

ESTUDIO COMPARATIVO DEL COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE MUESTRAS LATERÍTICAS DE DIFERENTES YACIMIENTOS QUE PROCESA LA EMPRESA MOA NIQUEL S.A.

A. Cerpa ¹, P. Tartaj ², M. T. García-González ³, C. J. Serna ², A. Garcia ¹.

1.- *Facultad de Ingeniería Química, Instituto Superior Politécnico José Antonio Echeverría, Calle 127 s/n. Marianao. 19390. C. Habana. Cuba.*

2.- *Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (CSIC), Campus de Cantoblanco.28049. Madrid. España.*

3.- *Centro de Ciencias Medioambientales de Madrid (CSIC), Serrano 115 Dpdo 28006 Madrid. España.*

Resumen

En el trabajo se realiza el estudio comparativo del comportamiento reológico de muestras lateríticas de diferentes yacimientos que procesa la Empresa Moa Niquel S.A, teniendo en cuenta el efecto del pH y la concentración de sólidos. Para comprender los diferentes comportamientos obtenidos, fue necesario realizar previamente la caracterización mineralógica y coloidequímica de las muestras de los yacimientos que se estudiaron, entre los cuales se encuentran: Yamanigüey, Atlantic y Zona A.

La caracterización mineralógica dio como resultado que las muestras están constituidas por diferentes proporciones de las fases goethita, serpentina y maghemita. Los resultados obtenidos de la caracterización coloidequímica permite concluir que el pH del punto isoeléctrico (p.i.e) de estas muestras depende fundamentalmente de la fase mineralógica que este en mayor proporción.

Los resultados reológicos muestran que los valores de viscosidad cambian con el pH y la concentración de sólidos. Los valores máximos de viscosidad se obtienen a pH igual o cercanos al p.i.e, donde la velocidad de coagulación es máxima. Se pudo observar que las suspensiones presentan un comportamiento variable, desde plástico hasta alcanzar flujos pseudoplásticos y newtonianos en dependencia de estos factores.

Palabras Clave: Reología, Lateritas, Viscosidad, Punto Isoeléctrico.

Abstract

In this work it is carried out a comparative study of the rheological behavior of different latherites, depending on the pH and solids concentration. To understand the different behaviors, it was formerly characterized the mineralogy and chemical colloidal properties of the samples studied.

The mineralogical characterization resulted that samples are constituted by different proportions of goethita, serpentine and maghemita phases. The chemical colloidal evaluation concluded that the pH for isoelectric point of these samples depends on the mineralogical phase present in larger quantity.

The rheological study showed that viscosity changes with pH and solids concentration. The maximum viscosity is obtained at or close isoelectric point pH where the speed of coagulation is maximum. It was observed a variable suspension behavior, from plastic to pseudoplastic and newtonian flows depending on these factors.

Keywords: Rheology, Latherites, Viscosity, Isoelectric Point.

1. Introducción.

Las suspensiones lateríticas concentradas constituyen un sistema poco estudiado dado su complejidad en cuanto a composición mineralógica y granulométrica. En las últimas décadas ha aumentado el interés por las mismas con vistas a la extracción de níquel y cobalto, metales que han alcanzado una alta demanda en diferentes tipos de industrias.

Las propiedades de flujo de suspensiones en general dependen de factores tales como la composición química, densidad de partículas, concentración y, tamaño y forma de las partículas suspendidas [1,2]. El conocimiento del efecto que tienen estos factores en el comportamiento reológico de los fluidos, constituye uno de los eslabones necesarios a tener en cuenta cuando las suspensiones de distintos materiales son utilizadas en procesos tecnológicos.

En el caso de suspensiones lateríticas alguno de los factores no son controlados fácilmente, siendo su comportamiento difícil de entender [3-6].

En general, hay dos métodos de enfoque a seguir cuando se emprende el estudio reológico de un material; el primero, consiste en establecer expresiones matemáticas que describen los fenómenos reológicos sin hacer claras referencias a sus causas; y el segundo, que es el que se ha aplicado en este trabajo, consiste en relacionar el comportamiento reológico observado con distintos factores que influyen sobre dicha estructura. El comportamiento reológico de las dispersiones minerales generalmente es muy complejo, y refleja no solo las características geométricas y de dimensiones de las partículas individualmente, sino también las interacciones partícula-partícula y partícula-medio dispersante [7-9].

