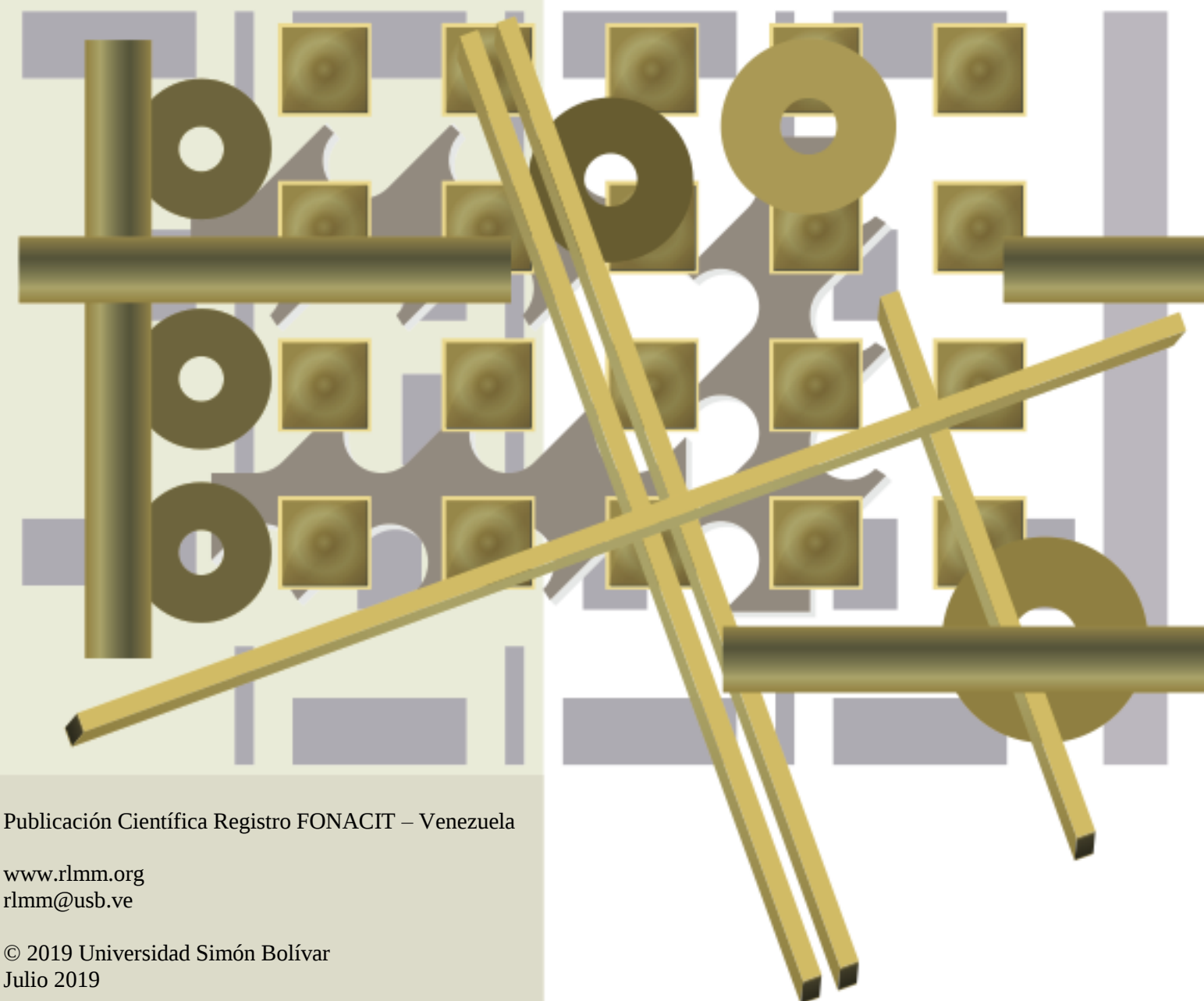


Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales

Rev. LatinAm. Metal. Mater

Universidad Simón Bolívar
Caracas, Venezuela

Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales - Vol. S8 No. 1 (p. 1-55)



COMITÉ EDITORIAL | EDITORIAL BOARD

Editor en Jefe | Chief Editor

Dr. Alejandro J. Müller S.
Dpto. de Ciencia de los Materiales
Universidad Simón Bolívar
Caracas, Venezuela

Editores de Área | Area Editors

Caracterización de Materiales *Dr. Emilio Rayon Encinas*
(Materials Characterization) Universitat Politècnica de Valencia, España

Cerámicas *Dr. Mario Alberto Macías*
(Ceramics) Departamento de Química - Facultad de Ciencias – Universidad de los Andes, Colombia.
Dr. Norberto Labrador
Dpto. de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela.

Metales *Dr. José Gregorio La Barbera*
(Metals) Escuela de Metalurgia, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.

Nuevos Materiales y Procesos *Dr. Pedro Delvasto*
(New Materials and Processes) Dpto. de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela

Polímeros y Biomateriales *Dr. Sebastián Muñoz-Guerra*
(Polymers and Biomaterials) Dpto. de Ingeniería Química, Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona, España
Dr. Rose Mary Michell
Dpto. de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela.
Dr. Arnaldo Lorenzo
The Dow Chemical Company, Freeport, Texas, USA

Caracterización de Materiales *Dr. Emilio Rayon Encinas*
(Materials Characterization) Instituto de Tecnología de Materiales Universitat Politècnica de València, España.

Asistente del Editor en Jefe | Chief Editor's Assistant

Dr. Arnaldo T. Lorenzo L. (Texas, USA)

Editor de Diagramación | Layout and Proofreading Editor

Dr. Carmen Pascente (Oregon, USA)

Consejo Directivo / Directive Council

Presidente: *Dr. Julio César Ohep*, UCV
Vice-presidente: *Ing. Carlos E. León-Sucre*, UCV
Secretario: *Prof. José G. La Barbera S.*, UCV
Tesorero: *Prof. Alejandro J. Müller*, USB

Colaboradores Especiales / Special Collaborators

Informática: *Dr. Arnaldo T. Lorenzo*
Administración: *Lic. Nubia Cáceres*, USB

Consejo Editorial | Editorial Board

Albano, Carmen (Venezuela)
Ballester P., Antonio (España)
Bencomo, Alfonso (Venezuela)
Carda C., Juan B. (España)
Codaro, Eduardo N. (Brasil)
Davim, J. Paulo (Portugal)
Delgado, Miguel (Venezuela)
Escobar G., Jairo A. (Colombia)
Gandini, Alessandro (Portugal)
Genesca L., Juan (México)

González, Felisa (España)
Hilders, Oswaldo (Venezuela)
Lira O., Joaquín (Venezuela)
López C., Francisco (Venezuela)
Manrique, Milton (Venezuela)
Manzano R., Alejandro (México)
Medina P., Jorge A. (Colombia)
Moreno P., Juan C. (Colombia)
Perilla P., Jairo E. (Colombia)
Puchi C., Eli Saúl (Venezuela)

Quintero, Omar (Venezuela)
Rincón, Jesús M. (España)
Rodríguez R., Juan M. (Perú)
Rojas de G., Blanca (Venezuela)
Sabino, Marcos (Venezuela)
Staia, Mariana H. (Venezuela)
Troconis de Rincón, O. (Venezuela)
Vélez, Mariano (USA)

Patrocinadores | Sponsors

FONDO NACIONAL DE CIENCIA, TECNOLOGÍA E INNOVACIÓN FONACIT - Caracas, Venezuela
UNIVERSIDAD SIMÓN BOLÍVAR (USB) - Caracas, Venezuela

Desde el año 2006, los números de la *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (RLMM)* es editada y publicada directamente por la UNIVERSIDAD SIMÓN BOLÍVAR, USB (Caracas, Venezuela), siendo una publicación científica semestral de carácter internacional, registrada y reconocida por el FONDO NACIONAL DE CIENCIA, TECNOLOGÍA E INNOVACIÓN (FONACIT), institución adscrita al MINISTERIO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA (MCT) de Venezuela, el cual la clasifica como publicación Tipo A de acuerdo a la Evaluación de Mérito 2007.

Depósito Legal No. PP198102DF784
ISSN 0255-6952 (Versión impresa) | ISSN 2244-7113 (Versión online)

Diseño de portada: Luis Müller

La **RLMM** se encuentra indexada en las siguientes bases de datos e índices bibliográficos:

Scopus, EBSCO, CSA Engineering Research Database (CSA / ASCE Civil Engineering Abstracts, Earthquake Engineering Abstracts, Mechanical & Transportation Engineering Abstracts); CSA High Technology Research Database with Aerospace (Aerospace & High Technology Database, Computer and Information Systems Abstracts, Electronics and Communications Abstracts, Solid State and Superconductivity Abstracts); CSA Materials Research Database with METADEX (Aluminium Industries Abstracts, Ceramic Abstracts / World Ceramic Abstracts, Copper Data Center Database, Corrosion Abstracts, Engineered Materials Abstracts -Advanced Polymer Abstracts, Composite Industry Abstracts, Engineered Materials Abstracts, Ceramics-, Materials Business File, Metals Abstracts/METADEX); Catálogo LATINDEX: Sistema Regional de Información en Línea para Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal; PERIÓDICA: Índice de Revistas Latinoamericanas en Ciencias; REVENCYT: Índice y Biblioteca Electrónica de Revistas Venezolanas de Ciencia y Tecnología; y SCieLo Venezuela: Scientific Electronic Library Online.

Queda prohibida la reproducción total o parcial de todo material publicado en esta revista, aún citando su procedencia, sin autorización expresa de la RLMM.

CONTENIDO: Suplemento S8 Nro 1 (2019)
Área Metalurgia Extractiva

CONTENTS: Supplementary Articles S8 Nro 1 (2019)
Extractive Metallurgy Area

EDITORIAL

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2019, S8(1): 1-2

ARTÍCULOS SUPLEMENTO

ESTUDIO COMPARATIVO DEL EFECTO DE HIDRÓGENO EN ACEROS MLC 420 Y SAE 1045 SOLDADOS MEDIANTE SMAW

COMPARATIVE STUDY OF THE HYDROGEN EFFECT IN STEELS MLC 420 AND SAE 1045 WELDED BY SMAW

Mariano N. Inês, Mariano Bertucelli, Graciela A. Mansilla

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2019, S8(1): 3-6

EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA Y DE BIOCOMPATIBILIDAD DE LA ALEACIÓN ZR-2,5NB PARA LA FABRICACIÓN DE IMPLANTES PERMANENTES

ELECTROCHEMICAL AND BIOCOMPATIBILITY EVALUATION OF ZR 2.5NB AS MATERIAL FOR PERMANENT IMPLANTS

Silvia Farina, Belén Galíndez Cuzzo, Sandra Renou, Daniel Olmedo

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2019, S8(1): 7-11

MUCÍLAGO DE *Linum usitatissimum* COMO POTENCIAL INHIBIDOR DE LA CORROSIÓN PARA EL ACERO ASTM A335 GRADO P22 EN HCl 1M

MUCILAGE OF *Linum usitatissimum* AS A POTENTIAL CORROSION INHIBITOR FOR ASTM A335 GRADE P22 STEEL IN HCl 1M

Nilthon Zavaleta-Gutiérrez, Luis M. Angelats-Silva, Raúl Siche, Gustavo Duff

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2019, S8(1): 11-16

EFECTO DE LA MICROESTRUCTURA BIMODAL SOBRE PROPIEDADES MECÁNICAS DE ESPUMAS BASE TITANIO

EFFECT OF BIMODAL MICROSTRUCTURE ON MECHANICAL PROPERTIES OF TI-BASED FOAMS

C. Aguilar, C. Salvo, M. Sancy, D. Guzman, R. V. Mangalaraja, I. Alonso

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2019, S8(1): 17-22

SÍNTESIS DE PELÍCULAS NANOCRISTALINAS DE ZnO MEDIANTE ELECTRODEPOSICIÓN EN DIMETILSULFÓXIDO. PERSPECTIVAS COMO ELECTRODO PARA FOTOELECTROLISIS DE AGUA

SYNTHESIS OF ZnO NANOCRYSTALLINE FILMS THROUGH ELECTRODEPOSITION IN DIMETHYLSULFOXIDE. PERSPECTIVES AS PHOTOELECTRODE FOR WATER SPLITTING

Alejandra Tell, Diego P. Oyarzun, Rodrigo Segura, Juan Muená, Pedro Zamora

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2019, S8(1): 23-27

ANÁLISIS COMPARATIVO DE LAS CONDICIONES ELECTROQUÍMICAS DEL ACERO ALCARBONO AISI 1020 Y MINERAL PIRITA EN AGUA POTABLE Y AGUA DE MAR

COMPARATIVE ANALYSIS OF THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIORS FOR THE CARBON STEEL AISI 1020 AND MINERAL PYRITE IN DRINKING AND SEA WATER

Alvaro Soliz, Osvaldo Pavéz, Luis Valderrama, Luis Cáceres, Ana Rivera, Alexis Guzmán

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2019, S8(1): 28-32

CARACTERÍSTICAS ÓPTICAS Y ELÉCTRICAS DE CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR COLORANTES NATURALES DE ESPINACA, MAQUI, ZANAHORIA Y ZAPALLO
OPTICAL AND ELECTRICAL CHARACTERISTICS OF SOLAR CELLS SENSITIZED BY NATURAL COLORANTS OF SPINACH, MAQUI, CARROT AND PUMPKIN

Bayron Cerda, Paulraj Manidurai

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2019, S8(1):** 33-37

EFFECTO DEL ION SULFATO SOBRE LA CORROSIÓN DE LAS ARMADURAS DE ACERO DEL HORMIGÓN ARMADO

EFFECT OF SULPHATE ION ON THE CORROSION OF STEEL BARS IN REINFORCED CONCRETE

Silvia B. Farina, Gustavo S. Duffó Noelia Klei

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2019, S8(1):** 38-42

ESTUDIO DE LA ANISOTROPÍA MECÁNICA EN CHAPAS DE ZINC Y SU RELACIÓN CON LA TEXTURA CRISTALOGRÁFICA

STUDY OF ZINC-SHEET MECHANICAL ANISOTROPY AND ITS RELATIONSHIP TO CRYSTALLOGRAPHIC TEXTURE

M. Leonard, E. Nicoletti, A. Roatta, M. Stout, R. Bolmaro, J. Signorelli

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2019, S8(1):** 43-47

INSTRUCCIONES PARA EL AUTOR

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2019, S8(1):** 48-53

INFORMACIÓN DE LA REVISTA

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2019, S8(1):** 54-55

EDITORIAL

La serie de suplementos tiene por objetivo divulgar proceedings o memorias de eventos de interés en áreas relacionadas a la Ingeniería y Ciencia de los Materiales en Iberoamérica.

En esta oportunidad, el SUPLEMENTO contiene una selección de resúmenes de cuatro páginas de algunos trabajos seleccionados entre los presentados en el XVII Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales CONAMET/SAM, realizado los días 18, 19 y 20 de octubre de 2017 en la ciudad de Copiapó, Región de Atacama, Chile.

El CONAMET/SAM es un evento científico y tecnológico que se celebra cada año en Chile y Argentina, donde se divulgan los resultados de las principales investigaciones científicas y de desarrollo tecnológico realizadas en ambos países en el área de metalurgia adaptiva.

Les invitamos a visitar nuestra página web:

www.rlmm.org

Donde podrán encontrar la versión digital correspondiente a este SUPLEMENTO número 8 de la RLMM.

Prof. Alejandro J. Müller S.
Editor en Jefe

EDITORIAL INVITADO

El Departamento de Ingeniería en Metalurgia, perteneciente a la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Atacama, la Sociedad Chilena de Materiales y la Sociedad Argentina de Materiales fueron los organizadores del XVII Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales, CONAMET/SAM 2017, que se realizó exitosamente los días 18, 19 y 20 de octubre de 2017, en el Campus Paulino del Barrio de nuestra casa de estudios.

A este congreso, que reunió investigadores del área de Metalurgia Extractiva y Ciencias de Materiales, asistieron más de 200 participantes, entre investigadores, estudiantes de pre y postgrado, docentes y profesionales del mundo empresarial, provenientes principalmente de Brasil, Argentina, México, España y Chile. Específicamente en el área de las Ciencias de Materiales, se recibieron 160 trabajos, de los cuales se seleccionaron 88 para presentaciones orales y 62 en formato poster. En este suplemento se recoge una selección de once de los mejores trabajos presentados en esta área.

Se realizaron nueve clases magistrales, cuyos expositores fueron el Dr. Miguel Blanco, Gerente General de Hitachi High Technologies, Canadá; Dr. Luís Pérez de la Universidad de Sevilla-ICMSE, España; PhD Igor A. S. Carvalho de Horiba Instruments Brasil; Dr. Jorge Menacho, Gerente General en Re Metallica Ingeniería Ltda., Chile; PhD Mangalaraja Ramalinga Viswanathan de la Universidad de Concepción, Chile; Ing. Alejandro Rodríguez de la Compañía de Acero del Pacífico, Chile; Dr.

Claudio Aguilar de la Universidad Técnica Federico Santa María, Chile, PhD. Pedro Cañete de Moly-Cop Chile S.A. y el Ing. Hernán Santander de la Empresa Nacional de Minería, Chile.

Es importante destacar que el congreso CONAMET/SAM es una de las mayores conferencias iberoamericana sobre investigación, tecnología y aplicaciones de la Metalurgia Extractiva y Ciencias de Materiales, que tiene como objetivo reunir a la comunidad académica y empresarial para discutir lo último en investigación, desarrollo e innovación sobre nuevos materiales y sus aplicaciones. Es un escenario propicio para que los jóvenes estudiantes de pre y postgrado puedan relacionarse e intercambiar conocimientos junto a experimentados investigadores, así como para establecer redes de colaboración entre el mundo académico y empresarial.

El Comité Organizador del congreso CONAMET/SAM 2017, agradece el interés de los investigadores y sus grupos de estudios en el área de Ciencia de los Materiales, que se reflejó en la calidad de los trabajos presentados en este congreso. También es importante resaltar el apoyo recibido por parte de los patrocinadores, sin los cuales no hubiera podido llevarse a cabo el evento, entre los que destaco Cía. Minera Doña Inés de Collahuasi SCM., Reich Chile, PerkinElmer, CIENTEC Instrumentos Científicos S.A. y Moly-Cop Chile. También deseamos reiterar nuestro sincero agradecimiento por el apoyo institucional recibido de la Universidad de Atacama, a través de su rector, Dr. Celso Arias Mora, lo cual permitió concretar este congreso y seguir fortaleciendo la investigación, divulgación y el desarrollo de la Ciencia de los Materiales. Finalmente, agradecemos al Comité Editorial de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (RLMM) por darnos la oportunidad de publicar esta selección de los once mejores trabajos científicos presentados durante el congreso.

Dr. Alexis Guzmán M.

Secretario Técnico Área Metalurgia Adaptiva

ESTUDIO COMPARATIVO DEL EFECTO DE HIDRÓGENO EN ACEROS MLC 420
Y SAE 1045 SOLDADOS MEDIANTE SMAWMariano N. Inés^{1*}, Mariano Bertucelli¹, Graciela A. Mansilla²1: Línea de Metalurgia Física, Departamento Metalúrgica/DEYTEMA. Facultad Regional San Nicolás,
Universidad Tecnológica Nacional. San Nicolás de los Arroyos, Argentina.* e-mail: mines@frsn.utn.edu.ar

RESUMEN

En este trabajo se realizaron cupones de soldaduras SMAW sobre dos grados de aceros empleando electrodos secos, posteriormente se efectuó carga electrolítica de hidrógeno (H) para simular condiciones agresivas de ingreso de este elemento sobre las probetas de tracción construidas a partir de uniones soldadas con estos consumibles. En primer lugar, el objetivo de este trabajo es comparar la respuesta mecánica de estas muestras con y sin carga electrolítica de H, y en segundo lugar, evaluar mediante la aplicación de ataque metalográfico específico, en qué sectores de la estructura del acero quedó atrapado el H.

Palabras Claves: Fragilización, Hidrógeno, Soldadura, Aceros, SMAW.

