec. (4). A través de estos picos es posible identificar ilmenita y podría ser posible cuantificarla, ya que el área bajo la curva está directamente asociada a la carga involucrada con el proceso de reducción u oxidación y por tanto a la cantidad de ilmenita presente en cada una de las muestras.

Figura 10. Voltamperogramas cíclicos correspondientes a la caracterización de los productos de los diferentes procesos de concentración: a) concentración gravimétrica SG, b) concentración magnética vía seca MS y c) concentración magnética vía húmeda MH a diferentes ángulos de inclinación de la mesa concentradora. Los resultados anteriores se comparan con la cabeza o muestra prístina de arena negra AN.



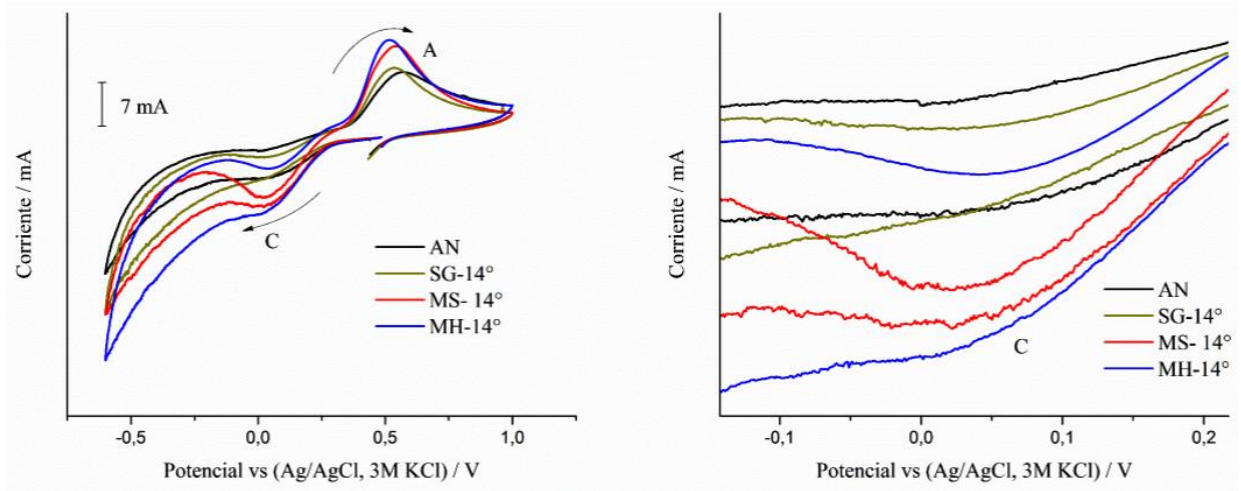
Debido a la presencia de hematita en las muestras estudiadas, se realizaron medidas de voltamperometría cíclica con una muestra de hematita de alta pureza y se encontró que la reducción de Fe^{+3} a Fe^{+2} en este mineral se presenta en el intervalo de potencial donde se

presenta el pico C (no se muestran los resultados). Esto puede ser una interferencia al tratar de cuantificar la cantidad de ilmenita; sin embargo, existen técnicas voltamperométricas de pulso capaces de resolver cada uno de estos procesos. Lamentablemente los programas de perturbación y el módulo para realizar estas técnicas no se tenían para el desarrollo de esta investigación.

Como puede observarse en la Figura 10a, la muestra de la cola del proceso de concentración gravimétrica a 11° SG-11C, la cual sólo contiene un 7.8 % de ilmenita, muestra un pico C y un pico A muy pequeños comparados con las mediciones de las muestras concentradas, lo que confirma que estas señales están directamente relacionadas con la cantidad de ilmenita. Además, la medición voltamperométrica de la cola SG-11C muestra que la presencia de 88.6 % de zircón y 2.6 % de cuarzo no contribuyen con señales adicionales ya que estos compuestos no son electroactivos, es decir, en las condiciones de medición no pueden ser reducidos u oxidados.