La curva de flujo es la herramienta básica para el análisis reológico de un sistema de flujo, y de un fluido. Por su forma es posible identificar la naturaleza reológica del material, así como determinar la viscosidad y los parámetros reológicos fundamentales (según el modelo que se utilice) bajo diferentes condiciones de trabajo u operación.

El objetivo de este trabajo es realizar un análisis comparativo del comportamiento reológico de muestras lateríticas de diferentes yacimientos que procesa la Empresa Moa Niquel S.A, teniendo en cuenta el efecto del pH y la concentración de sólidos, así como la relación existente con el comportamiento mineralógico y coloidal.

2. Métodos utilizados y condiciones experimentales.

Las muestras se seleccionaron de acuerdo al diferente comportamiento que presentan las mismas en el proceso de sedimentación de la Empresa Moa Nickel, S.A. Las denominadas SG y G proceden del yacimiento Yamanigüey, la GS del yacimiento Atlantic y las N1, N2 y N3 de diferentes perfiles de la Zona A. En cada caso la fracción estudiada es la $\leq 80 \mu\text{m}$.

Con vistas a determinar la composición mineralógica de las diferentes muestras, se incluyó en el estudio una muestra de serpentina pura (SP) procedente del yacimiento Yamanigüey y una de gothita pura sintética (GP) preparada de acuerdo a lo referido en [10], a modo de comparación.

Para la caracterización mineralógica se utilizaron diferentes técnicas, entre ellas DRX, Ir, ATD/ATG, TEM, y otras.

Para la identificación mediante difracción de rayos X, se utilizó un difractómetro Philips PW 1130, eligiéndose las rendijas de 1; 0,2 y 1° para la divergencia, recepción y dispersión de la radiación $K\alpha_{1,2}$ de Cu ($\lambda = 0,1542 \text{ nm}$). Las condiciones de excitación han sido 40 KV y 40 mA. Se utilizó un monocromador secundario de grafito y un contador proporcional. Los difractogramas se registraron con una constante de tiempo de 1 segundo y con velocidad de exploración y de papel de $2^\circ/\text{min}$ y $20 \text{ mm}/\text{min}$, respectivamente.

Los espectros infrarrojo se registraron en un espectrofotómetro FT-IR Nicolet 20 SXC. Se utilizaron comprimidos de KBr que se obtuvieron mezclando alrededor de 2mg de muestra con 200 mg de KBr, sustancia transparente a la radiación infrarroja entre 1250 y 250 cm^{-1} ; esta mezcla fue posteriormente compactada a una presión de $5000 \text{ Kg}/\text{cm}^2$.

Los análisis térmicos diferencial (ATD) y temogravimétrico (ATG) fueron realizados en un aparato Netsch, STA 409. Las muestras se calentaron a una velocidad de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ en una atmósfera de aire dinámico.

La determinación de la forma de las partículas fue llevada a cabo con un microscopio electrónico de transmisión, Philips EM 300 que opera a 100 KeV. Su tamaño medio se determinó midiendo varios cientos de partículas en las micrografías obtenidas por TEM. La observación se realizó por transmisión directa sobre rejillas de cobre cubierta con una película de carbono amorfo, en las que se depositó una suspensión muy diluida de la muestra obtenida aplicando ultrasonidos.

La caracterización coloide química, o sea obtención del punto isoeléctrico se realizó mediante la medida de movilidad electroforética, con un equipo Coulter Delsa 440 que analiza la variación en frecuencia de la luz dispersada por una partícula en movimiento (Efecto Doppler) en función del pH.

Para la caracterización reológica, se utilizó un viscosímetro rotacional de cilindros concéntricos Haake - Rotovisco RV20 y un viscosímetro rotacional Rheotest 2.1. Estos emplean el sistema de medida del tipo Searle es decir el gradiente de velocidad se logra por medio de dos cilindros uno exterior en reposo y otro interior rotatorio que gira con un número de revoluciones fijo o variable. Todas las medidas se realizaron a 25°C .