COMPARATIVE STUDY OF THE HYDROGEN EFFECT IN STEELS MLC 420 AND SAE 1045
WELDED BY SMAW

ABSTRACT

In this work SMAW welding coupons were made on two grades of steels using dry electrodes, afterwards hydrogen (H) electrolytic charge was made to simulate aggressive conditions of H input on tensile samples that were constructed from welded joints. First of all, the objective of this work is to compare the mechanical response of these samples with and without H electrolytic charge, and the second one is to evaluate by means of a specific metallographic technique application, where H was occluded.

Keywords: Embrittlement, Hydrogen, Welding, Steels, SMAW.

1. INTRODUCCIÓN

Durante los procesos metalúrgicos de soldadura por arco eléctrico, el ingreso de hidrógeno (H) a la estructura del acero puede provenir de la atmósfera de trabajo, del consumible empleado y también del propio metal base. El efecto en conjunto de una microestructura sensible, junto con una concentración relativamente alta de H y bajo la presencia de esfuerzos triaxiales constituye una combinación ideal para generar fractura inducida por H [1], aún en aceros poco susceptibles a este fenómeno. La sensibilidad o susceptibilidad a la fractura inducida por H de soldaduras se da por una combinación de estos tres factores primarios, [2-4].

Este fenómeno de fragilización que acompaña a los aceros puede ir acompañado de productos de la corrosión, y por consiguiente, experimentar una pérdida considerable de sus propiedades mecánicas cuando éstos se exponen a medios hidrogenados. El hidrógeno es absorbido por el metal de forma atómica (H), causando fragilización, agrietamiento y/o ampollamiento. El agrietamiento inducido por hidrógeno es altamente influenciado por parámetros metalúrgicos como: inclusiones, bordes de grano, dislocaciones, entre otros [5].

Se sabe que la microestructura y la dureza de la zona afectada por el calor (ZAC) de las soldaduras de un acero tienen gran influencia en la Fisuración Inducida por Hidrógeno (FIH). Por ejemplo, la formación de martensita está relacionada con este fenómeno, [6-7], por lo que para evitar o mitigar la FIH deben seleccionarse correctamente los materiales y/o diseñar el proceso de soldadura de tal forma que inhiba la formación de este constituyente.

En este trabajo se llevan a cabo soldaduras SMAW con electrodos básicos en chapas de acero SAE1045 y microaleado MLC420; posteriormente sobre algunos de estos cupones soldados, se realizan cargas electrolíticas de H, y finalmente un estudio del comportamiento frente a solicitaciones de tracción para poder evaluar el efecto que imparte el H en los cordones de soldadura en estos aceros.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se realizaron cupones de junta soldada a tope biselados en V de 30°, empleando electrodos revestidos básicos de 3,2mm de diámetro sobre dos tipos de aceros, Tabla 1. Ambos presentaron un índice de grano 5-6 (IRAM- IAS U 500-122). Los consumibles se secaron previamente en una mufla según norma AWS A5.1/A5.1M:2004.

Tabla 1. Composición química de los aceros estudiados.

Material	%C	%Mn	%Si	%S	%P	%Mo	%V	%Nb	%Al	%Ti	ppm N	ppm B
SAE1045	0.43	0.7	0.3	0.05	0.04	-	-	-	-	-	-	-
MLC420	0.082	1.22	0.13	0.006	0.019	0.010	0.003	0.043	0.058	0.037	40	2

A partir de las uniones soldadas, se mecanizaron probetas de tracción plana (Figura 1), y sobre un conjunto se efectuó carga electrolítica de H con ánodo de grafito y tensión constante de 2,1V, durante 2 horas. Se utilizó una solución electrolítica 1N H₂SO₄, con el agregado de 0,25 g/L de NaAsO₂ (agente promotor de H). Se realizaron ensayos de tracción transversal a la junta con velocidad de deformación $1,6 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$, tanto para las probetas permeadas con H como para aquellas sin carga.

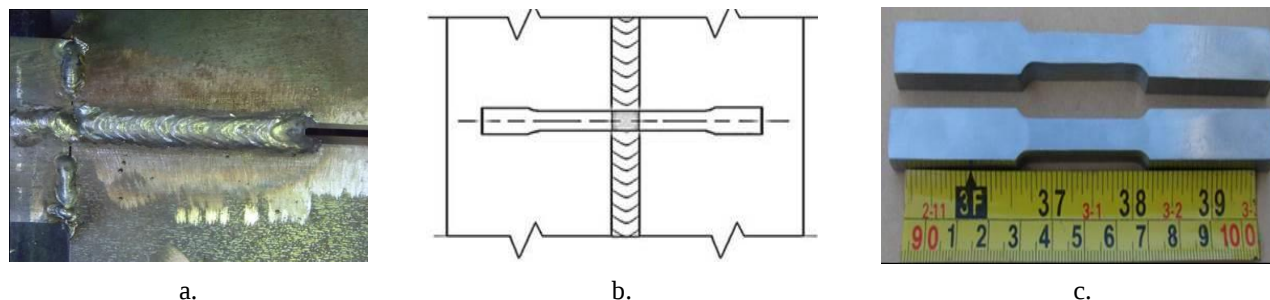


Figura 1. Esquema de un cordón de soldadura y del cupón con la ubicación de la probeta de tracción.

Se determinaron barridos de microdureza Vickers en el metal de soldadura (MS) y en la línea de fusión (LF). Además se analizó la microestructura mediante microscopía óptica y electrónica de barrido (SEM). Para revelar la presencia de H se utilizó la técnica de decoración con la plata desarrollada por Schober y Dieker [8].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De los resultados de las curvas σ - ϵ obtenidos, ver Tabla 2, se desprende que, independientemente del grado de acero, las muestras cargadas con H, esto es, MLC420 (C) y SAE1045 (C), presentaron aumento de la tensión de fluencia (σ_F) y resistencia a la tracción (σ_R) respecto de sus pares sin carga de H, es decir, MLC420 (S) y SAE1045 (S). Sin embargo, en ambos casos el H provoca una leve disminución del alargamiento a la carga máxima.

Independientemente de la presencia de H, ambos aceros rompieron en el MS, comportamiento relacionado con las estructuras martensíticas originadas en la zona de la LF (MLC420) y reforzado por el H anclado en esa estructura, y con el frágil desarrollo de ferritas en bordes de grano del MS para el SAE 1045.

Tabla 2. Resultados ensayos mecánicos.

Muestra	σ_F (MPa)	σ_R (MPa)	ΔL (mm)	H_V
MLC420 (S)	503,4	576,4	8,1	190
MLC420 (C)	515,9	594,6	6,5	200
SAE1045 (S)	466,4	661,4	4,6	529
SAE1045 (C)	471,1	680,7	4,2	596

Las superficies de fractura de las muestras de acero SAE 1045, con carga de H, evidencian sectores localizados de falta de ductilidad, Figura 2b, con áreas que denotan clivaje, no obstante es posible diferenciar un leve aumento del tamaño de los dimples en consonancia con lo expresado en [9], en cambio para el MLC420 hidrogenado, Figura 2d, se observaron grietas, consistente con el comportamiento mecánico descrito previamente y en conexión con [10] explicando el menor alargamiento evidenciado en las muestras cargadas.

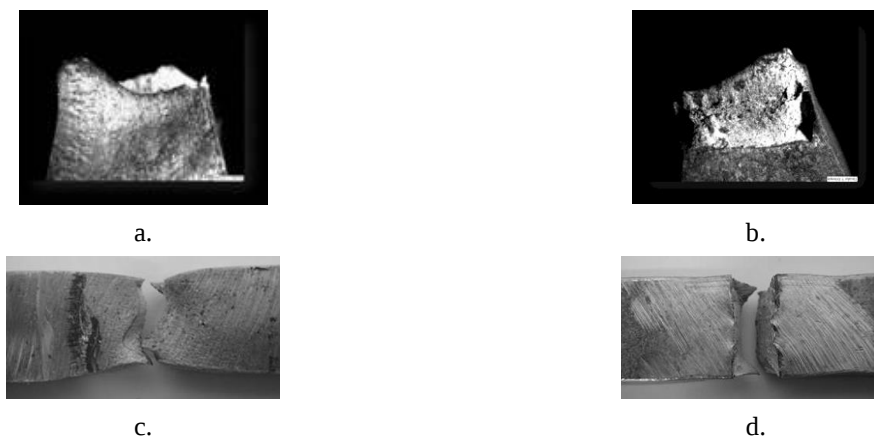


Figura 2. Superficies de fracturas en muestras sin carga de hidrógeno: a. Muestra SAE1045(S) y c. Muestra MLC420(S), y con carga electrolítica de hidrógeno: b. Muestra SAE 1045(C) y d. Muestra MLC420(C).

Analizando los incrementos de microdureza, se aprecia un mayor endurecimiento en las muestras con carga de H del acero SAE1045, tanto en el MS como en la LF, Tabla 2. Según propuesta de [11] y a través de la expresión (1), se calcula un Índice de Fragilización por H (IFH) que mide el efecto sobre la respuesta en tracción a través de la variación del área respecto a la muestra sin H.

$$IFH(\%) = \frac{(\%Ra_c - \%Ra_s)}{\%Ra_c} \quad (1)$$

Donde Ra_c representa el porcentaje de reducción de área en la muestra cargada, y Ra_s es el porcentaje de reducción de área de muestra seca.

En este sentido, resulta que el acero MLC 420 presentó el mayor índice (15) respecto del acero SAE1045 (11), quedando de manifiesto la mayor sensibilidad a la fractura por H del acero microaleado, lo que resulta consistente también con la menor elongación evidenciada por las probetas con carga de H respecto de las secas.

Mediante técnicas metalográficas especiales se determinaron los sitios de atrape de H evidenciados por partículas de Ag (metálica) precipitadas que cuando se observan con un microscopio electrónico se muestran

como partículas blancas, Figura 3.



Figura 3. Técnica de decoración con Ag [8] en: a. SAE 1045, y b. MLC 420.

En el acero SAE1045 se detectó gran cantidad de partículas de Ag vinculadas con las agujas de martensita en la interfase LF/MS, Figura 3a, justificando el aumento de la tensión máxima [10] pero no afectando el alargamiento, evidencia que se condice con lo indicado en Tabla 2. Por otra parte, en el acero MLC420 se observó escasa cantidad de partículas de Ag precipitadas, éstas asociadas a inclusiones de óxidos complejos de Ti-Mn-Si-Al en la región del MS (ver Figura 3b), consistente con el comportamiento mecánico evidenciado y manifiesto en una fractura con alto grado de fragilidad. Es decir, que el hidrógeno incorporado provocó un índice de fragilización mayor y condujo a un menor alargamiento.

4. CONCLUSIONES

Se puede concluir que si bien ambos aceros no son susceptibles a fenómenos de fragilización por hidrógeno, bajo las condiciones experimentales aquí impuestas, el acero microaleado MLC420 resultó ser el más sensible. Por consiguiente, deberán tenerse en cuenta los cuidados pertinentes para evitar el empobrecimiento de las propiedades mecánicas y su consecuente fragilización durante su procesamiento.

5. REFERENCIAS

- [1]. Pitrun M. The Effect of Welding Parameters on Levels of Diffusible Hydrogen in Weld Metal Deposited Using Gas Shielding Rutile Flux cored wires. Thesis Ph.D. Australia: The University of Wollongong, Dpt. of Materials Engineering, 2004.
- [2]. Pekka N. Predictive Model for the Prevention of Weld Metal Hydrogen Cracking in High Strength Multipass Welds. Thesis Ph.D. Finlandia: University of Oulu, Faculty of Technology, 2003.
- [3]. Gangloff R. P. Comprehensive Structural Integrity, Elsevier Science Press. 2003.
- [4]. Pitrun M. The Effect of Welding Parameters on Levels of Diffusible Hydrogen in Weld Metal Deposited Using Gas Shielding Rutile Flux Cored Wires. Thesis Ph.D. Australia: The University of Wollongong, Dpt. of Materials Engineering, 2004.
- [5]. Réquiz R, Camero S, Aristizabal V, Rivas A. Revista de Metalurgia. 2008; 44 (2): 101-112.
- [6]. Losz JMB, Saboury S, McNutt TM. ISIJ International. 1995; 35 (71).
- [7]. Nanninga N, Grochowski J, Heldt L, Rudman K. Science. 2010; 1237.
- [8]. Schober, Dieker C. Metallurgical Transactions A. 1983; (14A): 2440-2442.
- [9]. Albístur-Goñi, A, Fernández-Carrasquilla J. Revista de Metalurgia. 2008; 44 (2): 113-128.
- [10]. Tiwari GP, Bose A, Chakravarty JK, Wadekar SL, Totalni MK, Aira RN, Fotedar RK. Materials Science and Engineering. 2000; (A286): 269-281.
- [11]. Echegoyen R, Zappa S, Svoboda HG, Surian ES, De Vedia, LA, "Daño por Hidrógeno en Depósitos de Soldadura de Acero Inoxidable Supermartensítico". En: Congreso SAM/CONAMET 2009. Buenos Aires, Argentina. 2009.

EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA Y DE BIOCOMPATIBILIDAD DE LA ALEACIÓN ZR-2,5NB PARA LA FABRICACIÓN DE IMPLANTES PERMANENTES

Silvia Farina^{1,2,3}, Belén Galíndez Cuozzo⁴, Sandra Renou⁵, Daniel Olmedo^{3,5}*

1: Depto. Corrosión, Gerencia Materiales, Comisión Nacional de Energía Atómica, San Martín, Argentina

2: Escuela de Ciencia y Tecnología, Universidad Nacional de San Martín, San Martín, Argentina

3: Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Buenos Aires, Argentina

4: Instituto de Tecnología J. Sabato, Universidad Nacional de San Martín, San Martín, Argentina

5: Facultad de Odontología, Universidad Nacional de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina

* e-mail: farina@cnea.gov.ar

RESUMEN

Las propiedades mecánicas y la bioactividad del circonio y sus aleaciones los convierten en materiales adecuados para aplicaciones biológicas. Otra característica fundamental para el buen comportamiento de estos materiales es la capa de óxido superficial que limita la corrosión, minimizando así la cantidad de metal liberada hacia el medio biológico. Sin embargo, es de interés el desarrollo de determinados tratamientos superficiales que mejoren o modifiquen la bioactividad y la resistencia a la corrosión. Entre los tratamientos superficiales generalmente utilizados, el anodizado constituye una opción de fácil implementación y resultados auspiciosos. En el presente trabajo se analizó la factibilidad del uso de una aleación de Zr (Zr-2,5Nb) anodizada a distintos potenciales entre 30 y 120V como material para la fabricación de implantes permanentes. Se evaluó la susceptibilidad a la corrosión a través de ensayos electroquímicos *in vitro*, y la bioactividad medida como capacidad de oseointegración a través de ensayos *in vivo*. Se encontró que el proceso de anodizado mejora la resistencia a la corrosión y la capacidad de oseointegración, medida a través del porcentaje de oseointegración. De los potenciales evaluados se concluye que 30V es el que produce mayor porcentaje de oseointegración, resultando un potencial óptimo desde el punto de vista electroquímico y biológico.

Palabras Claves: Implantes, Circonio, Anodizado, Corrosión, Bioactividad.

ELECTROCHEMICAL AND BIOCOMPATIBILITY EVALUATION OF ZR 2.5NB AS MATERIAL FOR PERMANENT IMPLANTS

ABSTRACT

Due to their mechanical properties and bioactivity, zirconium and its alloys are adequate materials for biological applications. Another important characteristic of these materials is the formation of a native oxide layer that limits corrosion, and the consequent release of metal ions to the biological media. However, it is of interest the development of a surface treatment that further limits corrosion and improves the bioactivity. In particular, in previous studies surface modification induced by anodisation has proved to be effective to both objectives, as well as being of easy implementation. In the present work the viability of using anodised Zr-2.5Nb at different potentials between 30 and 120V as implant material, was evaluated. The corrosion susceptibility was investigated through electrochemical tests performed *in vitro*, and the bioactivity was evaluated as the osseointegration capacity through implant tests performed *in vivo*. It was found that the anodisation of Zr-2.5% Nb improves its resistance to corrosion, as well as its osseointegration capacity, measured through the percentage of osseointegration. Among the anodising potentials evaluated in the present study, 30V is the optimal one since it yields the highest percentage of osseointegration as well as low corrosion rates.

Keywords: Implants, Zirconium, Anodising, Corrosion, Bioactivity.

1. INTRODUCCIÓN

Las propiedades mecánicas del circonio y sus aleaciones son adecuadas para aplicaciones biológicas. A su vez, en estudios previos [1], se ha demostrado la bioactividad de estos materiales. Otra característica fundamental para el buen comportamiento de estos materiales es la existencia de una delgada capa de óxido superficial que

limita la corrosión, minimizando así la cantidad de metal liberada hacia el medio biológico. Todas estas características hacen del circonio y sus aleaciones materiales potencialmente adecuados para su uso en implantología. Sin embargo, el medio biológico podría resultar agresivo desde el punto de vista de la corrosión debido a la alta concentraciones de iones, entre los cuales el cloruro es el más importante por su concentración y su grado de agresividad. Por todo lo expuesto es de interés el desarrollo de determinados tratamientos superficiales que mejoren la resistencia a la corrosión manteniendo o aun mejorando la bioactividad.

Entre los tratamientos superficiales generalmente utilizados, el anodizado constituye una opción de fácil implementación y resultados auspiciosos [2]. Si bien existen algunos estudios al respecto para aleaciones de circonio [3] [4] [5], no se ha encontrado un estudio sistemático que evalúe, no sólo el comportamiento *in vitro* del material, sino también su respuesta *in vivo*. En el presente trabajo se analizó la factibilidad del uso de una aleación de Zr (Zr-2,5Nb) como material para la fabricación de implantes permanentes. A tal fin se anodizaron muestras de Zr-2,5Nb a distintos potenciales entre 30 y 120V y se evaluó la capacidad de oseointegración a través de la realización de ensayos *in vivo* y la susceptibilidad a la corrosión a través de la realización de ensayos *in vitro*, comparándolas con las del material sin anodizar.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se utilizaron muestras de Zr-2,5Nb anodizadas a potenciales de 30V, 60V, 90V y 120V en solución 1 mol/L de H_3PO_4 durante 60 minutos. El anodizado en ácido fosfórico resulta interesante porque durante la formación del óxido se pueden incorporar a su estructura especies de importancia biológica, como son los iones fosfato. De esta manera el anodizado no sólo proveería una protección desde el punto de vista de la corrosión, si no que a su vez podría favorecer la bioactividad. La resistencia a la corrosión se evaluó *in vitro* en solución simulada de fluido biológico (SFB) mediante el trazado de curvas de polarización. La composición de la solución SBF se muestra en la Tabla 1. Muestras anodizadas y otras sin anodizar usadas como control fueron inmersas en solución SBF a 37°C durante períodos de 24 horas y 30 días. Posteriormente se midió el potencial de corrosión durante una hora y se trazaron las respectivas curvas de polarización. Las mismas consistieron en un barrido anódico de potenciales a una velocidad de 0,2 mV/s desde el potencial de corrosión hasta alcanzar una densidad de corriente de 10 mA/cm² o un potencial de 1,4 V_{ECS} (electrodo de calomel saturado).

Tabla 1. Composición de la solución simulada de fluido biológico (SBF).

Compuesto	Cantidad (g/L)
NaCl	8,053
KCl	0,224
CaCl ₂ ·2H ₂ O	0,368
MgCl ₂ ·6H ₂ O	0,305
Na ₂ HPO ₄	0,103
NaHCO ₃	0,353
Tris(hidroximetil)aminometano	6,057

Con el fin de evaluar la bioactividad se llevaron a cabo ensayos *in vivo* en ratas Wistar siguiendo el modelo experimental del Implante Laminar [1]. En cada animal se implantó en la tibia derecha una muestra anodizada y en la izquierda una muestra control (sin anodizar) durante 30 días. Luego se practicó la eutanasia, las tibias fueron resecadas, radiografiadas, incluidas en resina acrílica, seccionadas y coloreadas con el objetivo de medir el porcentaje de contacto tejido óseo-implante (porcentaje de oseointegración, %OI) y el volumen de tejido óseo peri-implante (VOP). En la figura 1 se muestran las distintas etapas del proceso descripto.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A continuación se detallan los resultados obtenidos con las muestras inmersas en solución SBF durante 24 horas previo a la realización de los ensayos. En la figura 2a se muestran las curvas de polarización de Zr-2,5Nb

sin anodizar. Se observa una zona de pasividad donde las densidades de corriente son bajas (10^{-8} - 5×10^{-7} A/cm²) seguido de un abrupto aumento de corriente al denominado potencial de ruptura. Al revertir el sentido de barrido del potencial, las densidades de corriente permanecen altas (mayores a las del barrido original), poniendo de manifiesto que se ha roto la pasividad del metal, hecho confirmado al observar la muestra en el microscopio electrónico de barrido (figura 2b). En la figura 3 se observan las curvas de polarización de Zr-2,5Nb anodizado a distintos potenciales. En todos los casos existe una amplia región donde la densidad de corriente es baja (10^{-10} - 10^{-8} A/cm²). Al invertir el sentido de barrido del potencial, las densidades de corriente son bajas, aún menores que en el barrido de ida, indicando que no se ha roto la pasividad del sistema.