A medida que se concentra la ilmenita el pico C se hace cada vez más intenso y definido. Cuando se invierte el barrido de reducción a un potencial de -0,6 V, se puede observar en el barrido de regreso nuevamente el pico de reducción C, este pico indica que hubo una cantidad apreciable de titanio que no se alcanzó a reducir en el barrido de ida por lo que el pico del barrido de regreso está relacionado a una mayor concentración de ilmenita en la muestra. Ciertamente la intensidad del pico C en el barrido de ida y de regreso no necesariamente conservan la misma intensidad, por ejemplo la intensidad del pico para las muestras MS-13° y MS-14° es similar en el barrido directo (Figura 10c), pero en el barrido inverso la intensidad del pico es mayor para la muestra MS-14°, la cual reportó un mayor grado de enriquecimiento (Figuras 7 y 11).

Figura 11. Voltamperogramas correspondientes a los concentrados de diferentes procesos de concentración para un ángulo de inclinación de la mesa concentradora igual a 14°: concentración gravimétrica (SG), concentración magnética vía seca (MS) y concentración magnética vía húmeda (MH).



5. CONCLUSIONES

Se propuso una estrategia para identificar ilmenita en muestras de arenas negras la cual consiste en la elaboración de electrodos compuestos de pasta de carbono, en los cuales se dispersa de manera homogénea la muestra, y luego se utiliza la técnica de voltamperometría de disolución reductiva en un medio ácido.

Es posible identificar ilmenita mediante medidas electroquímicas de voltamperometría cíclica de disolución reductiva en muestras que contienen otros minerales. Esto fue posible debido a que los materiales de ganga no son electroactivos. Aunque determinar cuantitativamente ilmenita en estas muestras sale del alcance del proyecto, es importante señalar que la disolución reductiva de hematita se presenta en la región donde se identifica ilmenita, por lo que la presencia de hematita podría ser una interferencia para la cuantificación de ilmenita.

La concentración gravimétrica se realizó a distintos ángulos de inclinación de la mesa Wilfley (11°, 12°, 13° y 14°), encontrando que un ángulo de 11° lleva a un mayor grado de enriquecimiento de titanio y a una mayor selectividad en la separación del material de ganga, sobre todo en la separación de zircón a pesar que la densidad aparente de este mineral es similar al de ilmenita.

El proceso con el que se logró una mayor concentración de ilmenita consistió en realizar una preconcentración gravimétrica seguida de una concentración magnética vía seca, usando un ángulo de inclinación de 14° en la mesa concentradora.

Los resultados antes mencionados fueron validados a través de un análisis semicuantitativo de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.

6. RECOMENDACIONES.

Debido a las características de la mesa Wilfley que se utilizó sólo fue posible trabajar a 4 ángulos de inclinación; sin embargo, se propone investigar el efecto de disminuir los ángulos de inclinación.

Con la finalidad de cuantificar la cantidad de ilmenita en arena negra se propone usar un pulverizador de minerales para liberar las partículas de ilmenita y posteriormente utilizar la técnica de voltamperometría de pulso diferencial.

Estudiar algunos posibles usos de la ilmenita concentrada, como por ejemplo en fotocátalisis para descontaminar aguas contaminadas utilizando la luz solar.

REFERENCIAS

- [1] Fuller-Brain, D., Fuller-Padilla, J., Cabrera-Alcaíno, N., Recabarren-Arias, P., Riquelme-Catalán, C. Minerales de titanio en Chile. *Congreso conamet/sam*. 2004.
- [2] Varón-Cárdenas, D.A. Estudio del efecto de la molienda de alta energía del mineral de ilmenita (FeTiO_3) presentes en las arenas negras de Puerto Colombia (Atlántico). *Tesis de pregrado*. Universidad Industrial de Santander (2007).
- [3] Ramírez-Ortega, D. Meléndez, A.M. Acevedo-Peña, P., González, I., Arroyo, R. Semiconducting properties of ZnO/TiO_2 composites by electrochemical measurements and their relationship with photocatalytic activity. *Electrochimica Acta* 140 (2014) 541.
- [4] Valderrama, L. Concentración de minerales de titanio contenidos en las arenas de playas de la región de Atacama, Chile. *Holos* 1 (2008) 119.
- [5] Behera, R.C., Rath, P., Roy, G.K. Beneficiation studies on ilmenite rocks of Bhandar mines. *Transactions of the Indian Institute of Metals* 30 (1977) 348.
- [6] Fuerstenau, M.C. y Han, K.N. Principles of mineral processing. *Society for mining, metallurgy, and exploration*. Electronic edition (2009) 211.
- [7] Raicevio, M., Lastra, R., Mathieu, O.I. Concentration of magnetite, ilmenite and associated vanadium. *Mineral sciences laboratories division report MSL*. (1990).
- [8] Paves, O. Concentración de minerales II. Departamento de metalúrgica, Universidad de Atacama (2005) 25.
- [9] Rúa, B.O., Gaviria, A.C., Restrepo, O.J., Notas de concentración de minerales. Universidad nacional de Colombia sede medellin 1 (2008) 83.
- [10] Melgarejo, J.C., Proenza, J.A., Gali, S., Llovet, X., Técnicas de caracterización mineral y su aplicación en exploración y explotación minera. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana* 62 (2010) 23.