Utilizando el primer viscosímetro la medida se realiza de un modo automático y por medio de un programa se representa el esfuerzo cortante (τ), en Pa, frente al gradiente de velocidad (γ), en s^{-1} . El valor de la viscosidad aparente (μ) en Pa.s, se calcula al dividir el esfuerzo cortante entre el gradiente de velocidad. En cambio cuando se utiliza el segundo viscosímetro los resultados obtenidos de esfuerzo cortante (τ) y gradiente de velocidad (γ) son procesados mediante programas estadísticos para obtener las curvas de flujo y los valores de viscosidades.

3. Resultados y Discusión.

3.1 Caracterización Mineralógica.

3.1.1 Difracción de Rayos X.

Los difractogramas de polvo desorientado de las distintas fracciones (Figura 1) indican que las muestras SG y GS

están compuestas principalmente por serpentina (picos a 0,72; 0,366 y 0,460 nm) y goethita (picos a 0,418; 0,269 y 0,244 nm) en distintas proporciones, mientras que la muestra G contiene fundamentalmente goethita. La gibsita (pico a 0,485 nm), y maghemita (pico a 0,251 nm) son otras fases presentes en todas las muestras, pero en menor proporciones, lo cual fue determinado mediante análisis semicuantitativo. El cuarzo es el mineral que completa la asociación mineralógica y siempre se encuentra en pequeña proporción.

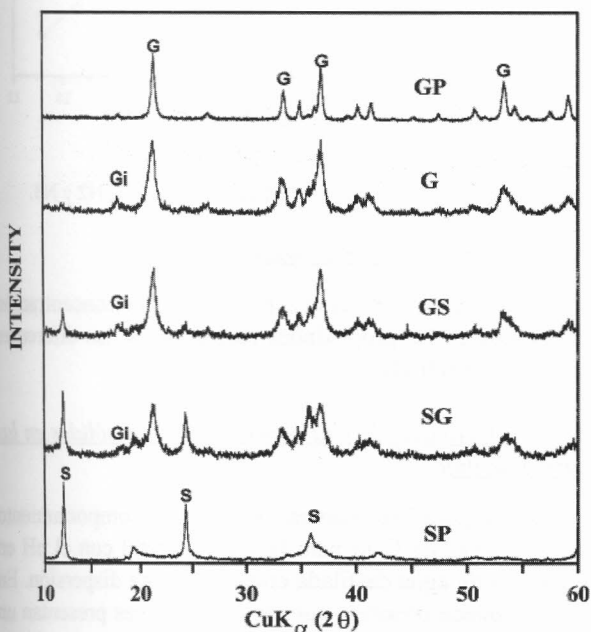


Fig. 1. Diagrama de DRX de muestras naturales SG, GS, G comparadas con una muestra natural de SP y una goethita sintética GP.

Los diagramas de difracción de RX de las muestras N1 y N2 (Figura 2) son similares, mostrando picos claramente distintivos de goethita y un pico de intensidad débil que aparece a 0.29 nm asociado a la presencia de trazas de maghemita. De acuerdo con estos resultados en el espectro de IR (datos no mostrados) solo aparecieron modos de vibración debidos a la presencia de goethita. En el caso de la muestra N3, se observan picos de la fase goethita y maghemita como predominantes, así como pequeñas proporciones de serpentina y gibsita.

Las demás técnicas utilizadas en el trabajo para la caracterización mineralógica confirman los resultados obtenidos por DRX.

3.2 Caracterización Coloidequímica.

En la Figura 3 se presenta el efecto de la composición mineralógica de las muestras sobre el potencial zeta (NaCl de 10^{-3} M). En ella se puede observar un cambio significativo en el p.i.e que abarca de 4.8 para la muestra SG, a 8.4 en el caso de la muestra G, pasando por un valor intermedio en la muestra GS.