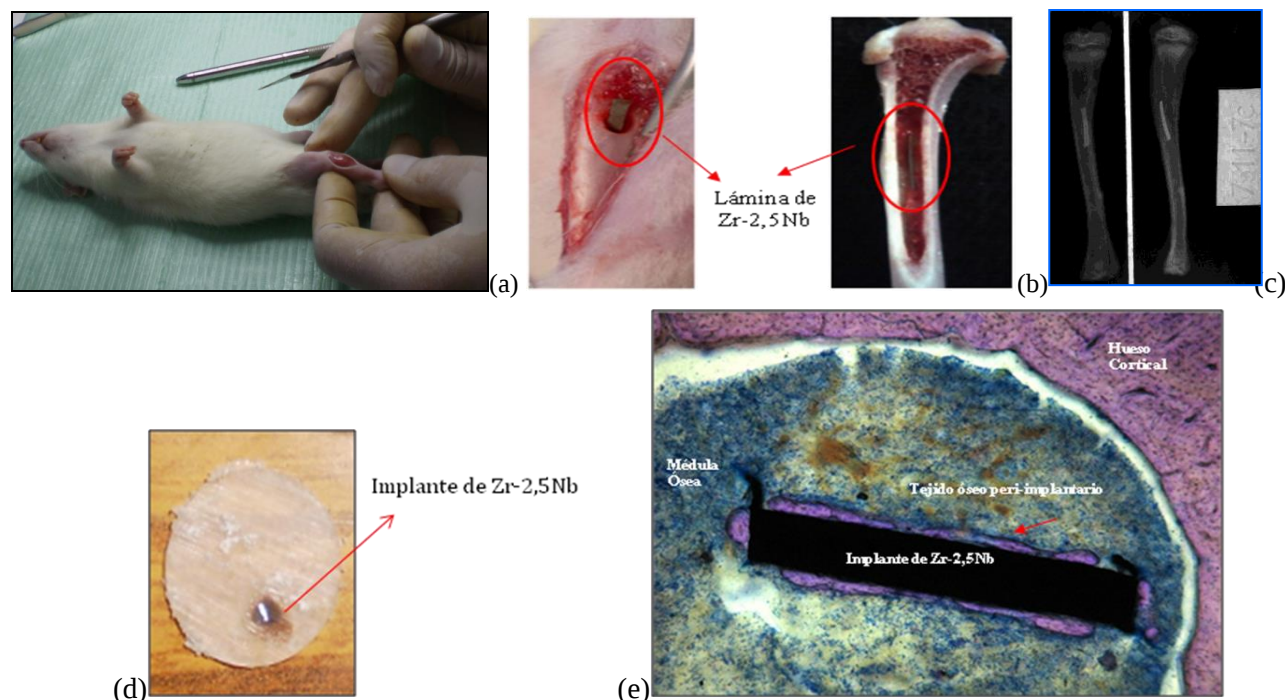


Figura 1. (a) Cirugía de implantación; (b) posición del implante en la tibia del animal; (c) radiografía del implante en la tibia del animal; (d) implante incluido en resina acrílica; (e) coloración que muestra el tejido óseo nuevo crecido alrededor del implante.

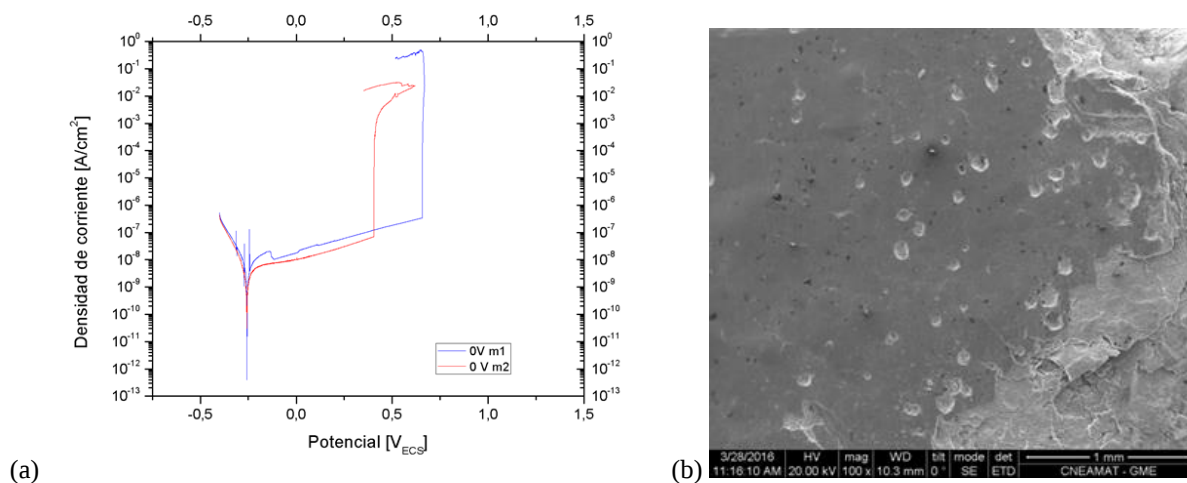


Figura 2. (a) Curvas de polarización de muestras sin anodizar luego de 24 horas de inmersión en solución SBF; (b) micrografía que muestra el ataque por picado observado luego del trazado de la curva de polarización.

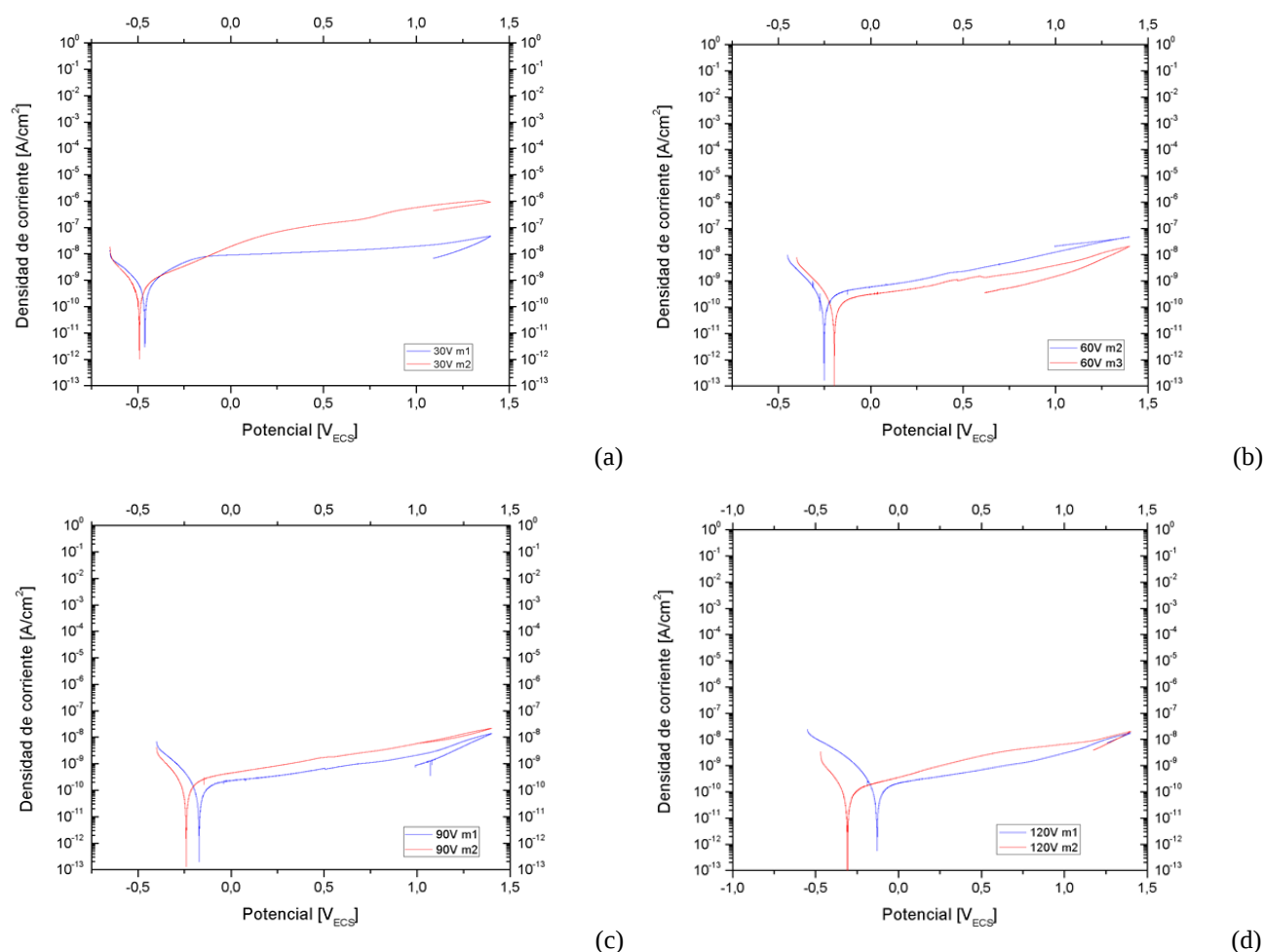


Figura 3. Curvas de polarización de muestras anodizadas a: (a) 30V; (b) 60V; (c) 90V y (d) 120V luego de 24 horas de inmersión en solución SBF.

Con el objetivo de evaluar la agresividad de la solución SBF, se repitieron los mismos ensayos con muestras inmersas durante 30 días en dicha solución, previo a la realización de los ensayos. Los resultados fueron similares a los obtenidos después de un período de inmersión de 24 horas, concluyéndose que el anodizado sigue siendo efectivo para disminuir la susceptibilidad a la corrosión aún después de un prolongado período de exposición a la solución agresiva.

Con respecto a los estudios *in vivo*, en todos los casos se observaron zonas de tejido óseo de tipo laminar en íntimo contacto con la superficie metálica (oseointegración), figura 1e. El VOP (figura 4) resultó ser menor en el grupo de los animales implantados con las muestras anodizadas a 120V. Los grupos anodizados a 60V y 90V no mostraron diferencias estadísticamente significativas respecto del grupo control pero sí respecto al anodizado a 30V ($p > 0,05$). Respecto al %OI (figura 5), se observó un mayor porcentaje estadísticamente significativo en las muestras anodizadas a 30V y 120V respecto de los controles ($p < 0,05$). No se observaron diferencias en los grupos anodizados a 60V y 90V respecto del control. Se observó un mayor %OI, estadísticamente significativo en el grupo 30V respecto al de 60 y 90V ($p < 0,05$). Desde el punto de vista biológico, si se considera el %OI y VOP en forma conjunta, el grupo anodizado a 30V resultó ser el potencial más adecuado de todos los evaluados, presentando un %OI superior al control y al resto de los anodizados, y un VOP similar al control.

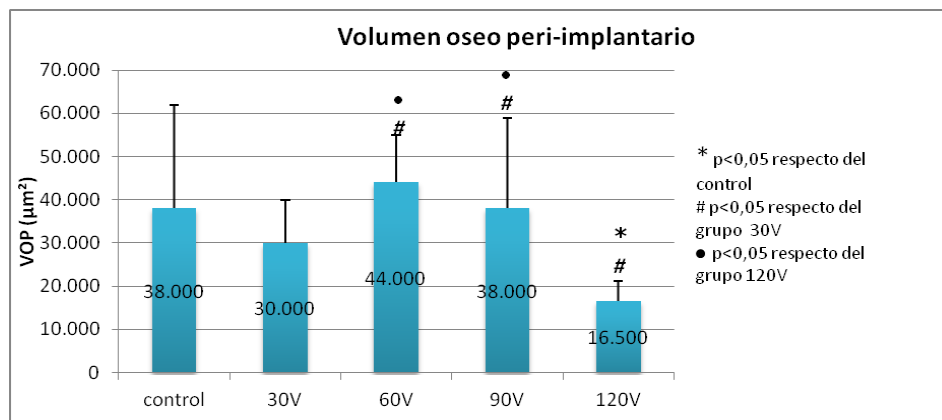


Figura 4. Promedio y desvío estándar del volumen óseo crecido alrededor del implante (VOP) para muestras anodizadas a distintos potenciales y para una muestra sin anodizar (control).

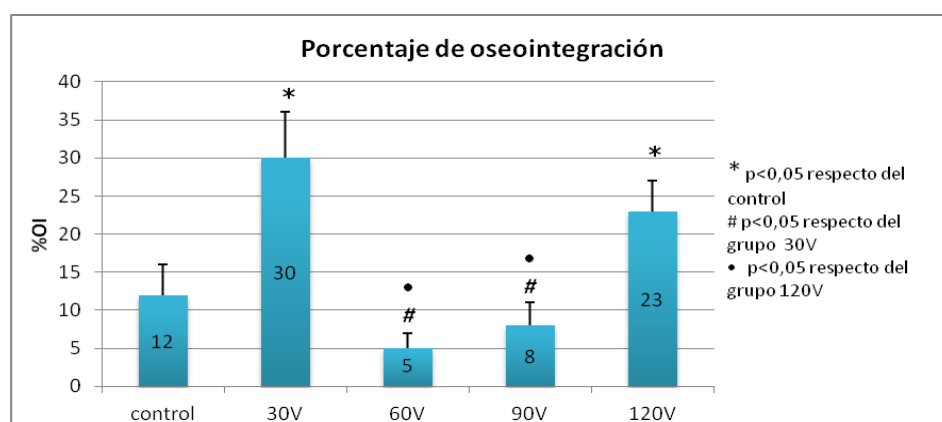


Figura 5. Promedio y desvío estándar del porcentaje de oseointegración (%OI) para muestras anodizadas a distintos potenciales y para una muestra sin anodizar (control).

4. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha mostrado la factibilidad del uso de la aleación Zr-2,5%Nb anodizado como material de implante, debido a que presenta una excelente resistencia a la corrosión en medios que simulan un fluido biológico, a la vez que presentan muy buena oseointegración. El Zr-2,5Nb sin anodizar presenta corrosión localizada en forma de picado en soluciones SBF. Sin embargo, luego del proceso de anodizado la susceptibilidad a dicho tipo de ataque corrosivo desaparece, independientemente del potencial de anodizado (en el rango entre 30 y 120V). Con respecto a los ensayos de bioactividad se encontró que las muestras anodizadas a 30V incrementaron el %OI en un 250% y las muestras anodizadas a 120V, lo hicieron en un 190%, respecto de las muestras control, optimizando de esta manera la respuesta biológica. A su vez, anodizados a 30V producen el mayor %OI y un VOP similar al control, resultando el potencial óptimo desde el punto de vista electroquímico y biológico.

5. REFERENCIAS

- [1]. Cabrini RL, Guglielmotti MB, Almagro JC. *Implant Dent.* 1993; 2 (4): 264-267.
- [2]. Carrizo N, Evaluación del comportamiento del circonio anodizado para la fabricación de implantes permanentes, Tesis de Maestría. Buenos Aires (Argentina): Instituto Sabato, Universidad Nacional de San Martín, 2014.
- [3]. Oliveira NTC, Biaggio SR, Rocha-Filho RC, Bocchi N. J. *Braz. Chem. Soc.* 2002; 13 (4): 463-468.
- [4]. Zhou FY, Wang BL, Qiu KJ, Lin WJ, Li L, Wang YB, Nie FL, Zheng YZ,. *Mater. Sci. Eng. C.* 2012; 32 (4): 851-857.
- [5]. Oliveira NTC, Biaggio SR, Rocha-Filho RC, Bocchi N. J. *Biomed. Mater. Res. Part A.* 2005; 74A (3): 397-407.

MUCÍLAGO DE *Linum usitatissimum* COMO POTENCIAL INHIBIDOR DE LA CORROSIÓN PARA EL ACERO ASTM A335 GRADO P22 EN HCl 1MNilthon Zavaleta-Gutiérrez^{1*}, Luis M. Angelats-Silva², Raúl Siche³, Gustavo Duffó⁴

1: Dpto. de Minas y Metalurgia, Universidad Nacional de Trujillo. Trujillo, Perú

2: Laboratorio de Investigación Multidisciplinaria, Universidad Privada Antenor Orrego. Trujillo, Perú

3: Facultad de Ciencias Agropecuarias, Universidad Nacional de Trujillo. Trujillo, Perú

4: Comisión Nacional de Energía Atómica, Gerencia Materiales; Universidad Nacional de Gral. San Martín y CONICET, Buenos Aires, Argentina

* e-mail: nzavaleta@unitru.edu.pe

RESUMEN

El mucilago de Linum (ML), ha sido evaluado como posible inhibidor de la corrosión del acero ASTM A335 grado P22 en HCl 1,0 M a diferentes temperaturas, mediante las técnicas de pérdida de peso (PP), extrapolación Tafel (Tafel), resistencia a la polarización (Rp), espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y modulación de frecuencia electroquímica (EFM). Los resultados obtenidos con las cinco técnicas estuvieron en buena concordancia. Las eficiencias de inhibición promedio fueron de 71,4% a 25 °C; 79,1% a 45 °C y 86,6% a 65 °C, con una concentración del ML de 1 g/L. Se encontró que la eficiencia de inhibición y la constante de adsorción se incrementaron con el aumento de la temperatura. La entalpía estándar de adsorción fue positiva y la energía de activación aparente disminuyó con el aumento de la concentración del ML. Todos estos parámetros indican que la adsorción del ML en el acero evaluado se produce a través de una adsorción química. Además, para las temperaturas evaluadas, el ML actúa como un inhibidor de tipo mixto.

Palabras Claves: *Linum usitatissimum*, Acero ASTM A335 grado P22, Inhibición ácida, Técnicas electroquímicas.

MUCILAGE OF *Linum usitatissimum* AS A POTENTIAL CORROSION INHIBITOR FOR ASTM A335 GRADE P22 STEEL IN HCl 1M

ABSTRACT

The Linum mucilage (ML) has been evaluated as a possible corrosion inhibitor of ASTM A335 grade P22 steel in 1,0 M HCl at different temperatures, using different techniques: weight loss (PP), Tafel extrapolation (Tafel), linear polarization resistance (Rp), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and electrochemical frequency modulation (EFM). The results obtained with the five techniques were in good agreement. The average inhibition efficiencies obtained were 71,4% at 25 °C; 79,1% at 45 °C and 86,6% at 65 °C, with a mucilage concentration of 1 g/L. It was found that the inhibition efficiency and the adsorption constant increased with increasing temperature. The standard enthalpy of adsorption was positive and the apparent activation energy decreased with the increase in ML concentration. All these parameters indicate that the adsorption of ML on the evaluated steel occurs through chemical adsorption. In addition, for the temperatures evaluated, the ML acts as a mixed-type inhibitor.

Keywords: *Linum usitatissimum*, ASTM A335 grade P22 steel, Acid inhibition, Electrochemical techniques.

1. INTRODUCCIÓN

La aplicación de inhibidores de la corrosión (IC) en los procesos industriales tales como decapado de metales, limpieza química de tuberías y acidificación de pozos de petróleo, es un método práctico muy utilizado como técnica de protección de la corrosión de los aceros [1]. Estos IC presentan en su estructura química heteroátomos de O, N, S y P, que les permite una mayor capacidad de donación de electrones en su proceso de adsorción sobre la superficie del acero. No obstante que estos IC sintéticos presentan una alta eficiencia inhibidora de la corrosión, tienen por defecto ser tóxicos para el medio ambiente y los humanos. Esto ha obligado a la comunidad científica a buscar IC más seguros denominados “inhibidores de la corrosión verde” debido a sus principales propiedades como la no toxicidad, la biodegradabilidad y el bajo costo [2].