- [11] Grygar, T., Marken, F., Schröder, U. y Scholz, F. Electrochemical analysis of solid. A review. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* 67 (2002) 163.
- [12] Grygar, T., Subrt, J., Bohacek J., Electrochemical dissolution of goethite by abrasive stripping voltammetry. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* 60 (1995) 950
- [13] Grygar, T., Kinetics of electrochemical reductive dissolution of iron(III) hydroxy-oxides. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* 60 (1995) 1261
- [14] Van Oorschot, I.H., Grygar, T., Dekkers, M.J., Detection of low concentrations of fine-grained iron oxides by voltammetry of microparticles. *Earth and Planetary Science Letters* 193 (2001) 632
- [15] Nurul, A.J., Gamini, S., and Michael, N. Electrochemical study of ilmenite using carbon paste electrode under reducing condition. *ECS Meeting Abstracts* (2012).
- [16] Meléndez, A.M., Hernández-Gómez, C., Lara, C., González, I. Electrochemical determination of minor elements in zinc flotation concentrates. *ECS Transactions* 28 (2010) 259–265.
- [17] Meléndez, A.M., González, I., Khodadadi-Darban, A., Aazami, M., Abdollahy, M. Electrochemical study of orpiment (As_2S_3) dissolution in a NaOH solution. *Hydrometallurgy* 105 (2011) 296
- [18] Meléndez, A.M., González, I., Arroyo, R. Electrochemical aspects of silver sulfosalts dissolution in acid thiourea solution. *ECS Transactions* 36 (2011).
- [19] Meléndez, A.M., Arroyo, R., González, I. On the reactivity of sulfosalts in cyanide aqueous media: structural, bonding and electronic aspects. *ChemPhysChem* 11 (2010) 2886
- [20] Zhang, S., Nicol, J, M. An electrochemical study of the reduction and dissolution of ilmenite in sulfuric acid solutions. *Hydrometallurgy* 97 (2009) 146

- [21] Brown, N.E., Navrotsky, A. Hematite-ilmenite ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeTiO}_3$) solid solutions: The effects of cation ordering on the thermodynamics of mixing. *American Mineralogist* 79 (1994) 485
- [22] Valentinuzzi, M. Análisis por fluorescencia de Rayos X: implementación de guías de haces en reflexión total, Universidad Nacional de Córdoba (2008) 15.
- [23] Ruiz-Barrio, A. Desarrollo de electrodos modificados química y bioquímicamente para la determinación de compuestos orgánicos de interés toxicológico. *Tesis doctoral* (1995).
- [24] Meléndez, A.M., Lima, E., González, I. Influence of the cation Na/Ca/Ag ratio on the ion exchange rate in zeolite A-modified carbon paste Electrodes. *The Journal of Physical Chemistry C* 112(2008).

BIBLIOGRAFIA

Fuerstenau, M.C. y Han, K.N. Principles of mineral processing. *Society for mining, metallurgy, and exploration*. Electronic edition (2009) 211.

Grygar, T., Marken, F., Schröder, U. y Scholz, F. Electrochemical analysis of solid. A review. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* 67 (2002) 163.

Meléndez, A.M., Hernández-Gómez, C., Lara, C., González, I. Electrochemical determination of minor elements in zinc flotation concentrates. *ECS Transactions* 28 (2010) 259–265.

Raicevio, M., Lastra, R., Mathieu, O.I. Concentration of magnetite, ilmenite and associated vanadium. *Mineral sciences laboratories division report MSL*. (1990).

Zhang, S., Nicol, J, M. An electrochemical study of the reduction and dissolution of ilmenite in sulfuric acid solutions. *Hydrometallurgy* 97 (2009) 146