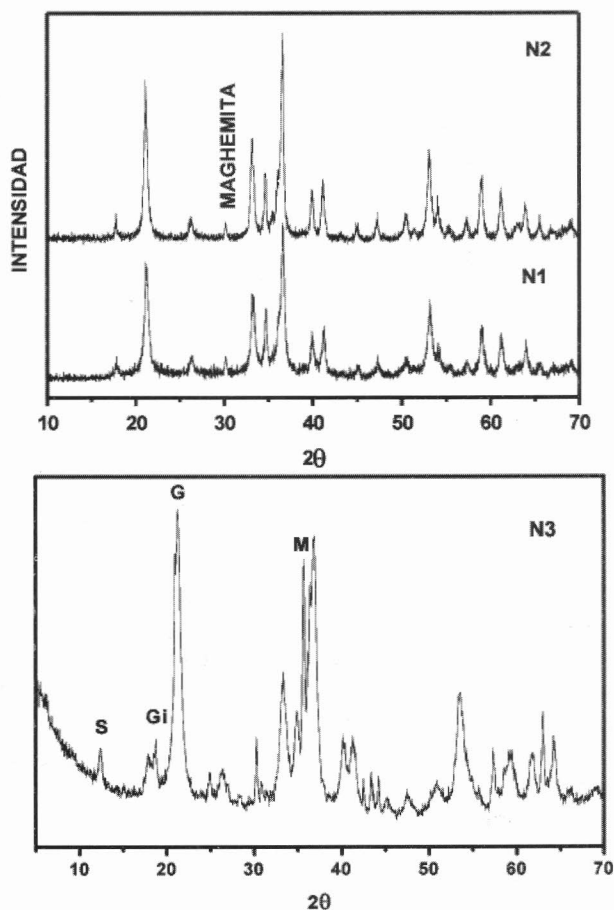


Fig. 2. Diagrama de DRX de muestras naturales (N1, N2 y N3).

* Los símbolos representan a las fases siguientes: G=Goethita, S=Serpentina, M=Maghemita, Gi=Gibsita y C=Cuarzo.

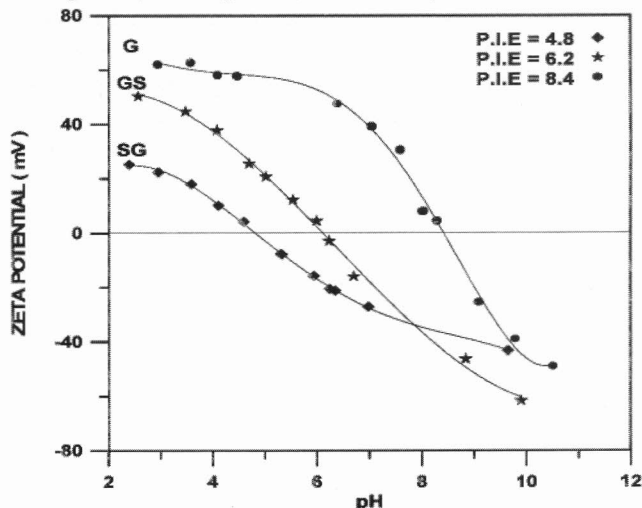


Fig. 3. Potencial zeta vs pH en suspensiones acuosas a la concentración de 10^{-3} M de NaCl de las muestras SG, GS y G.

Las curvas de movilidad electroforética en función del pH de muestras naturales N1, N2 y N3, suspendidas en una disolución acuosa con una concentración de NaCl de 10^{-2} M se representan en la Figura 4.