En los últimos años ha recibido una especial atención el uso de gomas naturales como IC ecológicos. Estas gomas contienen diversos tipos de polisacáridos que actúan en sinergia para inhibir la corrosión del metal. Entre las gomas que han reportado alta eficiencia de inhibición de la corrosión de los aceros en medios ácidos se incluyen: la goma arábica [3], la goma guar [4], la goma de *Albizia zygia* [5], la goma del *Pachylobus edulis* [6], la goma del *Ficus glumosa* [7], etc. No obstante la gran cantidad de estudios en gomas como IC del acero en HCl, no se ha reportado estudios con el ML; el cual incluye dos componentes de polisacáridos, neutros y ácidos, que contienen heteroátomos de O, que reforzarían su propiedad de adsorción en el acero [8].

En este estudio se evalúa el efecto inhibitor del ML sobre la corrosión del acero ASTM A335 grado P22 en HCl 1,0 M a tres temperaturas, utilizando las técnicas de PP, Tafel, Rp, EFM y EIS.

2. PARTE EXPERIMENTAL

El acero ASTM A335 grado P22 (0,115 C; 0,232 Si; 0,463 Mn; 1,96 Cr; 0,858 Mo; 0,009 P; 0,005 S; balance de Fe, en % peso) fue usado en este estudio. El ML se obtuvo de las semillas de *Linum usitatissimum*, mediante un tratamiento acuoso a 80 °C, con una relación de agua bidestilada (mL)/semilla (g) de 20:1, por un tiempo de 1 h y sin agitación. La solución conteniendo el ML fue separada y evaporada a 100 °C. El ML deshidratado fue posteriormente pulverizado. Las soluciones de HCl 1,0 M se prepararon de manera fresca por disolución del HCl 36% con agua bidestilada, al cual se le adicionó las diferentes dosificaciones del ML.

Los ensayos electroquímicos se realizaron en una celda convencional de tres electrodos, con un electrodo de trabajo cilíndrico del acero P22, electrodo de referencia de calomel saturado y contraelectrodo de grafito. Se acondicionó un capilar de Luggin cerca de la superficie del electrodo de trabajo para minimizar la caída óhmica. Las curvas de polarización se obtuvieron en el rango de $\pm 0,25$ V respecto al potencial de corrosión (E_{corr}) a una velocidad de barrido de 0,1 mV/s. En las mediciones Rp se utilizó un barrido de ± 20 mV respecto al E_{corr} , a una velocidad de 0,1 mV/s. Las mediciones EFM se realizaron con 10 mV de amplitud respecto al E_{corr} y con dos frecuencias de 2 y 5 Hz. Las mediciones EIS se realizaron en un rango de frecuencias de 10 kHz hasta 0,1 Hz con amplitud de 10 mV respecto al E_{corr} y los datos de impedancias se ajustaron a un circuito de Randles modificando el elemento capacitivo con un elemento de fase constante para obtener una mayor precisión en el ajuste de los datos. Todos los ensayos electroquímicos se realizaron por triplicado utilizando un potenciostato Gamry Reference 3000, equipado con el software respectivo para cada técnica.

En las mediciones de PP, las muestras del acero P22 se dejaron suspendidas en la solución de ensayo durante 6 h (ensayos a 25 °C) y 3 h (ensayos a 45 °C y 65 °C) antes de registrar la pérdida de su peso. La velocidad de corrosión se calculó en mm/año ($\rho_{\text{acero}} = 7,86 \text{ g/cm}^3$), considerando la pérdida de peso, el área superficial y el tiempo de exposición. Los ensayos se realizaron por triplicado.

La eficiencia de inhibición (EI) del ML para cada una de las técnicas se calculó usando las ecuaciones:

$$\%EI = \frac{V_{\text{corr},0} - V_{\text{corr,inh}}}{V_{\text{corr},0}} \times 100 \quad \%EI = \frac{R_{\text{inh}} - R_0}{R_{\text{inh}}} \times 100 \quad (1)$$

donde $V_{\text{corr},0}$ y $V_{\text{corr,inh}}$ son los valores de velocidad de corrosión del acero en ausencia y presencia del ML, respectivamente; R_0 y R_{inh} son los valores de resistencia a la polarización (R_p) o resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) en ausencia y presencia del ML, respectivamente.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La figura 1 muestra el desplazamiento de las curvas de polarización del acero P22 en HCl 1 M a valores menores de densidades de corriente, conforme incrementa la dosificación del ML. Junto con la disminución de la densidad de corriente de corrosión, el E_{corr} cambió a valores más positivos. Esto indica que las moléculas del ML son adsorbidas preferencialmente en los sitios anódicos, lo que resulta en una mayor inhibición de la reacción anódica de disolución del acero que en la reacción de evolución de hidrógeno. Por otro lado, los cambios máximos en el E_{corr} fueron de 35 mV (25 °C), 20 mV (45 °C) y 12 mV (65°C), que no son muy altos para ser considerados como inhibidor anódico (>85 mV) [9]; por lo que el ML es un inhibidor de tipo mixto con control predominante en la reacción anódica.

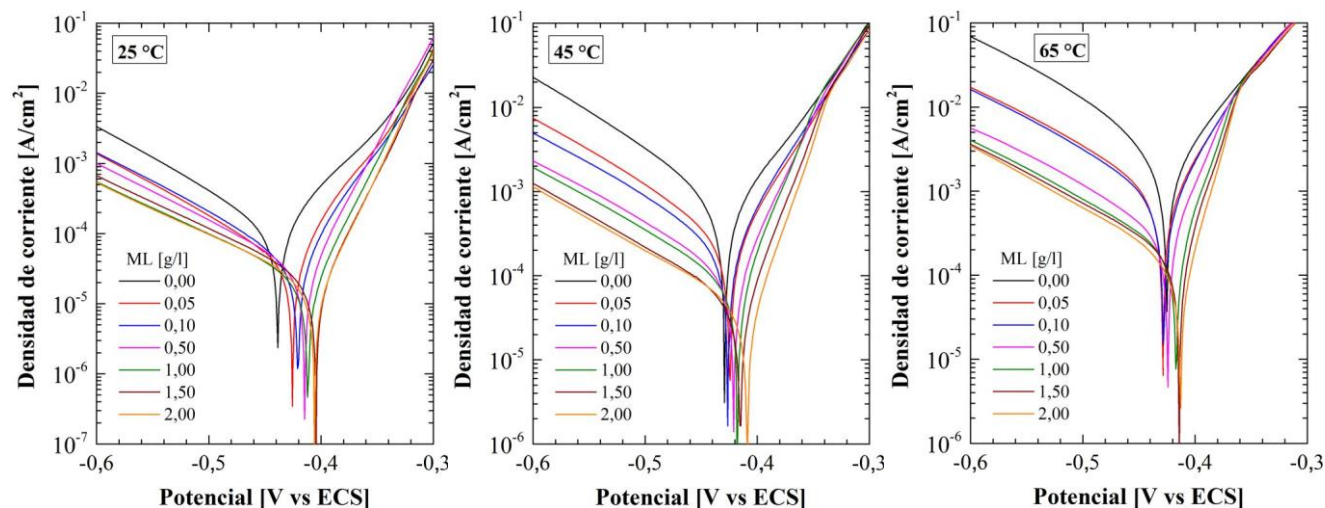


Figura 1. Curvas de polarización potenciodinámicas del acero P22 en HCl 1,0 M conteniendo diferentes concentraciones de mucílago de Linum (g/l) a 25 °C, 45 °C y 65 °C.

La tabla 1 muestra los resultados promedios obtenidos en los ensayos de PP, EFM, R_p , y EIS con el acero P22 en HCl 1 M a diferentes dosificaciones del ML y temperaturas. Los ensayos PP y EFM muestran una marcada disminución de la V_{corr} hasta una dosificación de 0,5 g/l de ML; adiciones mayores la disminución fue más leve. El incremento de la EI a mayor temperatura sugiere que en el rango de temperatura evaluada la adsorción del ML en la superficie del acero es estable y no se produce su desorción. En los ensayos R_p y EIS se observa un incremento de la R_p y R_{ct} y una disminución en el valor de la capacitancia (C_{dl}), conforme aumenta la dosificación del ML. Una alta R_p o R_{ct} se asocia con un sistema en corrosión lenta; mientras que, una mejor protección del inhibidor, está asociada con una disminución de la capacitancia de la interfase metal/solución.

Tabla 1. Resultados obtenidos mediante las técnicas de PP, EFM, R_p y EIS para el acero P22 en una solución de HCl 1,0M sin y con diferentes concentraciones del ML a diferentes temperaturas.

<i>T</i> (°C)	<i>ML</i> (g/l)	<i>V</i> _{corr} (PP) (mm/año)	<i>EI</i> _{PP} (%)	<i>V</i> _{corr} (EFM) (mm/año)	<i>EI</i> _{EFM} (%)	<i>R</i> _p (Ωcm ²)	<i>EI</i> _{<i>R</i>p} (%)	<i>R</i> _{ct} (Ωcm ²)	<i>C</i> _{dl} (μF/cm ²)	<i>EI</i> _{EIS} (%)
25	0,00	1,24	Blanco	1,72	Blanco	126,4	Blanco	140,4	148,0	Blanco
	0,10	0,56	54,6	0,76	55,5	320,5	60,56	357,4	114,8	60,6
	0,50	0,49	60,4	0,64	62,5	408,1	68,6	454,5	82,5	68,9
	1,00	0,48	61,6	0,60	65,3	471,3	73,1	518,6	85,5	72,9
	1,50	0,46	63,0	0,56	67,6	489,8	74,2	546,4	79,4	74,3
45	0,00	4,64	Blanco	6,36	Blanco	32,2	Blanco	36,4	272,2	Blanco
	0,10	1,99	57,20	2,16	66,0	102,5	68,6	114,0	145,4	67,9
	0,50	1,53	67,0	1,60	74,9	141,0	77,1	160,9	108,3	77,3
	1,00	1,39	67,0	1,50	76,4	157,3	79,2	177,2	102,6	79,5
	1,50	1,35	71,0	1,37	78,5	169,2	80,9	212,6	97,4	82,8
65	0,00	25,6	Blanco	26,09	Blanco	7,9	Blanco	8,9	636,3	Blanco
	0,10	6,79	73,5	8,19	68,6	27,2	70,9	30,8	201,4	71,1
	0,50	4,36	83,0	4,26	83,7	48,1	83,5	57,7	130,8	84,4
	1,00	3,81	85,1	3,73	85,7	52,1	84,8	62,0	115,3	85,5
	1,50	3,49	86,4	3,22	87,7	59,7	86,7	70,4	110,5	87,3

Los grados de recubrimiento de la superficie ($\theta = \text{IE} (\%) / 100$) para cada dosificación de ML (C_{inh}), que se obtuvieron con las técnicas EFM, Rp y EIS, fueron ajustadas a la isoterma de adsorción de Langmuir ($C_{\text{inh}}/\theta = C_{\text{inh}}/k$) para determinar la constante de equilibrio de adsorción (k) para cada temperatura, como se muestra en la figura 2. Con los valores de k se determinaron la entalpía estándar de adsorción ($\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$), la energía libre estándar de adsorción ($\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$), y la entropía estándar de adsorción ($\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$), según las siguientes ecuaciones:

$$\ln k = \frac{-H^{\circ}_{\text{ads}}}{RT} + \text{const} \quad k = \left(\frac{1}{55,5} \right) \exp \left[\frac{-\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}}{RT} \right] \quad \Delta G^{\circ}_{\text{ads}} = \Delta H^{\circ}_{\text{ads}} - T\Delta S^{\circ}_{\text{ads}} \quad (2)$$

La tabla 2 muestra los resultados de los ajustes. Los valores de R^2 confirman que el ML se adsorbe sobre la superficie del acero P22 siguiendo la isoterma de Langmuir. Los valores de k aumentan al incrementar la temperatura indicando que la temperatura favorece la adsorción del ML. Los valores negativos de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ sugieren un proceso espontáneo de adsorción del ML, mientras que un valor positivo de $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ indica un proceso endotérmico el cual incrementando la temperatura facilita la adsorción del ML. Estos valores obtenidos sugieren que el ML es quimisorbido en la superficie del acero P22 [10].

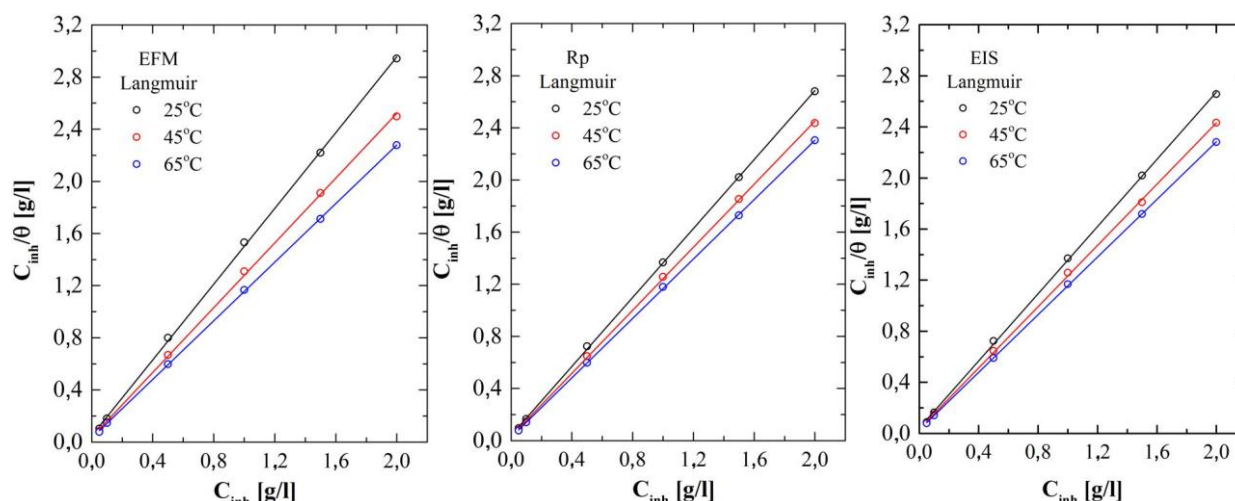


Figura 2. Gráfica de la isoterma de adsorción de Langmuir para el acero P22 en HCl 1,0 M conteniendo diferentes dosificaciones del ML a 25 °C, 45 °C y 65 °C. Técnicas EFM, Rp y EIS.

Tabla 2. Valores de k y R^2 del ajuste a la isoterma de Langmuir, y parámetros termodinámicos promedio para la adsorción del ML sobre la superficie del acero P22 a diferentes temperaturas. Técnicas EFM, Rp y EIS.

T °C	EFM		Rp		EIS		$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ (kJ/mol)	$\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ (kJ/mol)	$\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$ (J/mol)
	k	R^2	k	R^2	k	R^2			
25	20,45	0,9996	24,81	0,9998	24,00	0,9996	$-25,05 \pm 0,26$	$9,56 \pm 0,29$	$115,36 \pm 0,19$
45	26,91	0,9995	30,60	0,9998	29,94	0,9996	$-27,18 \pm 0,18$	$9,56 \pm 0,29$	$115,51 \pm 0,37$
65	31,94	0,9999	37,88	0,9999	36,63	0,9999	$-29,44 \pm 0,25$	$9,56 \pm 0,29$	$115,36 \pm 0,19$

La figura 3 muestra el ajuste de los datos de V_{corr} obtenidos con las diferentes dosificaciones de ML y temperaturas con las técnicas EFM, Rp y EIS, a la ecuación de Arrhenius:

$$V_{\text{corr}} = A \exp \left[\frac{-E^*_a}{RT} \right] \quad (3)$$

La tabla 3 muestra los datos promedios de la energía de activación aparente (E^*_a) y la constante pre-exponencial de Arrhenius (A), obtenida con los datos reportados por las técnicas EFM, Rp y EIS. La disminución de la E^*_a y A en presencia del inhibidor se le atribuye a la quimisorción del inhibidor en la superficie del acero [11, 12].

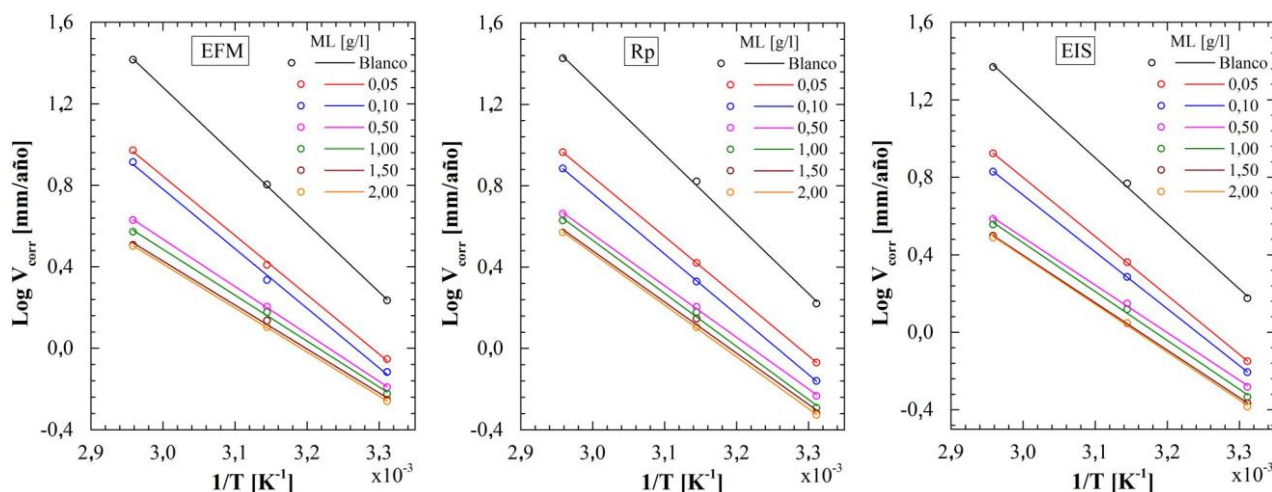


Figura 3. Gráfica de Arrhenius para la velocidad de corrosión del acero P22 en HCl 1,0 M con diferentes concentraciones del ML. Técnicas EFM, Rp y EIS.

Tabla 3. Parámetros promedios de A y E_a^* obtenidos a partir de la ecuación de Arrhenius.

	ML (g/l)						
	0,00	0,05	0,10	0,50	1,00	1,50	2,00
A (mm/año)	$2,7 \times 10^{11}$	$5,5 \times 10^{10}$	$3,7 \times 10^9$	$8,4 \times 10^7$	$1,2 \times 10^8$	$5,7 \times 10^7$	$8,9 \times 10^7$
E_a^* (kJ/mol)	64,77	56,69	56,31	46,70	47,13	45,46	45,80

4. CONCLUSIONES

El ML actúa como un óptimo inhibidor de la corrosión. Las EI promedio obtenidos con las cinco técnicas evaluadas fueron de 71,4% a 25 °C; 79,1% a 45 °C y 86,6% a 65 °C, con una dosificación del ML de 1 g/L. El ML se adsorbe en la superficie del acero P22 siguiendo la isoterma de adsorción de Langmuir. Se encontró que la EI y k incrementaron con el aumento de temperatura, la ΔH_{ads}^o fue positiva y la E_a^* disminuyó con el incremento de la dosificación del ML; todos estos parámetros indican que el ML se quimiadsorbe en la superficie del acero P22. Los datos de polarización indican que el ML actúa como inhibidor de tipo mixto. Los datos obtenidos con las técnicas de PP, Tafel, EFM, Rp y EIS mostraron una buena concordancia.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación Tecnológica –CONCYTEC por su financiación mediante el convenio 120-2015-FONDECYT-DE.