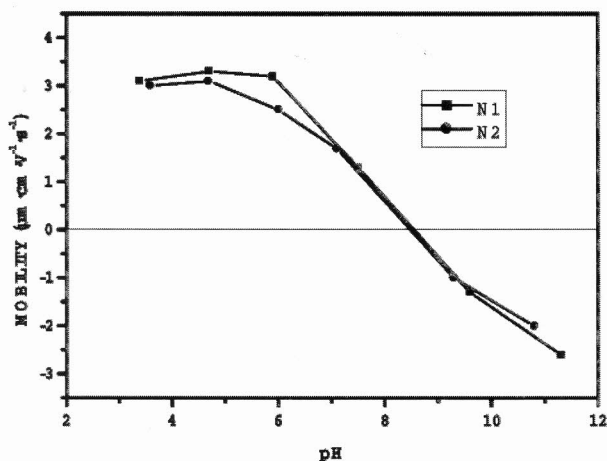
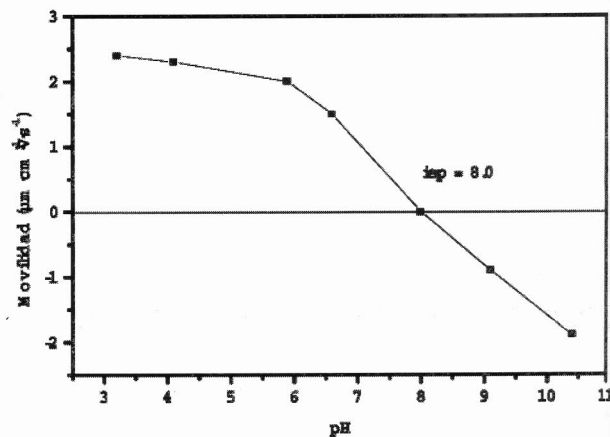


Fig. 4. Movilidad electroforética vs pH en suspensiones acuosas a la concentración de NaCl de 10^{-2} M de muestras N1, N2 y N3.

Como puede observarse el valor del punto isoeléctrico es de 8.5 para las muestras N1 y N2. para la muestra N3 el valor de p.i.e es de 8.0, lo que indica que la composición superficial de las partículas es similar. Este cambio, se puede atribuir a la diferente relación serpentina/goetita presente en las muestras. Así, se observa que al aumentar el contenido de goethita, el valor del p.i.e se desplaza hacia el de esta fase pura (8.4). De igual forma, el pronunciado grado de alteración sufrido por los minerales lateríticos [11] provoca un enriquecimiento de sílice respecto al magnesio en las capas superficiales de las partículas de la fase serpentina [12,13]. Por tanto, no es sorprendente que el valor del p.i.e de la muestra más ricas en serpentina, 4.8 (SG) se desplace hacia los valores correspondiente a la sílice, 2.3 [14]. Como puede también observarse la carga superficial es positiva para pH mayores del p.i.e y negativa para pH menores. Para valores constantes de pH ($\text{pH} < 8$), la tendencia de las muestras a exhibir cargas más positivas (mayor potencial positivo) se incrementa con el aumento del contenido de goetita en las mismas. En los pH correspondientes a puntos de máximos valores absolutos de potencial zeta, las fuerzas repulsivas son más importantes, lo que debe dar lugar a suspensiones más estables con un comportamiento reológico ligeramente pseudoplástico o con tendencia a newtoniano. Por el contrario, al aproximarnos al valor de potencial zeta cero (p.i.e), es de esperar comportamientos plásticos o altamente pseudoplásticos, debido al predominio de las fuerzas atractivas las cuales inducen a la formación de agregados.

El comportamiento observado en las muestras es característico de sistemas en los que se produce el fenómeno de la heterocoagulación. Este comportamiento ha sido observado en diversos sistemas multifásicos. En todos estos casos, el sistema se comporta como monofásico con valores del p.i.e que depende del tipo de heterocoagulación [15-17]. Finalmente, hay que significar que la relación serpentina / goethita va a condicionar en gran medida el comportamiento coloidal y reológico de las suspensiones lateríticas.



3.3 Caracterización reológica

A continuación se presenta el efecto del pH y concentración de sólidos en las propiedades reológicas de las diferentes muestras estudiadas.

3.3.1 Efecto del pH y la concentración de sólidos en las curvas de flujo.

En la Figura 5 se muestra como varía el comportamiento de las curvas de flujo para la fracción total con el pH en presencia de agua destilada como medio de dispersión. En ellas se puede observar que las suspensiones presentan un comportamiento variable, desde plástico hasta alcanzar flujos pseudoplásticos y newtonianos en dependencia del pH y de la naturaleza de la muestra. Las curvas de flujo con comportamiento plástico pueden ser descritas por diferentes modelos, como bien hemos planteado en la parte teórica de este capítulo; en nuestro caso las mismas han sido ajustadas a los modelos de Casson, Bulkley-Herschel y Bingham. El máximo valor de esfuerzo cortante, y por tanto de la viscosidad, se obtiene a pH cercanos ó al del punto isoeléctrico ($\text{pH}(\text{p.i.e}) = 4,8$ (SG), $\text{pH}(\text{p.i.e}) = 6,2$ (GS) y $\text{pH}(\text{p.i.e}) = 8,4$ (G)), en los cuales las fuerzas de interacción entre partículas están dominadas por fuerzas de atracción de Van der Waals y por tanto donde la velocidad de coagulación es máxima.

En la muestra SG el comportamiento newtoniano se alcanza a $\text{pH} = 12$, lo cual se corresponde con los resultados electrocinéticos, donde a pH por encima del p.i.e la suspensión puede experimentar una progresiva defloculación, causado por el aumento de carga negativa lo que conduce a que predominen las fuerzas repulsivas [1]. Los menores valores de esfuerzo cortante en las muestras SG y GS se obtienen a $\text{pH} > 10$, mientras que en la muestra G esto ocurre en la región ácida de pH.

En el caso de las muestra N1, la mayor viscosidad se obtiene para valores próximos al punto isoeléctrico (8.5) (Figura 6).