6. REFERENCIAS

- [1]. Finšgar M, Jackson J. Corr. Sci. 2014; 86: 17–41.
- [2]. Sharma SK. Green corrosion chemistry and engineering, Weinheim (Alemania): Wiley–VCH, 2011, p. 157-180.
- [3]. Bentrach H, Rahali Y, Chala A. Corr. Sci. 2014; 82: 426-431.
- [4]. Roy P, Karfa P, Adhikari U, Sukul D. Corr. Sci. 2014; 88: 246-253.
- [5]. Ameh PO. Afr. J. Pure Appl. Chem. 2014; 8(2): 37–46.
- [6]. Umoren SA, Ekanem UF. Chem. Eng. Comm. 2010; 197: 1339–1356.
- [7]. Ameh PO, Magaji L, Salihu T. Afr. J. Pure Appl. Chem. 2012; 6(7): 100–106.
- [8]. Shim YY, Gui B, Arnison PG, Wang Y, Reaney MJT. Trends in Food Science & Technology. 2014; 38: 5–20.
- [9]. Ferreira ES, Giacomelli C, Giacomelli FC, Spinelli A. Material Chemistry and Physics. 20014; 83: 129–134.
- [10]. Durnie W, De Marco D, Jefferson A, Kinsella B. Journal of the Electrochemical Society. 1999; 146(5): 1751-1756.
- [11]. Popova A, Sokolova E, Raicheva S, Christov M. Corr. Sci. 2003; 45: 33–58.
- [12]. Popova A. Corr. Sci. 2007; 49: 2144–2158.

EFECTO DE LA MICROESTRUCTURA BIMODAL SOBRE PROPIEDADES MECÁNICAS DE ESPUMAS BASE TITANIO

C. Aguilar^{1*}, C. Salvo², M. Sancy³, D. Guzman⁴, R. V. Mangalaraja², I. Alonso⁵

1: Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales, Universidad Técnica Federico Santa María, Valparaíso, Chile.

2: Departamento de Ingeniería de Materiales, Universidad de Concepción, Chile.

3: Escuela de Construcción Civil, Facultad de Ingeniería, Pontificia Universidad Católica, Santiago, Chile.

4: Departamento de Ingeniería en Metalurgia, Universidad de Atacama, Copiapó, Chile.

5: Instituto de Investigaciones en Materiales, Unidad Morelia, Universidad Nacional Autónoma de México, Campus Morelia UNAM, Antigua Carretera a Pátzcuaro No. 8701, Col. Ex-Hacienda de San José de la Huerta, C.P. 58190 Morelia, Michoacán, México

* e-mail: claudio.aguilar@usm.cl

RESUMEN

La edad promedio y esperanza de vida de los seres humanos han aumentado considerablemente, produciendo enfermedades degenerativas, que han llevado a la degradación de las propiedades mecánicas del hueso. Las aleaciones base titanio (Ti) han sido ampliamente utilizadas en aplicaciones biomédicas debido a propiedades tales como; buena resistencia a la fatiga, resistencia a la corrosión y biocompatibilidad. Este trabajo reporta la síntesis de espumas de una aleación Ti-20Nb-5Ta-2Mn (% at.) mediante el uso de NaCl como espaciador (0, 20 y 30% vol. añadido) con y sin estructura bimodal. Las espumas de la aleación base Ti fueron consolidadas mediante prensado en caliente utilizando 30 MPa y 780°C durante 30 minutos en gas argón. La morfología de las espumas fue caracterizada mediante microscopía electrónica de barrido. Los módulos elásticos de las espumas se midieron por ultra sonido en un intervalo de 19 a 39 GPa. Las espumas mostraron una distribución no homogénea de los macroporos y características adecuadas para promover la adhesión celular y el crecimiento óseo, con una distribución de tamaño entre 100 a 300 µm. Las espumas con estructura bimodal mostraron un mayor porcentaje de porosidad aparente.

Palabras Claves: Aleación base Ti, Prensado en caliente, Propiedades mecánicas, aplicación biomédica.

EFFECT OF BIMODAL MICROSTRUCTURE ON MECHANICAL PROPERTIES OF TI-BASED FOAMS

ABSTRACT

The average age and life expectancy of human beings have increased considerably, producing degenerative diseases, which have led to the degradation of the mechanical properties of bone. Titanium based alloys (Ti) have been widely used in biomedical applications due to their peculiar properties such as good fatigue resistance, durability, corrosion resistance and biocompatibility. This work reports the synthesis of foams of a Ti-20Nb-5Ta-2Mn (at. %) alloy by the use of NaCl as spacer holder (0, 20 and 30% vol. added) with and without bimodal structure. The Ti-based alloy foams were consolidated by hot pressing using 30 MPa and 780°C for 30 minutes in argon gas. The morphology of the foams was characterized by scanning electron microscopy. The elastic moduli of the foams were measured in a range of 19 to 39 GPa. The foams showed an inhomogeneous distribution of the macropores and adequate characteristics to promote cell adhesion and bone growth, with a size distribution between 100 to 300 µm. The foams with bimodal structure showed a higher percentage of apparent porosity.

Keywords: Ti-based alloy, Hot pressing, Mechanical properties, biomedical application.

1. INTRODUCCIÓN

Los trastornos musculoesqueléticos (TME) corresponden al problema de salud humana más extendido en el mundo [1]. Estos trastornos (entre ellos la osteoartritis, artrosis, osteoporosis y dolor lumbar) vienen

acompañados de dolor junto con una función física deteriorada [2]. La prevalencia de los TME aumenta notablemente con la edad y se presenta con mayor frecuencia en mujeres, de hecho se estima que un 18% de las mujeres sobre 60 años padecen este trastorno [3], incrementándose con factores como la obesidad y la falta de actividad física [4]. La expectativa de vida de los seres humanos ha aumentado considerablemente debido a las nuevas tecnologías médicas disponibles. El año 2015 se estimó en Chile que esta expectativa equivale a 80,5 años como promedio entre ambos sexos. Según proyecciones para Latinoamérica, para el año 2050 el número de fracturas de cadera en hombres y mujeres en un rango de 50 a 64 años de edad se incrementarán en un 400%, así como para personas sobre 65 años se estima un incremento de un 700% [5], lo que se estima implicaría un costo de USD \$13 Billones [6].

El desarrollo de materiales apropiados de alta longevidad y excelente biocompatibilidad es altamente necesario y esencial para resolver los problemas de TME. El aumento del uso de aleaciones base Ti como biomateriales en dispositivos se está produciendo debido a su mayor biocompatibilidad y resistencia a la corrosión. La mayoría de los esfuerzos se han puesto en estudiar las aleaciones base Ti del tipo β (estructura cristalina bcc), cuyo módulo de elasticidad es más bajo y cercano al valor del hueso cortical [7]. La fase β no es estable a temperatura ambiente por ello se deben adicionar elementos que estabilicen esta fase, entre los cuales se encuentran el Nb, Ta y Mn. El manganeso es un elemento altamente disponible y de bajo costo [8].

La principal desventaja del Ti y sus aleaciones para aplicaciones biomédicas es que el valor del módulo elástico (E) está en un rango de 50 a 120 GPa, esos valores son más altos que el de las estructuras óseas, el cual se encuentra entre 4 a 30 GPa, según el tipo de hueso y la dirección en que se haga la medición [9, 10]. Esta diferencia en el valor de E entre las prótesis usadas y los huesos humanos generan un efecto conocido como “apantallamiento de tensiones”, el cual consiste en que el metal soporta mayoritariamente la carga en comparación al hueso. La aleación Ti-6Al-4V (110 GPa) es la más utilizada actualmente debido a su rendimiento [11] y su menor valor de E en comparación con materiales anteriormente utilizados como el acero inoxidable (206 GPa) y aleaciones Co-Cr-Mo (230 GPa) [12], sin embargo, se ha reportado que los elementos presentes en esta aleación (Al y V) poseen un efecto adverso en el entorno biomédico [13, 14].

Entre las alternativas para disminuir el valor de E se encuentran: i) formación de una solución sólida, ii) síntesis de materiales compuestos y iii) síntesis de espumas (las cuales pueden tener poros cerrados y abiertos). La producción de espumas metálicas se vuelve una alternativa para disminuir el módulo elástico y ajustar las propiedades mecánicas de los implantes de Ti a las condiciones del cuerpo humano, minimizando o eliminando el apantallamiento de tensiones y eventualmente prolongando la vida útil de los implantes [15]. Al respecto, existe una considerable incertidumbre sobre la configuración óptima de la porosidad, tamaño de poro y morfología. El consenso general señala que se requiere un canal de interconexión entre los poros de un máximo de 400 μm y un mínimo de 100 μm para un adecuado crecimiento interno del hueso [16, 17]. Los mejores resultados se han reportado con porosidades entre 100 - 200 μm [9]. Al sintetizar este tipo de material aparece una nueva desventaja, disminuye el límite elástico a medida que aumenta la porosidad [18]. Por tanto las espumas deben poseer una resistencia mecánica adecuada, superior al límite elástico del hueso, el cual posee valores entre 100 y 230 MPa para el caso del hueso cortical [19].

El principal objetivo de este trabajo es estudiar el efecto de microestructura bimodal sobre el modulo elástico y esfuerzo de fluencia en espumas base Ti.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se utilizaron polvos de Ti de grado IV ($<149 \mu\text{m}$), Ta (pureza 99,9%, malla -325), Nb (pureza 99,9%, malla -325) y Mn (99,9% de pureza, malla -325) para producir las mezclas en polvo de Ti-20Nb-5Ta-2Mn (% atómico). Las muestras con microestructura bimodal (CB) fueron obtenidas mezclando 25% en peso de polvos molidos 50 horas y 75% en peso de polvos sin moler, cuya caracterización microestructural fue reportada en un trabajo previo del grupo [20]. Los polvos metálicos fueron mezclados con el espaciador (NaCl) en una proporción de 0,

20 y 30% en vol., durante 1.5 horas en un molino mezclador Retsch MM400 con jarros de acero inoxidable (a continuación se hablara de espaciador añadido EA). Las mezclas se compactaron en frío en una matriz de 8 mm de diámetro con una carga de 500 MPa en una máquina de ensayos universal Zwick/Roell Z030. Los compactos en verde fueron consolidados mediante prensado en caliente en una matriz de grafito de 8 mm, utilizando una carga de 30 MPa durante 30 min y 780°C en atmósfera inerte de gas argón. Después de la sinterización, el espaciador fue removido mediante ciclos de inmersión en agua destilada a 60°C. Luego de la completa disolución del NaCl, las muestras fueron cortadas longitudinalmente para caracterizar la porosidad. La morfología de las espumas base Ti fue estudiada utilizando un microscopio electrónico de barrido (MEB) Zeiss EVO MA 10. La porosidad aparente fue obtenida utilizando el método de Arquímedes por impregnación de agua destilada bajo la norma ASTM C373-88. Las mediciones de los módulos elásticos fueron llevadas a cabo mediante ultrasonido bajo la norma ASTM D2845-08, utilizando transductores Olympus, señal de excitación generada por un equipo Agilent 33220A y señales adquiridas por osciloscopio Tektronix TDS2012. La medición de microdureza Vickers se llevó a cabo utilizando un micro durómetro Struers aplicando una carga de 980.7 mN durante 5 segundos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Es claramente apreciable el efecto de la adición de microestructura bimodal en la morfología de las espumas, al comparar las imágenes de microscopía óptica de barrido (MEB) de la Figura 1a y 1b. La adición de microestructura bimodal promueve la generación de porosidad interconectada durante la consolidación de las espumas, porosidad que además disminuyó a un tercio el tiempo requerido para la eliminación del espaciador. Los poros de sinterización se encuentran en mayor cantidad en este tipo de muestra (CB) y las hendiduras o cavidades generadas en los polvos más finos son mayores (Figura 1b y 1d). Se observan poros con la misma morfología que el espaciador (NaCl) adicionado. Además, la morfología de los poros deja en evidencia que las partículas de NaCl sufrieron deformación durante la consolidación (Figura 1.c), ya que la morfología de las partículas de NaCl en estado de recepción es cúbica. La matriz de las espumas SB y CB se conserva al añadir porosidad, y se aprecia al comparar las Figuras 1a y 1c, y las Figuras 1b y 1d, las cuales están a diferentes aumentos.

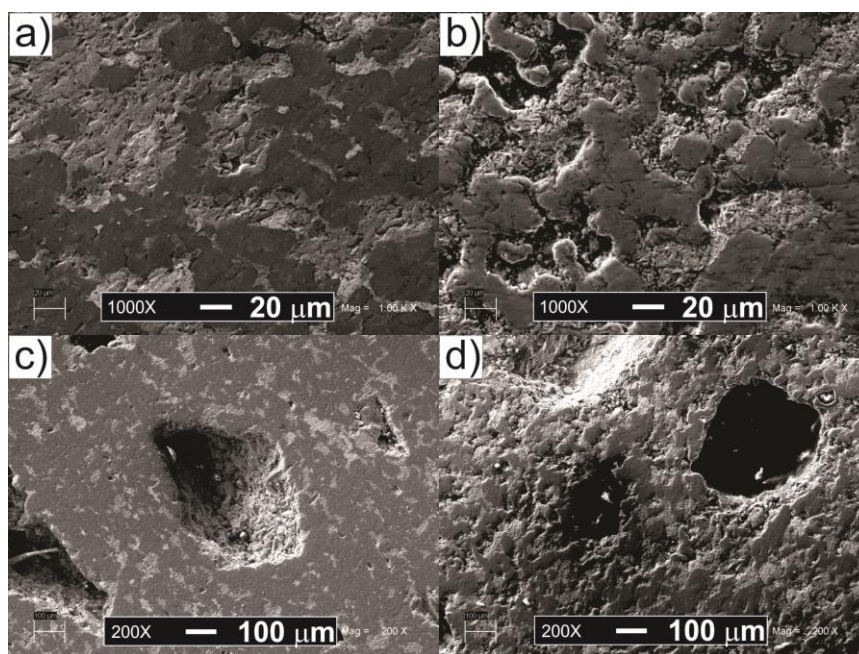


Figura 1. Imágenes MEB de a) 0% EA-SB, b) 0% EA-CB, c) 20% EA-SB y d) 20% EA-CB.

La información obtenida a partir de la medición de porosidad mediante el método de Arquímedes se presenta en la Tabla 1. Las muestras con estructura bimodal (CB) poseen cerca de 10% más de porosidad aparente que las muestras sin estructura bimodal (SB) con la misma cantidad de espaciador añadido (EA), lo cual concuerda con lo observado mediante MEB. Las muestras SB que fueron consolidadas con 0% EA arrojaron valores de porosidad aparente entre 5 a 7 % en vol., porosidad que correspondería a poros de sinterización. Así también las muestras CB con 0% EA arrojaron valores cercanos a 17% en vol. de porosidad aparente. El aumento de la cantidad de espaciador añadido (EA) no se condice con la porosidad aparente medida, lo cual se atribuye a la mayor densificación de la matriz metálica a medida que aumenta la cantidad de EA, efecto que fue reportado con anterioridad por Ye y Dunand [21], y se debe a que a la temperatura de sinterización utilizada (780°C) las partículas de NaCl se deforman más rápido que las partículas metálicas de Ti, Nb, Ta y Mn.

Tabla 1. Porosidad aparente promedio en función del espaciador (NaCl) añadido.

Espaciador añadido % vol.	Porosidad % vol. SB	Porosidad % vol. CB
0	6,3	17,6
20	19,9	27,6
30	26,5	33,2

Los valores de los módulos de Young obtenidos con respecto a la porosidad aparente correspondiente presentan una tendencia clara (Figura 2a) y siguen el comportamiento descrito por las ecuaciones de Gibson y Ashby [22], las cuales predicen que el módulo de elasticidad de un material poroso disminuye a medida que la porosidad aumenta. Para el caso de las muestras SB se aprecia una drástica caída del valor del módulo de elasticidad desde 38 a 24 GPa, además los datos siguen un comportamiento lineal. Los valores de módulos de elasticidad para el caso de las muestras CB se mantienen prácticamente constantes, con una leve tendencia a la baja. Ye y Dunand [21] reportaron módulos de elasticidad medidos con ultrasonido de 39 y 29 GPa (para porosidades de 42 y 51% en vol.) de espumas de Ti puro consolidadas mediante prensado en caliente utilizando parámetros operacionales similares a este trabajo de investigación (temperatura y presión), por lo que añadir elementos aleantes (Nb, Ta y Mn) al Ti reduce eficazmente su módulo de Young, ajustándolo a lo requerido por el cuerpo humano [9].

El considerable aumento de los valores de microdureza de las muestras CB con respecto a las muestras SB (Figura 2b) deja en evidencia que la adición de microestructura bimodal mejora considerablemente la microdureza de las espumas metálicas base Ti sintetizadas. Lo anterior se debe a la presencia de granos finos producidos en la molienda (introducidos en estas muestras) y su endurecimiento por deformación. Las muestras SB poseen un valor promedio de microdureza de 1.1 GPa mientras que las muestras CB poseen un valor promedio de 2.2 GPa, por lo tanto, combinar tamaños de grano aumenta la dureza en aproximadamente el doble. Los valores obtenidos en este trabajo concuerdan con lo reportado por Jha y sus colegas [23] (2.5 GPa), quienes sintetizaron espumas de Ti en base a polvos del mismo elemento de tamaño promedio 30 μm y utilizando NaCl de tamaño 230 μm como espaciador, compactando en frío y sinterizando a 800 y 1000°C por 2 horas.

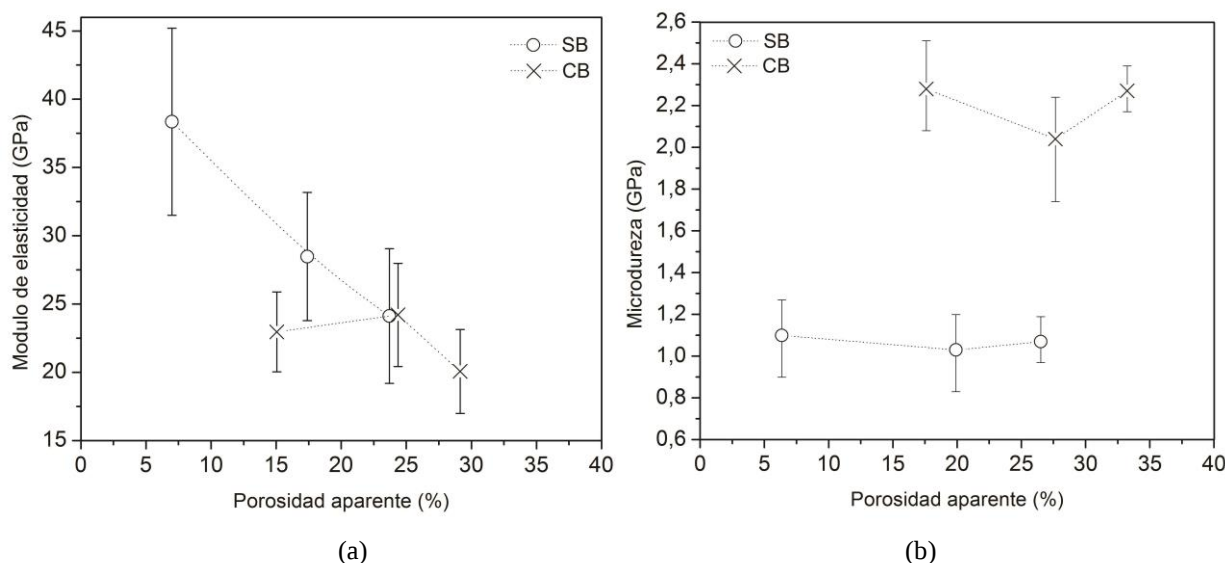


Figura 2. Gráficos de propiedades mecánicas en relación de la porosidad aparente. a) Módulo de elasticidad (GPa) y b) Microdureza (GPa)

4. CONCLUSIONES

La adición de estructura bimodal promueve la generación de porosidad interconectada, la cual es ideal para una correcta implantación de este tipo de material en el cuerpo humano. Mediante análisis de imagen se determinó que la distribución de tamaño de poro está en el rango de 100 y 300 μm . Las partículas de NaCl se deformaron durante la consolidación por prensado en caliente, mejorando la densificación y reduciendo la porosidad aparente a medida que se aumenta la cantidad de espaciador añadido. Los valores de los módulos de Young obtenidos mediante ultrasonido presentan una tendencia clara y siguen el comportamiento descrito por las ecuaciones de Gibson y Ashby. Para el caso de las espumas sin estructura bimodal (SB) se obtuvieron valores entre 38 y 24 GPa para 0 y 30 % en vol. de espaciador añadido (EA), mientras que para las espumas CB se obtuvieron valores entre 21 y 19 GPa para 0 y 30% en vol. de EA. El considerable aumento de los valores de microdureza de las espumas CB con respecto a las espumas SB deja en evidencia que la adición de microestructura bimodal mejora considerablemente la microdureza de las espumas metálicas base Ti sintetizadas.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer el apoyo otorgado a los proyectos FONDECYT N°1161444 y EQM140095. C. Salvo agradece a CONICYT por financiar sus estudios de doctorado (CONICYT-PCHA/Doctorado Nacional/2016-21161251).