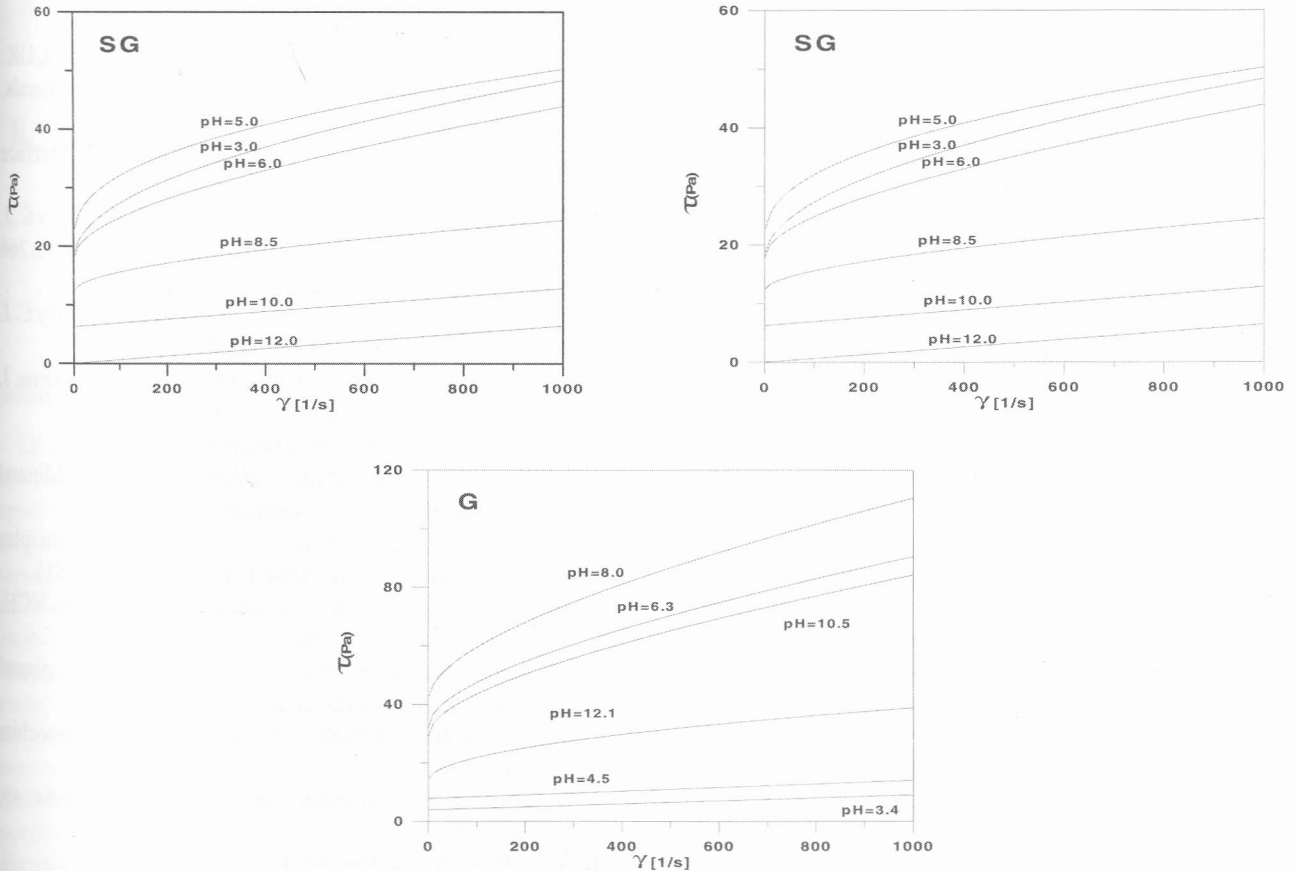


Fig. 5. Efecto del pH en las propiedades de flujo para la fracción total, a 36 % en peso de sólidos.

Tendencias similares fueron obtenidas para la muestra N2 aunque los valores absolutos de viscosidad fueron diferentes. En la Tabla 3 se presentan los valores de viscosidad aparente para un gradiente de velocidad de 400 s⁻¹ de las muestras N1, N2 y de una goethita sintética (S1) (Longitud 750 ± 100 nm, 70 ± 10 nm, Relación axial de ~ 10) para una concentración del 25% en sólidos al pH del punto isoeléctrico. Como puede observarse los valores de viscosidad para las muestras N1 y N2 son diferentes, siendo mayores para la muestra N1. Dado que la única diferencia entre ambas muestras es el tamaño medio de partícula, se puede concluir que este debe ser la causa de la diferencia en la viscosidad. Sin embargo, teóricamente cabe esperar que la muestra N2 con menor tamaño de partícula debe presentar la mayor viscosidad, mientras que experimentalmente se observa el efecto contrario. Así pues, la razón del mayor valor de viscosidad en las suspensiones preparadas con la muestra N1 debe yacer en la diferente relación axial de las partículas que es mayor para la muestra N1 (6 frente a 3) como ya ha sido previamente observado por otros autores [18].

En el caso de la muestra N3, los valores de viscosidad son mayores comparados con los de muestras N1 y N2, a pesar de tener menor concentración (Figura 7).

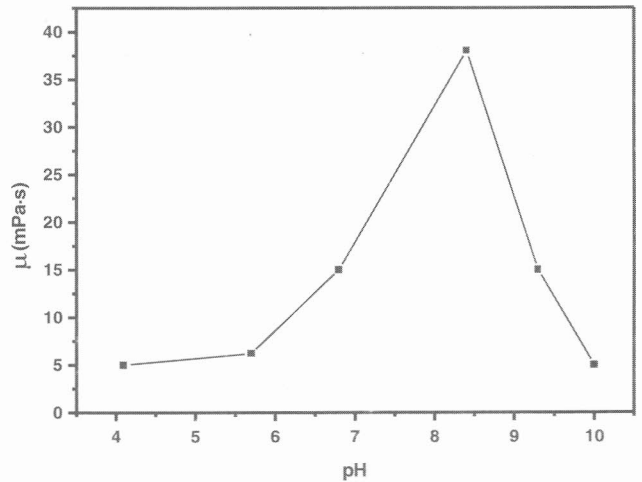


Fig 6. Viscosidad vs pH de la muestra N1 para una concentración de sólidos de 25 % en peso y gradiente de velocidad de 400 s⁻¹.

Tabla 3. Valores de viscosidad a un gradiente de 400 s⁻¹, una concentración de 25% y al pH del punto isoeléctrico de las muestras N1, N2 y S1.