5. REFERENCIAS

1. Organization, W.H., *World health statistics 2015*. 2015: World Health Organization.
2. Organization, W.H., *World health statistics 2016: monitoring health for the SDGs sustainable development goals*. 2016: World Health Organization.
3. Masoni, A., et al., *Factores de riesgo para osteoporosis y fracturas de cadera: Análisis multivariado*. Medicina (Buenos Aires), 2007. **67**(5): p. 423-428.
4. Woolf, A.D. and B. Pfleger, *Burden of major musculoskeletal conditions*. Bulletin of the World Health Organization, 2003. **81**(9): p. 646-656.
5. Cooper, C., G. Campion, and L.R. Melton, *Hip fractures in the elderly: a world-wide projection*. Osteoporosis international, 1992. **2**(6): p. 285-289.

6. Johnell, O., *The socioeconomic burden of fractures: today and in the 21st century*. The American journal of medicine, 1997. **103**(2): p. S20-S26.
7. Hanawa, T. *Recent development of new alloys for biomedical use*. in *Materials science forum*. 2006. Trans Tech Publ.
8. Santos, P.F., et al., *Fabrication of low-cost beta-type Ti-Mn alloys for biomedical applications by metal injection molding process and their mechanical properties*. Journal of the mechanical behavior of biomedical materials, 2016. **59**: p. 497-507.
9. Geetha, M., et al., *Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants—a review*. Progress in materials science, 2009. **54**(3): p. 397-425.
10. Katz, J.L., *Anisotropy of Young's modulus of bone*. Nature, 1980. **283**(5742): p. 106.
11. Chandrasekaran, M. and Z.S. Xia, *Effect of alloying time and composition on the mechanical properties of Ti alloy*. Materials Science and Engineering: A, 2005. **394**(1-2): p. 220-228.
12. Long, M. and H. Rack, *Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective*. Biomaterials, 1998. **19**(18): p. 1621-1639.
13. Walker, P.R., J. LeBlanc, and M. Sikorska, *Effects of aluminum and other cations on the structure of brain and liver chromatin*. Biochemistry, 1989. **28**(9): p. 3911-3915.
14. Rao, S., et al., *Effect of Ti, Al, and V ions on the relative growth rate of fibroblasts (L929) and osteoblasts (MC3T3-E1) cells*. Bio-medical materials and engineering, 1996. **6**(2): p. 79-86.
15. Hsu, H.-C., et al., *Processing and mechanical properties of porous Ti-7.5 Mo alloy*. Materials & Design, 2013. **47**: p. 21-26.
16. Itälä, A.I., et al., *Pore diameter of more than 100 μm is not requisite for bone ingrowth in rabbits*. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2001. **58**(6): p. 679-683.
17. Hulbert, S., S. Morrison, and J. Klawitter, *Tissue reaction to three ceramics of porous and non-porous structures*. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 1972. **6**(5): p. 347-374.
18. Choi, H., et al., *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2017. **72**: p. 66-73.
19. Hench, L. and J. Jones, *Biomaterials, artificial organs and tissue engineering*. 2005: Elsevier.
20. Salvo, C., et al., *Study on the microstructural evolution of Ti-Nb based alloy obtained by high-energy ball milling*. Journal of Alloys and Compounds, 2017. **720**: p. 254-263.
21. Ye, B. and D.C. Dunand, *Titanium foams produced by solid-state replication of NaCl powders*. Materials Science and Engineering: A, 2010. **528**(2): p. 691-697.
22. Gibson, L.J. and M.F. Ashby, *Cellular solids: structure and properties*. 1999: Cambridge university press.
23. Jha, N., et al., *Highly porous open cell Ti-foam using NaCl as temporary space holder through powder metallurgy route*. Materials & Design, 2013. **47**: p. 810-819.

SÍNTESIS DE PELÍCULAS NANOCRISTALINAS DE ZnO MEDIANTE ELECTRODEPOSICIÓN EN DIMETILSULFÓXIDO. PERSPECTIVAS COMO ELECTRODO PARA FOTÓELECTROLISIS DE AGUA

Alejandra Tello^{1*}, Diego P. Oyarzun², Rodrigo Segura³, Juan Muená¹, Pedro Zamora¹

1: Facultad de Ciencias Naturales, Departamento de Química y Biología, Universidad de Atacama, Copayapu 485, Copiapó, Chile.

2: Center of Applied Nanosciences (CANS), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Andrés Bello, Av. República 275, Santiago, Chile.

3: Instituto de Química y Bioquímica, Facultad de Ciencias, Universidad de Valparaíso, Av. Gran Bretaña 1111, Valparaíso, Chile.

* e-mail: alejandra.tello@uda.cl

RESUMEN

En este trabajo se presentan resultados relacionados con la síntesis de películas nanocrystalinas de óxido de cinc (ZnO). Nuestro interés en este material radica en sus propiedades semiconductoras, ópticas, eléctricas y a las diversas aplicaciones en campos como: optoelectrónica, fotocatalisis, tratamientos de aguas, energías renovables, entre otras. Estas aplicaciones se basan particularmente en el valor de energía de la banda prohibida y en la elevada energía de enlace del excitón (60 meV) que presenta este material. La síntesis de ZnO se realizó mediante el método de electrodeposición en una celda convencional de tres electrodos. Las electrodeposiciones se efectuaron a un potencial de -1.1 V (v/s Ag/AgCl), desde soluciones 0,05 M de $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ y O_2 , disueltos en dimetilsulfóxido. Se varió la temperatura de síntesis de las películas de 80 a 140 °C. Se observó por microscopía electrónica de barrido (SEM) que a un tiempo de una hora se forman películas nanocrystalinas de ZnO altamente homogéneas. Las películas obtenidas a 80 °C presentaron una morfología porosa, que decrece a medida que se incrementa la temperatura. Estos electrodos bajo iluminación continua, presentaron densidades de corriente prometedoras para la producción de hidrógeno. Se observó que la densidad de fotocorriente disminuye por efecto de la variación de la morfología, debido al incremento de la temperatura de síntesis de este material. Estos resultados muestran que con un adecuado control de los parámetros involucrados en la electrodeposición, como temperatura, es posible obtener películas de ZnO de diferentes características morfológicas y semiconductoras con potenciales perspectivas como electrodos para electrofotólisis de agua.

Palabras Claves: Electrodeposición, Óxido de Cinc, Energía.

SYNTHESIS OF ZnO NANOCRYSTALLINE FILMS THROUGH ELECTRODEPOSITION IN DIMETHYLSULFOXIDE. PERSPECTIVES AS PHOTOELECTRODE FOR WATER SPLITTING

ABSTRACT

In this work, results related to the synthesis of nanocrystalline zinc oxide (ZnO) films are presented. Our interest in this material lies in its semiconductor, optical, and electrical properties and the diverse applications in fields such as: optoelectronics, photocatalysis, water treatment, renewable energies, among others. These applications are based particularly on its band gap energy and its high exciton binding energy (60 meV). The synthesis of ZnO was carried out by the electrodeposition method in a conventional three-electrode cell. The electrodepositions were carried out at a potential of -1.1 V (v/s Ag/AgCl), from 0.05 M solutions of $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ and O_2 , dissolved in dimethylsulfoxide. The synthesis temperature of the films was varied from 80 to 140 °C. It was observed by scanning electron microscopy (SEM) that highly homogenous ZnO nanocrystalline films are formed at a time of one hour. The films obtained at 80 °C showed a porous morphology, which decreases as the temperature increases. These electrodes under continuous illumination presented promising current densities for the production of hydrogen. It was observed that the photocurrent density decreases due to the variation of the morphology, due to the increase in the synthesis temperature of this material. These results show that with an adequate control of the parameters involved in electrodeposition, such as temperature, it is possible to obtain ZnO films of different morphological and semiconductor characteristics with potential perspectives as electrodes for water splitting.

Keywords: Electrodeposition, Zinc Oxide, Energy.

1. INTRODUCCIÓN

La producción y eficiencia de conversión de energía en hidrógeno por fotoelectrólisis de agua está determinada principalmente por las propiedades de los materiales utilizados como electrodos [1]. Es importante en este contexto un ancho de banda prohibida adecuado, baja resistencia eléctrica y buena resistencia a la corrosión en solución acuosa [2]. El ZnO es un conocido semiconductor de banda prohibida ancha (3,3 eV a 300 K) con una gran energía de enlace excitón de 60 meV a temperatura ambiente, alta transmitancia y buena conductividad eléctrica [3]. Por eso, este es uno de los materiales semiconductores utilizados en la conversión de energía solar y producción de hidrógeno a través de la descomposición de agua [4,5]. La síntesis electroquímica de películas de ZnO desde electrolitos acuosos es bien conocida [6], sin embargo, desde soluciones electrolíticas no acuosas es un campo en creciente aumento, dado que las propiedades de las películas obtenidas en estos medios son bastante diferentes. Dentro de los medios no acuosos, destaca dimetilsulfóxido (DMSO) [7], el cual es un solvente aprótico polar, de mayor punto de ebullición que el agua (189 °C), útil en la fabricación de metales y aleaciones debido a su alta constante dieléctrica, excelente capacidad de solvatación y baja toxicidad [8]. La morfología del ZnO puede controlarse fácilmente ajustando los parámetros de la electrodeposición, tales como la temperatura del medio de reacción. La electrodeposición de este óxido a mayor temperatura puede ser lograda con este solvente, lo que generalmente conduce a una mejor cristalinidad, aunque también se puede usar baja temperatura, si se desean películas porosas y nanocristalinas. Con el objetivo de estudiar cómo la temperatura del baño electrolítico afecta la morfología y las propiedades fotoelectroquímicas de películas nanoestructuradas de ZnO, estas fueron potenciostáticamente depositadas desde soluciones en DMSO a diferentes temperaturas sobre sustratos de vidrio recubiertos con óxido de estaño dopado con flúor (FTO), utilizando oxígeno y iones de Zn (II) como precursores. Los resultados mostraron que las películas son homogéneas y presentan una buena respuesta fotoelectroquímica bajo la iluminación de luz blanca. La fotorespuesta observada varía con la temperatura de fabricación, presentando una dependencia inversamente proporcional. Estos resultados anticipan una posible aplicación en fotoelectrólisis de agua para la producción de hidrógeno y la consecuente generación de energía limpia.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Las películas nanocristalinas de ZnO se prepararon por electrodeposición a un potencial de -1.1 V por un período de una hora desde una solución en medio dimetilsulfóxido (DMSO). La solución electrolítica contenía O₂ disuelto, perclorato de zinc 0,05 M y perclorato de litio 0,1 M como electrolito soporte. La temperatura del baño electrolítico se varió de 80 ° C a 140 ° C. La electrodeposición de ZnO se realizó usando una disposición de tres electrodos. Como contraelectrodo se utilizó un alambre de platino (99,99%). El electrodo de referencia empleado fue de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl, KCl (saturado) 0,199 V vs NHE). Para evitar un exceso de calor y formación de burbujas el electrodo de referencia fue colocado en la celda electrolítica a través de un puente salino DMSO/KCl. Los sustratos empleados como electrodos de trabajo fueron placas de vidrio recubiertas con SnO₂ dopado con flúor (FTO). Previo a la deposición los electrodos de trabajo fueron enjuagados y lavados sucesivamente en un baño ultrasónico con acetona y posteriormente se trataron con una solución de ácido nítrico 1 M durante 20 minutos a temperatura ambiente para mejorar la adherencia de las películas de ZnO. Luego, se enjuagaron cuidadosamente con agua destilada y se secaron con una corriente de argón. La electrodeposición de las películas se realizó en un potenciostato/galvanostato (Autolab modelo PGSTAT100). Las mediciones de fotocorriente fueron realizadas con una configuración de tres electrodos empleando una solución electrolítica K₂SO₄ 0,5 M, bajo una atmosfera de argón. La celda electroquímica utilizada estaba provista de un paso óptico a través de una ventana de cuarzo circular de 0.8 cm² de área. Las muestras fueron iluminadas con una radiación correspondiente a una luz policromática, con una lámpara de Xenón ORIEL INSTRUMENTS 6263 montada en una porta lámpara ORIEL 66921. El arco formado por la lámpara se generó utilizando una fuente de poder ORIEL 68907 a una potencia de 1000 Watts. La potencia de iluminación fue cuantificada con un medidor de energía radiante ORIEL 70260. Las medidas fueron registradas en un Potenciostato/Galvanostato EG&G PRINCETON APPLIED RESEARCH 273-A. Para realizar las medidas de voltametría y fotovoltametría la interface electródo/solución fue sometida a un programa de perturbación E (t), el que consistió en aplicar un potencial inicial catódico de -1 V hasta un potencial anódico

de 0.2 V con una velocidad de barrido de 20 mV/s. Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) se obtuvieron usando un microscopio electrónico modelo JEOL / S-5000. Todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Morfología de las películas nanocrystalinas de ZnO obtenidas a diferentes temperaturas de síntesis. En la Figura 1 se muestran imágenes SEM de las películas nanocrystalinas de ZnO electrodepositadas a un voltaje de -1.1 V sobre FTO en un intervalo de temperatura que oscila entre 80 °C y 140 °C. Una observación detallada de las imágenes SEM para las muestras obtenidas a 80 °C y 100 °C permite visualizar una morfología nanoestructurada para las películas. La muestra sintetizada a 80 °C, de un espesor de 1300 nm, presenta una morfología porosa y más granulada en comparación con las muestras obtenidas a las otras temperaturas de trabajo. Estas son altamente homogéneas, con una morfología similar a fibras que aparentemente se encuentran compuestas de pequeños nanocristales. Cuando la temperatura del baño aumenta a 120 °C las películas se vuelven más compactas, con un espesor de 1630 nm. Cuando la temperatura es de 140 °C la película es más delgada, con un espesor de 1150 nm, compacta y menos adherente que las películas formadas a temperaturas más bajas.

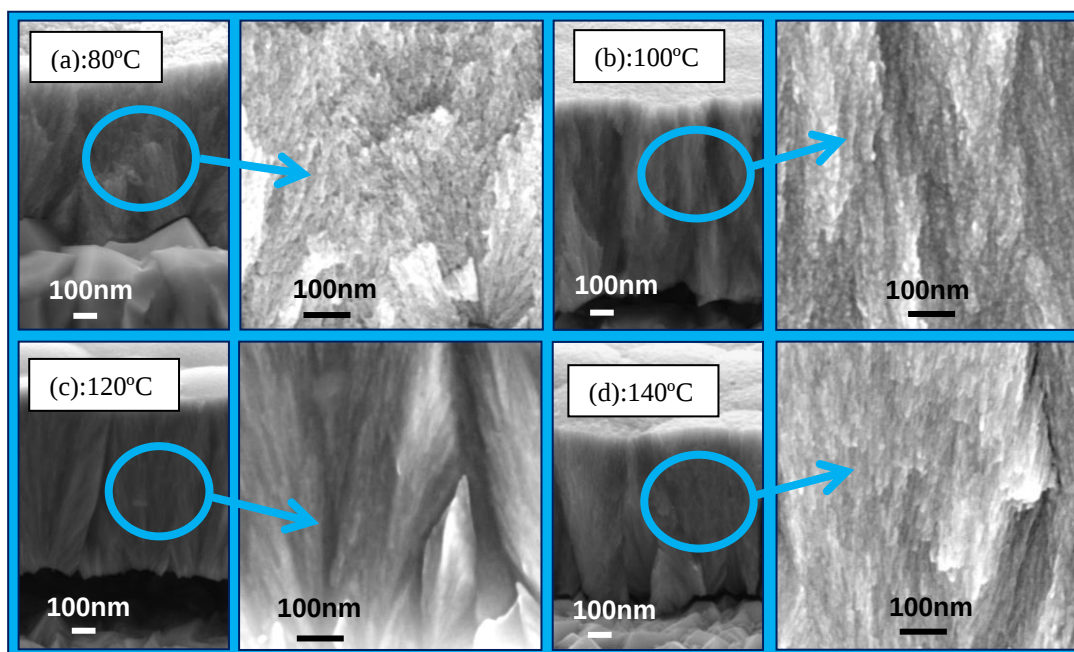


Figura 1. Imágenes SEM para películas nanocrystalinas de ZnO sintetizadas a partir de una solución de 0,05 M de Zn (ClO_4)₂ con O_2 disuelto en DMSO a -1.1 V durante 1 h. (a) 80 °C; (b) 100 °C; (c) 120 °C y; (d) 140 °C.

Comportamiento fotoelectroquímico para las películas nanocrystalinas de ZnO. La figura 2 muestra la respuesta fotoelectroquímica de las películas nanocrystalinas de ZnO electrodepositadas sobre FTO, sumergidas en una solución K_2SO_4 0,5 M e iluminadas. La respuesta observada corresponde a fotocorriente anódica. Un breve análisis de los procesos que ocurren cuando se ilumina una película de ZnO de tipo n serían: En oscuridad (líneas entrecortadas), ningún proceso puede ser observado en todo el intervalo de potencial medido a menos que se supere el potencial necesario para la electrólisis del agua. Esto ocurre por la baja o casi nula concentración de portadores de carga minoritarios en la banda de valencia del semiconductor (agujeros) y a la presencia de una barrera Schottky entre el ZnO/electrolito, que indica un carácter de diodo de esta interfaz. Bajo iluminación continua se observó una fotocorriente anódica que puede atribuirse a la oxidación del agua,

esto debido al exceso de portadores de carga minoritaria (agujeros de electrones) producidos por la radiación incidente. Puede observarse además en los fotovoltamogramas de la figura 2, una disminución de la densidad de fotocorriente anódica a medida que se incrementa la temperatura de electrodeposición de las películas, disminuyendo la eficiencia con la que se produce la separación de los portadores de carga. La curva de la película de ZnO sintetizada a 80°C muestra una mayor efectividad que los otros electrodos, donde la fotocorriente alcanza su valor límite o de saturación, a potenciales del orden de 0.35 V, mayores que el potencial de banda plana. La disminución de la densidad de corriente anódica podría ser atribuida, en parte, al cambio en la morfología de las películas, pasando de una porosa/granulada, a 80°C, a otras más compactas a mayores temperaturas. En general con la porosidad aumenta el área del depósito y eso puede influir en las diferencias observadas. El cambio en la morfología tiene como consecuencia pérdida de estados o defectos para el material semiconductor, pudiendo afectar la eficiencia de separación de los portadores de carga [9]. Independiente de este resultado, en general la densidad de fotocorriente es buena para un óxido de este tipo comparada con los valores reportados en la literatura [10]. Teniendo en cuenta estos resultados, podemos esperar que las películas de ZnO que se sintetizan desde soluciones en DMSO y bajo las condiciones de este trabajo, puedan tener potenciales perspectivas como electrodos para fotoelectrólisis de agua.

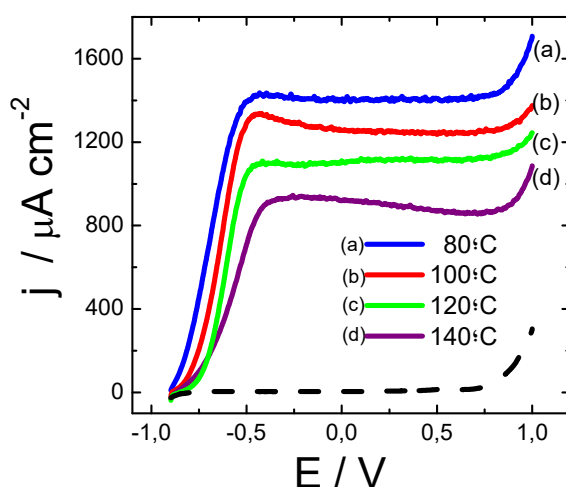


Figura 2. Respuesta fotoelectroquímica para películas nanocristalinas de ZnO sintetizadas a partir de una solución de Zn (ClO₄)₂ 0,05 M con O₂ disuelto en DMSO a -1.1 V durante 1 hora en K₂SO₄ 0.5 M. Línea punteada corresponde a oscuridad; línea continua corresponde a iluminación constante con una fuente luminosa de Xe de 1000w. (a) 80 °C; (b) 100 °C; (c) 120 °C y; (d) 140 °C. Velocidad de escaneo 20 mV/s.

En la tabla 1 puede observarse esta relación indirectamente proporcional entre la fotocorriente medida para las películas nanocristalinas de ZnO a las diferentes temperatura de síntesis y su tipo de morfología. Como se mencionó anteriormente, una morfología porosa, obtenida a 80°C, favorece una mayor fotocorriente para las películas nanoestructuradas de ZnO en comparación con las morfologías obtenidas a las otras temperaturas, obteniéndose una fotocorriente de 1400 μAcm⁻²

Tabla 1. Fotocorriente según morfología de películas nanocristalinas obtenidas a distintas temperaturas.

<i>T/°C</i>	<i>Morfología</i>	<i>Espesor/nm</i>	<i>Fotocorriente/ μAcm⁻², 0.0V</i>
80	Porosa	1300	1400
100	Menos porosa	1480	1300
120	Compacta	1630	1100
140	Compacta	1150	900

4. CONCLUSIONES

El uso de DMSO como disolvente para la electrodeposición de ZnO desde perclorato de cinc y oxígeno molecular como precursores promueve la formación de películas finas, homogéneas y nanocristalinas. Estas películas están formadas por cristalitas nanométricas según un estudio realizado previamente [11]. Las películas obtenidas presentaron una buena respuesta fotoelectroquímica bajo iluminación con luz blanca. La fotorespuesta registrada para las películas de ZnO obtenida a 80°C mostró una mayor efectividad de separación de los portadores de carga y menor pérdida de energía en comparación con temperaturas mayores. Estos resultados anticipan que la producción de películas de este material, ZnO, por electrodeposición catódica en DMSO podría ser empleado como parte de dispositivos solares fotovoltaicos y sobre todo en la generación de energía limpia a partir del hidrógeno producido por el proceso de fotoelectrolisis del agua.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo financiero de los proyectos Incuba, Diuda 22339 y Fondecyt 1161614.

6. REFERENCIAS

- [1]. Tentu R.D, Basu S. Current Opinion in Electrochemistry 2017; 5:56–62.
- [2]. Bak T, Nowotny J, Rekas M, Sorrell C.C. Int. J. Hydrogen Energy 2002; 27: 991e1022.
- [3]. Oyarzún D. P, Tello A, Pizarro G, Martin-Trasanco R, Zúñiga C, Perez-Donoso J.M, Arratia-Perez R. Journal of Electroanalytical Chemistry 2017; 799:358–362.
- [4]. Yoshida T, Iwaya M, Ando H, Oekermann T, Nonomura K, Schlettwein D, D. Wohrle, Minoura H. Chem. Commun 2004; 4, 400.
- [5]. Suhak Y, Izdebska K, Skupinski P, Wierzbička A, Reszka A, Sybilski Kowalski B J, Mycielski A, Zytkeiwicz Z R, Soszko M, Suchocki A. Materials Chemistry and Physics 2014; 143: 1253e1257.
- [6]. D. Lincot, Thin Solid Films 2005; 487: 40.
- [7]. Riveros G, Ramírez D, Tello A, Schrebler R, Henríquez R, Gómez H. J. Braz. Chem. Soc 2012; 0, 0: 1-8.
- [8]. Lu X, Wang D, Li G, Su C, Kuang D, Tong Y. J. Phys. Chem. C 2009; 113: 13574.
- [9]. Gonzalez J, Fotoelectroquímica de Semiconductors, Editorial Reverté, S.A, Barcelona, España., 2010.
- [10]. Hossain M.F, Takahashi T, Biswas S. Electrochemistry Communications 2009; 11: 1756.
- [11]. Tello A, Gómez H, Muñoz E, Riveros G, Pereyra C.J, Dalchiale E.A, Marotti R.E, J. Electrochem. Soc. 2012;12: 159.

ANALISIS COMPARATIVO DE LAS CONDICIONES ELECTROQUIMICAS DEL ACERO AL CARBONO AISI 1020 Y MINERAL PIRITA EN AGUA POTABLE Y AGUA DE MAR

Alvaro Soliz^{1*}, Osvaldo Pavéz¹, Luis Valderrama¹, Luis Cáceres², Ana Rivera¹, Alexis Guzmán¹

1: Dpto. de Ingeniería en Metalurgia, Universidad de Atacama. Copiapó, Chile

2: Dpto. de Ingeniería Química, Universidad de Antofagasta. Antofagasta, Chile

* e-mail: alvaro.soliz@uda.cl

RESUMEN

En regiones áridas del norte de Chile el uso del agua de mar es considerada como una alternativa única para el desarrollo industrial. Particularmente, la industria minera conlleva un elevado consumo de agua dentro sus procesos unitarios, donde el uso de agua de mar en la actualidad ya es una realidad. Sin embargo, una de las grandes desventajas de este recurso es su elevada corrosividad que promueve diversos daños en equipos, instalaciones y/o partes metálicas, así como cambios en las propiedades superficiales de los minerales a procesar. En el presente estudio se realiza una comparación del comportamiento electroquímico entre el acero al carbono AISI 1020 y el mineral pirita ambos inmersos en agua de mar y agua potable; además se estudia la influencia de la calidad química del agua sobre la interacción galvánica del par acero al carbono-mineral pirita. Para este propósito se utilizan técnicas electroanalíticas, que apuntan a la determinación de parámetros cinéticos y en particular la tasa de oxidación. Los resultados relevantes muestran una tasa de oxidación afectada por la concentración de oxígeno y sales disueltas en las soluciones de estudio. El mecanismo de este comportamiento se explica en términos de parámetros electroquímicos y variables de operación.

Palabras Claves: Corrosión galvánica, Calidad del agua, Parámetros electroquímicos.

COMPARATIVE ANALYSIS OF THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIORS FOR THE CARBON STEEL AISI 1020 AND MINERAL PYRITE IN DRINKING AND SEA WATER

ABSTRACT

In arid regions of northern Chile, the use of seawater is considered a unique alternative for industrial development. Particularly, the mining industry involves a high water consumption into their unit processes, in where the use of seawater is already a reality. However, the disadvantage of this resource is its high corrosivity that promotes damages in equipment, facilities, and/or metallic parts, as well as changes in the superficial properties of ores to be processed. In this study, a comparison of the electrochemical behaviors between the carbon steel AISI 1020 and pyrite both immersed in sea and drinking water is performed; in addition the influence of chemical water quality on the galvanic pair carbon steel-pyrite is studied. For this propose electroanalytic techniques are used, which point to determinate kinetics parameters and particularly the oxidation rate. The relevant results show an oxidation rate affected by the oxygen concentration and dissolved salts in the test solutions. The mechanism of this behavior is explained in terms of the electrochemical parameters and operating variables.

Keywords: Galvanic corrosion, Water quality, Electrochemical parameters.

1. INTRODUCCIÓN

Durante las últimas décadas el crecimiento industrial en torno a la industria minera ha generado un incremento acelerado en la demanda de recursos estratégicos tales como el agua y la energía. En el ámbito energético se está incrementando el uso de fuentes de energía renovable incluyendo energía eólica y paneles solares para suplementar el incremento de consumo debido a procesos de tratamiento de agua, ya sea reciclaje, tratamiento y/o desalinización del agua, que se incorporan en ciclos de producción [1]. Para lograr un buen manejo de los procesos de tratamiento mineros, es necesario conocer la variabilidad de la calidad tanto de los depósitos minerales así como del agua. Aunque el uso de agua de mar es un recurso barato y disponible para el procesamiento de minerales, se debe tener presente que ésta presenta variabilidad no solo en su concentración de sales sino también en su carga biológica la cual revela una variabilidad anual muy importante. Estos cambios de calidad química del agua junto con la presencia de sólidos suspendidos, generan condiciones de agresividad que se expresan principalmente como degradación metálica asociada a la corrosión [2]. El objetivo del presente trabajo es estudiar las condiciones electroquímicas del acero al carbono AISI 1020 y del mineral pirita inmersos en agua de mar y agua potable. La tasa de oxidación y condiciones en la interface sólido-líquido son estudiadas mediante técnicas potenciodinámicas y amperometría de resistencia cero.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Las muestras de agua de mar fueron obtenidas desde la playa de San Jorge, Antofagasta-Chile, las cuales fueron previamente filtradas en orden a remover impurezas sólidas. Por otra parte, las muestras de agua potable sin tratamiento posterior fueron obtenidas del Campus de la Universidad de Atacama. La composición básica del agua de mar fue [mg/L]: 9470 Na⁺, 380 Ca⁺², 10760 Cl⁻, y del agua potable fue [mg/L]: 63.7 Na⁺, 59.41 Ca⁺², 99 Cl⁻. Los especímenes de trabajo fueron fabricados desde barras comerciales de acero al carbono (AC) y muestras cristalizadas de mineral pirita (MP). Electrodo de AC y MP fueron cortados y envainados en teflón con el fin de asegurar una sección circular como superficie activa sin la ocurrencia de corrosión por rendija (área de 0.28 cm² AC y de 0.64 cm² MP). Previo a las pruebas electroquímicas, las muestras fueron pulidas secuencialmente utilizando papel lija de SiC desde malla #600 hasta malla #1200, lavadas con alcohol etílico y enjuagadas con agua destilada. Ensayos electroquímicos fueron realizados a 22±0.5 °C utilizando una celda convencional de tres electrodos compuesta por un electrodo auxiliar de platino, un electrodo de referencia de Ag/AgCl, y electrodos de trabajo de AC y MP, conectadas a un potenciostato/galvanostato BioLogic SP-150. Todos los potenciales son referidos al electrodo estándar de hidrógeno (EEH).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La Figura 1 muestra curvas de polarización obtenidas para el MP y AC inmerso en soluciones de agua de mar y agua potable.

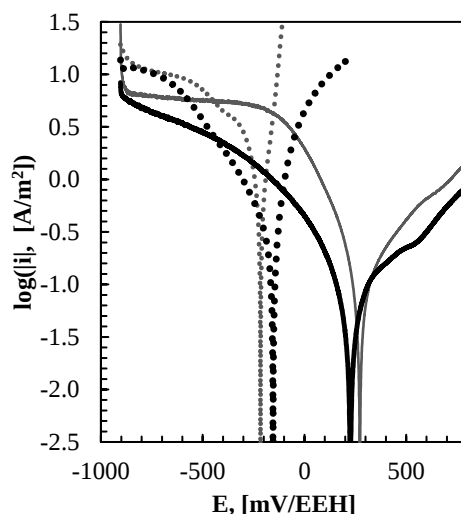


Figura 1. Curvas de polarización para el AC (línea punteada) y MP (línea continua) en agua de mar (línea gris) y agua potable (línea negra).

potable (línea negra). Velocidad de barrido de 1 mV/s.

Las curvas de polarización revelan condiciones electroquímicas similares para ambos electrodos de trabajo. Estas condiciones se caracterizan por una meseta catódica (región de reducción de oxígeno disuelto (RRO)) influenciada por la calidad del agua, (MP: -900 a -50 mV/EEH; AC: -900 a -200 mV/EEH), que indica un régimen de control mixto por difusión y transferencia de carga superficial para la RRO. En la región intermedia hacia la zona anódica, el incremento acelerado en la densidad de corriente con el potencial aplicado se explica en términos de parámetros electroquímicos obtenidos desde curvas de polarización utilizando el modelo de superposición de corrientes [3, 4]. Los resultados son tabulados en la Tabla 1.

Tabla 1. Características de las resinas de PET empleados en el trabajo.

	AISI 1020		FeS ₂	
	A. Mar	A. Potable	A. Mar	A. Potable
i_{oxi} , [A/m ²]	0.90	0.38	0.18	0.08
b_a , [mV/dec]	97	115	975	552
$-b_c$, [mV/dec]	140	394	268	251

Acorde a los electrolitos utilizados en el presente estudio, y sobre la base de un régimen de control por transferencia de carga para las mesetas catódicas y anódicas, podemos ver que la variabilidad en las pendientes de Tafel (b) revela cambios superficiales en los electrodos [3, 5]. En estos términos, para el AC que la pendiente b_a no cambia apreciablemente con la calidad del agua, sin embargo la pendiente $|b_c|$ exhibe menores valores para agua de mar; esto sugiere la presencia de una película superficial atribuible a la adsorción de iones de diversa naturaleza (sales o compuestos orgánicos presentes en agua de mar los cuales son muy variables). Una situación diferente es observada para el MP, donde las elevadas magnitudes de b_a claramente indican la presencia de una película protectora depositada sobre el electrodo, la cual está compuesta principalmente de una película muy fina de azufre elemental [3]. En forma adicional bajo condiciones de acoplamiento galvánico la diferencia de potencial mixto (potencial a $i=0$) indican que el MP actuaría como cátodo y el AC como ánodo.

Para agua potable, los resultados obtenidos por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), revelan que el comportamiento electroquímico de la interface es equivalente a la respuesta de un circuito equivalente con dos constantes de tiempo, a diferencia de los diagramas para agua de mar, donde se requiere más de una constante de tiempo. Particularmente, para el AC en agua de mar los diagramas de Nyquist revelaron una meseta ligeramente plana a frecuencias intermedias, las cuales van convergiendo hacia un semicírculo a bajas frecuencias. Esta última tendencia es típicamente atribuida a un proceso de relajación obtenido por la adsorción de especies iónicas y/o moléculas de oxígeno disuelto, lo que estaría en conformidad con los resultados discutidos anteriormente.

La Figura 2 muestra la evolución temporal de la tasa de oxidación, la cual se determinó utilizando la técnica de Resistencia a la Polarización a sobrepotenciales de ± 20 mV.

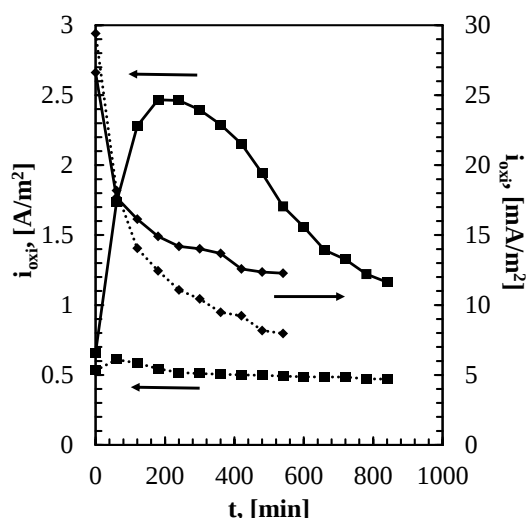


Figura 2. Evolución temporal de la tasa de oxidación para el AC (cuadrados) y MP (rombos), en agua potable (línea punteada) y agua de mar (línea continua).

En particular, la tasa de oxidación para el AC revela un incremento acelerado durante las primeras horas de inmersión, para luego disminuir paulatinamente alcanzando un valor constante a tiempos de exposición prolongados. La influencia de la calidad del agua confirmó la agresividad del agua de mar en comparación al agua potable con tasas de oxidación de 2.5 y 0.6 A/m^2 , respectivamente. En cambio para el MP, la tasa de oxidación solamente reveló una disminución continua alcanzando valores estables de 12.5 y 8 mA/m^2 en agua de mar y agua potable respectivamente. Estos resultados están acordes a la variabilidad observada en las pendientes de Tafel, donde la disminución en la tasa de oxidación se atribuye a la película protectora de azufre depositada sobre el MP [3]. Otro aspecto de relevancia, es la magnitud de las velocidades de oxidación, donde se observa para el AC un valor aproximadamente 200 veces mayor que para el mineral pirita.

Los estudios para el par galvánico AC-MP en agua de mar y agua potable fueron realizados por Amperometría de Resistencia Cero (ZRA) y son mostradas en la Figura 3.

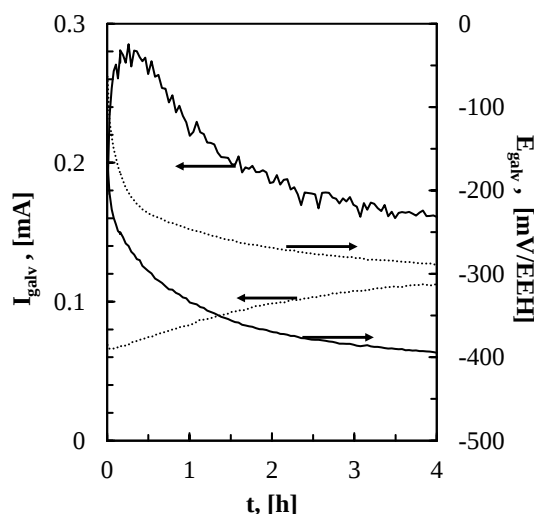


Figura 3. Análisis ZRA para el par AC-MP en agua de mar (línea continua) y agua potable (línea punteada)

De esta figura se observa que las corrientes galvánicas mantienen su polaridad para ambos casos, indicando que en todo momento el AC actúa como ánodo y el MP como cátodo. Adicionalmente, para el agua de mar se tienen mayores valores en todo el intervalo de trabajo con una tendencia caracterizada por un máximo intermedio para el agua de mar y valores crecientes para el agua potable; en ambos casos se manifiesta una tendencia hacia valores uniformes. El valor máximo de corriente para agua de mar se observa para $t=1$ h. En cuanto al potencial galvánico este tiende hacia valores más negativos con valores más positivos para el agua potable; la tendencia asintótica de estos valores sugieren la formación y estabilización de la película de productos de oxidación depositados en la región anódica, lo que además promueve una reducción de sitios activos para la RRO, la cual es además afectada por el contenido de sales en solución.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se compara el comportamiento electroquímico de AC y MP en agua de mar y agua potable mediante la técnica de voltametría de barrido lineal y amperometría de resistencia cero bajo acoplamiento galvánico. De los resultados de experiencias controladas para ambos electrodos se observa una mayor agresividad del agua de mar en comparación al agua potable la cual se manifiesta como mayores valores de densidad de corriente de oxidación para corriente total cero. Las diferencias principalmente fueron atribuidas a cambios superficiales en la interface sólido-líquido que promueven una reducción de sitios activos anódicos y catódicos debido a cambios en la RRO y la formación de azufre elemental para el AC y MP respectivamente. El AC bajo acoplamiento galvánico AC-MP mostró una elevada tasa de oxidación en agua de mar en comparación con agua potable, lo cual está relacionado a la salinidad de la solución. La influencia de la calidad de agua también es observada en los potenciales galvánicos a través de su tendencia a valores más negativos.

5. AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo al Proyecto de Atracción e Inserción de Capital Humano Avanzado de CONICYT-PAI-79150020, al proyecto DIUDA-22315 de la Universidad de Atacama, y al Proyecto Regional Atacama FIC-1603 llevado por la Universidad de Atacama

6. REFERENCIAS

- [1]. Guerra P, Gonzales S, Viveros K, "Water supply for mining projects in arid regions". En: Actas del 6° Seminario Internacional de Procesamiento de Minerales (PROCEMIN) 2009. Santiago de Chile (Chile): 485-493.
- [2]. Carvajal A, "La importancia de prevenir antes que reparar". En: Revista Minería Chilena 2011; 366: 152-159.
- [3]. Soliz A., Caceres L., J. Electrochem. Soc. 2015; 162 (8): C385-C395.
- [4]. Soliz A., Caceres L., Int. J. Electrochem. Sci. 2015; 10: 5673-5693.
- [5]. Santos L.G.R.A., Freitas K.S., Ticianelli E.A., Electrochem. Acta 2009; 54: 5246-5251.

CARACTERÍSTICAS ÓPTICAS Y ELÉCTRICAS DE CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR COLORANTES NATURALES DE ESPINACA, MAQUI, ZANAHORIA Y ZAPALLO.

Bayron Cerda¹, Paulraj Manidurai¹

1: Dpto. de Física, Universidad de Concepción, Concepción, Chile.