Muestra	μ (mPa.s)
N1	38
N2	8
S1	45

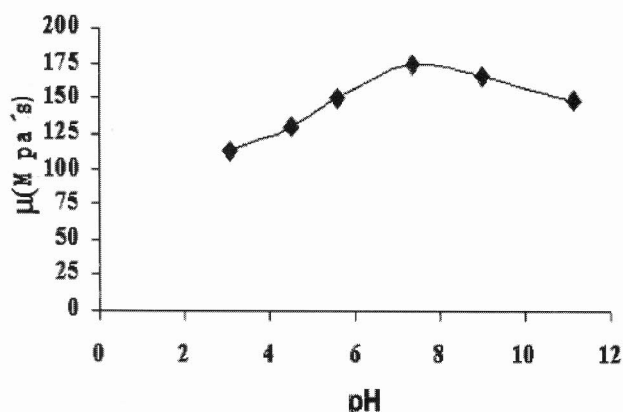


Fig. 7. Viscosidad vs pH de la muestra N3 para una concentración de sólidos de 15 % en peso y gradiente de velocidad de 400 s^{-1} .

Conclusiones.

1. Las muestras están constituidas principalmente por goethita, serpentina y maghemita en diferentes proporciones, así como gibsita y cuarzo en menores proporciones.
2. El pH del p.i.e está determinado por la fase mineralógica que se encuentra en mayor proporción en la muestra.
3. A medida que aumenta el contenido de goethita en la muestra, el pH del p.i.e se desplaza hacia el valor de la fase pura (8.4).
4. Los valores máximos de viscosidad se obtienen a pH del p.i.e, donde las fuerzas de atracción entre partículas son las predominantes y donde la velocidad de coagulación es máxima.
5. El comportamiento reológico de las muestras va desde newtoniano y pseudoplástico hasta plástico en dependencia del pH y naturaleza de la muestra.
6. El tamaño de partícula (relación axial de las partículas de goethita) y su forma tienen un fuerte efecto en los valores de viscosidad obtenidos.

Referencias.

1. R. J. Hunter, Foundations of Colloidal Science, Oxford, UK.
2. E. Padmanabham y A. R. Mermut, Clays and Clay Minerals, 43, 237 (1995).
3. K. S. Avramidis and R. M. Turian, J. Colloid and Interface Science, 143, 54 (1991)
4. A. Cerpa, M. T. García-González, P. Tartaj, L. Garcell y C. J. Serna, Progress in Colloids and Polymer Science, 100, 266 (1996).
5. A. Cerpa, M. T. García-González, P. Tartaj, L. Garcell y C. J. Serna, Clays and Clay Minerals, 47, 515 (1999)
6. P. Tartaj, A. Cerpa, M. T. García-González y C. J. Serna, J. Colloid Interface Science, 231, 176 (2000).
7. Cheng, D.C.H.: Chem Ind. May, p. 403 (1980)
8. Laskowski, J.S. y R.J. Pugh: Colloid Chemistry in Mineral Processing. Elsevier, Amsterdam, (1992).
9. Hunter, R.J.: Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications. Academic Press, London, (1981).
10. R. M. Cornell y U Schwertmann, The Iron oxides, VCH, Weinheim, Alemania (1996).
11. A. Vera. "Introducción a los yacimientos de níquel cubanos". Orbe, La Habana, 1979.
12. R. W. Luce, R. W. Bartlett, G. A. Parks. Geochim Cosmochim Acta. 36, 35 (1972).
13. R. C. Bales y J. J. Morgan. Geochim Cosmochim Acta. 49, 2281 (1985).
14. G. A. Parks. Chem Rev. 65, 177 (1965).
15. R. N. Yong, y M. Ohtsubo. Appl Clay Sci. 2, 63 (1987).
16. W. J. McLaughlin, J. L. White y S. L. Hem. J Colloid Interface Sci. 167, 74 (1994).
17. J. A. Schwarz, C. T. Driscoll y K. Bhanot. J Colloid Interface Sci. 97, 55 (1978).
18. A. Phillipse, Langmuir, 11, 204 (1995).