* e-mail: bcerdar@udec.cl

RESUMEN

Una celda solar sensibilizada por colorante (DSSC) por sus siglas en inglés, es una celda solar que consiste de una fotoelectrodo, un contraelectrodo y un electrolito líquido. El Fotoelectrodo está compuesto de una película delgada de dióxido de titanio depositada por la técnica "doctor blade" sobre sustratos de óxido de estaño dopados con flúor (FTO). El contraelectrodo está compuesto por una película de platino depositada por la misma técnica anterior, sobre sustratos de FTO. El primer objetivo del trabajo es obtener los espectros de absorbancia de los colorantes de espinaca, maqui, zanahoria y zapallo y determinar con esto la longitud de onda máxima a la cual absorben los colorantes y con esto identificar sus componentes fitoquímicos principales. El segundo objetivo es obtener las características eléctricas de las celdas solares desarrolladas con los colorantes naturales, tales como la corriente en corto circuito I_{sc} , el voltaje en circuito abierto V_{oc} , el factor de forma FF y la eficiencia de la celda solar. La celda con el mejor V_{oc} fue la con zapallo, con mejor I_{sc} , FF y eficiencia fue la con zanahoria, con 0.01% de eficiencia.

Palabras Claves: Celda solar sensibilizada por colorante, dióxido de titanio, colorantes naturales.

OPTICAL AND ELECTRICAL CHARACTERISTICS OF SOLAR CELLS SENSITIZED BY NATURAL COLORANTS OF SPINACH, MAQUI, CARROT AND PUMPKIN

ABSTRACT

A dye sensitized solar cell (DSSC), is a solar cell consisting of a photoelectrode, a counter electrode and a liquid electrolyte. The photoelectrode is composed of a thin film of titanium dioxide deposited by the "doctor blade" technique on tin oxide substrates doped with fluorine (FTO). The counter electrode is composed of a platinum film deposited by the same prior technique on FTO substrates. The first objective of the work is to obtain the absorbance spectra of the spinach, maqui, carrot and pumpkin dyes and thereby determine the maximum wavelength at which dyes absorb and with this identify their main phytochemical components. The second objective is to obtain the electrical characteristics of the solar cells developed with the natural dyes, such as the short-circuit current I_{sc} , the open-circuit voltage V_{oc} , the form factor FF and the efficiency of the solar cell. The cell with the best V_{oc} was the one with squash, with better I_{sc} , FF and efficiency was the one with carrot, with 0.01% efficiency.

Keywords: Dye sensitized solar cell, titanium dioxide, natural dye.

1. INTRODUCCIÓN

Las celdas solares sensibilizadas por colorantes [1] son un tipo emergente de celdas solares que son catalogadas como de tercera generación, las de primera y segunda generación son las de silicio y de película delgada respectivamente. Estos dispositivos fotovoltaicos tienen la particularidad de convertir directamente la energía proveniente del Sol en forma de radiación en electricidad. Este tipo de celdas solares consisten de tres componentes principales, un fotoelectrodo que consiste en un vidrio FTO con una película de dióxido de titanio sensibilizada por algún colorante, un contraelectrodo que consiste de un vidrio FTO con una película de platino y un electrolito líquido. Estos componentes se ensamblan de tal forma que forman un sándwich con el electrolito en medio de ambos electrodos. La mayoría de los materiales usados para la fabricación se consideran de bajo costo y de fácil acceso, estas características únicas hacen a las DSSC muy fáciles de desarrollar en

cualquier laboratorio alrededor del mundo debido además a su simple fabricación. En años recientes la eficiencia de conversión de luz en electricidad alcanzó valores de alrededor de un 10% [2], pero estas están basadas en complejos de rutenio que es una tierra rara que posee un alto valor comercial, lo que hace encarecer los costos de fabricación de estas celdas. Es en este contexto que los investigadores han puesto sus esfuerzos en desarrollar y utilizar colorantes naturales obtenidos de diversas fuentes como frutas, verduras, cortezas y algas [3-5].

2. PARTE EXPERIMENTAL

Materiales

El maqui (*Aristotelia chilensis*) fue obtenido comercialmente en polvo liofilizado. La espinaca, zanahoria y zapallo fueron obtenidas de tiendas locales en estado crudo. Los extractos fueron usados como sensibilizadores en celdas solares sensibilizadas por colorantes. El dióxido de titanio usado tenía 21 nm de tamaño de partícula y fue obtenido de Aldrich en forma de nanopulvo (P25). El vidrio de óxido conductor transparente (TCO) usado fue FTO con un espesor de 2.3 mm y una resistividad de 7 Ω /cuadro, obtenido de Aldrich. El Contraelectrodo fue preparado sobre un FTO esparciendo unas gotas de 5 mM de ácido cloroplatinico hexahidratado ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) en alcohol isopropílico. Como electrolito líquido se usó una solución compuesta por 0.6 M de yoduro de butilmetilimidazolio (BMII), 0.05 M de diyodo (I_2), 0.1 M de yoduro de litio (LiI) y 0.5 M de tert-butilpiradina en 1:1 de acetonitril/valeronitril.

Extracción de colorantes naturales [6]

Se pesaron 2 g de maqui en polvo liofilizado y se pusieron en un vaso precipitado de 100 ml que contenía 50 ml de metanol que se usó como solvente.

Se pesaron 50 g de hojas de espinacas, estas fueron trituradas en pequeños trozos y puestas en un matraz triangular que contenía 700 ml de acetona que se usó como solvente, la solución fue agitada durante 1 hora, luego se filtró la solución.

Se pesaron 985 g de zapallo y 1050 g de zanahoria crudas, estas fueron cortadas en cubos y en rodajas para posteriormente ser liofilizadas, se usaron 50 g de zapallo y 49.4 g de zanahoria en polvo, el polvo se introdujo en dos matraces triangulares que contenían hexano como solvente.

Tanto el vaso precipitado como los matraces triangulares fueron cubiertos con papel de aluminio para evitar la reacción con la luz y los extractos fueron almacenados en un refrigerador a 4°C para posteriormente ser usados como sensibilizadores.

Preparación de las celdas solares sensibilizadas

Piezas de 2x2 cm de FTO fueron cortadas y posteriormente limpiadas usando un limpiador ultrasónico. Las piezas de FTO fueron sumergidas en vasos precipitados que contenían 10 ml de etanol, 10 ml de propanol y 10 ml de agua desionizada, y puestos en el limpiador durante 15 minutos respectivamente.

La pasta de dióxido de titanio fue preparada usando 2 g de P25, 60 μL de acetilacetona, 3.2 mL de agua desionizada y 30 μL de triton X-100.

La pasta fue depositada sobre el FTO usando la técnica Doctor Blade, posteriormente los FTO con la película de dióxido de titanio fueron puestos en un horno tubular y sinterizados a 450°C por 30 minutos con un aumento en la temperatura de 1°C/minuto.

Las películas de dióxido de titanio fueron sumergidas en los respectivos colorantes y puestas en condiciones de oscuridad durante 1 día para la sensibilización.

El contraelectrodo fue preparado usando FTO y una solución de platino mencionada anteriormente, se depositaron un par de gotas de esta solución directamente sobre el FTO y luego estos fueron puestos en un horno tubular a 450°C por 30 minutos usando un aumento en la temperatura de 1°C/minuto.

El Fotelectrodo (FTO/TiO₂ /colorante) y el Contraelectrodo (FTO/Pt) fueron puestos de tal forma de formar un sándwich con el electrolito líquido en medio de ambos electrodos.

Mediciones

A los colorantes naturales obtenidos se les realizó una caracterización óptica utilizando un espectrofotómetro UV-Vis, para obtener los picos de absorbancia. Además se realizó una caracterización eléctrica utilizando un simulador solar y un sistema tester de corriente-voltaje, para obtener las curvas de corriente-voltaje y los parámetros eléctricos de las celdas fabricadas, tales como la corriente en corto circuito I_{sc} , el voltaje en circuito abierto V_{oc} , el factor de forma FF y la eficiencia de la celda solar.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En la tabla 1 se resumen los picos de absorbancia más relevantes de los colorantes naturales obtenidos.

Tabla 1. Resumen de los picos de absorbancia más relevantes.

<i>Nombre del colorante</i>	<i>Pico de absorbancia (nm)</i>
Espinaca	450 y 660
Maqui	400 y 550
Zanahoria	450
Zapallo	425

En la tabla 2 se resumen los parámetros eléctricos de las celdas solares fabricadas.

Tabla 2. Resumen de los parámetros eléctricos más importantes.

<i>Nombre del colorante</i>	<i>V_{oc} (V)</i>	<i>I_{sc} (mA)</i>	<i>FF</i>	<i>n (%)</i>
Espinaca	0.1000	0.00001	0.30	0.0050
Maqui	0.0929	0.06000	0.29	0.0005
Zanahoria	0.3848	2.50000	0.31	0.0100
Zapallo	0.4000	0.10000	0.29	0.0050

En la figura 1 se puede observar los espectros de absorción de los colorantes naturales utilizados para sensibilizar las celdas solares.

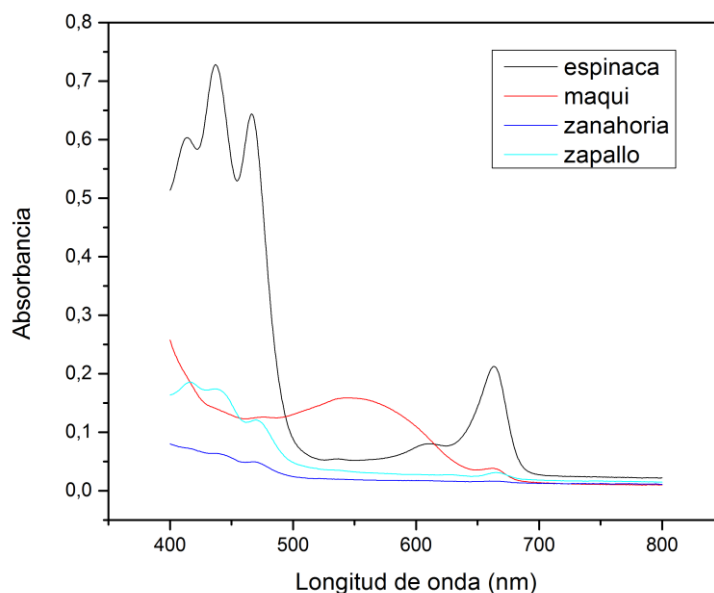


Figura 1. Comparación de la absorción de los colorantes.

De la figura 1 podemos observar para la espinaca que esta posee dos picos de absorción principales uno a los 450 nm y otro a los 660 nm, estos picos de absorción se corresponden con los de la clorofila, por lo que podemos decir que el componente fitoquímico principal luego de la extracción de las hojas de espinaca es la clorofila. El maqui presenta un pico a los 400 nm y otro a los 550 nm, estos se corresponden a los picos de los compuestos fitoquímicos llamados antocianinas. La zanahoria presenta un pico de absorción a los 450 nm, este se corresponde a los carotenos. El zapallo presenta un pico de absorción a los 425 nm que también se corresponde con los carotenos. La absorción en la región visible de tanto de la clorofila, las antocianinas y los carotenos los hacen buenos candidatos para ser usados como colorantes.

La generación de la corriente I_{sc} depende principalmente de la cantidad de colorante absorbido sobre la superficie del dióxido de titanio, la eficiencia de recolección de luz y la capacidad de inyección de electrones del colorante. El Voc es la diferencia entre el nivel de Fermi del electrodo de dióxido de titanio y el potencial redox del electrolito. Los parámetros eléctricos I_{sc} , Voc, FF y η (eficiencia) se resumen en la tabla 2.

4. CONCLUSIONES

Los principales componentes fitoquímicos presentes en los colorantes obtenidos son la clorofila, antocianinas y carotenos. Estos presentan una alta afinidad con las nanopartículas de dióxido de titanio. La mejor transferencia de carga entre los fitoquímicos y la superficie del dióxido de titanio está relacionada con la concentración, la alta corriente I_{sc} 2.5 mA obtenida con la zanahoria en comparación con la de los demás colorantes usados se explica por la mayor concentración de carotenos presentes en el colorante. En concordancia con esto la mayor eficiencia se obtuvo con el colorante de zanahoria 0.01 %. Con este trabajo se pudo obtener importante información sobre que colorantes utilizar y en un trabajo posterior realizar mezclas de estos colorantes para poder sacar el máximo provecho del espectro visible, debido a que por ejemplo una mezcla de espinaca y maqui completa casi en su totalidad el espectro de luz visible. De las características eléctricas podemos determinar que el máximo voltaje fue utilizando el colorante zapallo, la máxima corriente y factor de forma con zanahoria y la máxima eficiencia se obtuvo con zanahoria.

5. REFERENCIAS

- [1]. B. O'Regan, M. Gratzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dyesensitized colloidal TiO₂ films", *Nature* 1991, 353 737-740.
- [2]. Praveen Naik, Rui Su, "New carbazole based dyes as effective co-sensitizers for DSSCs sensitized with ruthenium (II) complex (NCSU-10)", *Journal of Energy Chemistry* 2018, 27 351–360.
- [3]. Bayron Cerda, R. Sivakumar, M. Paulraj, "Natural dyes as sensitizers to increase the efficiency in sensitized solar cells", *Journal of Physics: Conference Series*, 2016, 720 012030.
- [4]. H.S. Hafez, S.S. Shenouda, M. Fadel, "Photovoltaic characteristics of natural light harvesting dye sensitized solar cells", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2018, 192 23-26.
- [5]. Paula Enciso, María Fernanda Cerdá, "Solar cells based on the use of photosensitizers obtained from Antarctic red algae", *Cold Regions Science and Technology*, 2016, 126 51-54.
- [6]. Bayron Cerda. Módulos de celdas solares sensibilizadas por colorante, Tesis MSc Physics. Concepción, Chile: Universidad de Concepción, 2015.

EFECTO DEL ION SULFATO SOBRE LA CORROSIÓN DE LAS ARMADURAS DE ACERO DEL HORMIGÓN ARMADO

Silvia B. Farina^{1,2,4,*}, Gustavo S. Duffó^{1,2,3,4}, Noelia Klein³

1: Dpto. Corrosión, Comisión Nacional de Energía Atómica, San Martín, Argentina

2: Escuela de Ciencia y Tecnología, Universidad Nacional de San Martín, San Martín, Argentina

3: Instituto Sabato, Universidad Nacional de San Martín-Comisión Nacional de Energía Atómica, San Martín, Argentina

4: Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Buenos Aires, Argentina

* e-mail: farina@cnea.gov.ar

RESUMEN

En el contexto del Programa Nacional de Gestión de Residuos Radiactivos, llevado a cabo por la Comisión Nacional de Energía Atómica (Argentina), está previsto que el repositorio de residuos radiactivos de nivel bajo se construya de hormigón armado y, dado que es una estructura con altos requerimientos de vida útil (más de 300 años), se deben tener en cuenta todas las situaciones que puedan ocasionar la degradación del mismo. En particular, la degradación por corrosión de las barras de refuerzo del hormigón en presencia de sulfatos, así como el efecto combinado de cloruros y sulfatos, son fenómenos de los cuales se tiene escasa información. Es por esto, que el objetivo del presente trabajo es determinar el efecto que tiene el ion sulfato sobre la degradación de las barras de refuerzo en las estructuras de hormigón armado (en diferentes ambientes de exposición). A tal efecto, se utilizaron barras de acero embebidas en probetas de mortero con adición de sulfato, cloruro y una mezcla de ambos. En la fabricación de las probetas se utilizaron dos tipos de cemento distintos (Pórtland normal y resistente al sulfato) y se expusieron las probetas a distintas condiciones medioambientales (ambiente de laboratorio, ambiente con alta humedad relativa y sumergidas en solución de sulfato). Se midieron a lo largo del tiempo ciertos parámetros indicadores del proceso corrosivo. Se encontró que la presencia de iones sulfato puede provocar la despasivación del acero de refuerzo del hormigón armado, desencadenando la corrosión del mismo. Además, se encontró que la susceptibilidad al ataque corrosivo debido a la presencia conjunta de iones sulfato y cloruro es mayor respecto al efecto del cloruro. A su vez, se encontró que el ataque corrosivo fue más intenso sobre el cemento resistente al sulfato que sobre un cemento tipo Pórtland normal.

Palabras Claves: corrosión, hormigón armado, sulfato, cloruro.

EFFECT OF SULPHATE ION ON THE CORROSION OF STEEL BARS IN REINFORCED CONCRETE

ABSTRACT

The National Radioactive Waste Management Program, carried out by the National Atomic Energy Commission (Argentina) is responsible of the final disposal of radioactive waste. Particularly, it is planned that the low level radioactive waste repository will be constructed of reinforced concrete and, due to the long service life required (more than 300 years) probable all modes of degradation must be taken into account. In particular, corrosion of concrete reinforcement bars in the presence sulphate, as well as the combined effect of chloride and sulphate, are phenomena that have not received much attention in literature. This is why the main objective of this work is to determine the effect of sulphate on the degradation of reinforcement bars in reinforced concrete structures (in different exposure environments). Steel bars embedded in mortar specimens with the addition of sulphate, chloride and a mixture of both were used. Two different types of cement were used in the manufacture of the specimens (normal Portland and sulphate resistant cements) and the samples were exposed to different environmental conditions (laboratory environment, a high relative humidity environment and immersed in sulphate solution). Several parameters indicating the corrosive process were measured along time. It was found that the presence of sulphate ions can cause the depassivation of reinforcing steel bars. In addition, it was found that the susceptibility to corrosive attack due to the presence of sulphate and chloride ions increased with respect to the chloride effects. At the same time, the corrosion was higher when the sulphate resistant cement was used instead of the normal Portland cement.

Keywords: corrosion, reinforced concrete structures, sulphate, chloride.

1. INTRODUCCIÓN

La gestión de los residuos radiactivos generados en la República Argentina está a cargo del Programa Nacional de Gestión de Residuos Radioactivos de la Comisión Nacional de Energía Atómica, quien tiene a su cargo la misión de considerar y desarrollar diferentes alternativas para la disposición final de los residuos radiactivos, teniendo en cuenta factores técnicos, operacionales y financieros. En este contexto, y a efectos de asegurar el almacenamiento seguro de los residuos radioactivos de bajo nivel de actividad, surge la necesidad de estimar la vida útil de los contenedores de residuos que serán construidos con hormigón armado, y cuya durabilidad debe ser mayor que 300 años [1]; teniendo en cuenta todos los tipos de deterioro que las estructuras pueden sufrir.

Es conocido el hecho que las barras de refuerzo forman una película pasiva debido al pH elevado de la solución presente en los poros del hormigón que rodea al acero. Pero en la práctica, esta situación puede cambiar y producirse la depasivación, dejando al metal susceptible de sufrir corrosión. La depasivación puede deberse al ingreso de CO_2 que reacciona con la solución de los poros y provoca un descenso del pH; o por la penetración de iones cloruro que ocasionan la desestabilización de la película pasiva, incluso cuando el nivel de pH normalmente asociado con las soluciones permanece inalterado [2].

Por su parte, el efecto de los iones sulfato sobre la corrosión de las armaduras no ha sido sistemáticamente estudiado, así como tampoco se encuentra información sobre el efecto combinado de cloruros y sulfatos. Por todo lo expuesto, el objetivo principal del presente trabajo es determinar el efecto que tiene el ion sulfato sobre la degradación de las barras de refuerzo en las estructuras de hormigón armado, y su eventual interacción con el ion cloruro.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se fabricaron probetas de mortero cúbicas (7cm de lado) utilizando relaciones agua/cemento y arena/cemento de 0,6 y 3, respectivamente. Cada una de las probetas tiene embebidas 4 barras de acero al carbono (SAE 1040), con un área de contacto de $5,65 \text{ cm}^2$ delimitado mediante cintas aislantes previo al moldeo. En total se fabricaron 42 probetas, 21 utilizando cemento sulfato resistente (ARS) y 18 empleando cemento portland normal (CPN). Con cada tipo de cemento se fabricaron 3 probetas sin el agregado de contaminantes (Blanco), 6 probetas conteniendo iones sulfato (5% del peso del cemento), 6 conteniendo iones cloruro (5% del peso del cemento) y 6 con una mezcla 5% de ambos iones, respecto del peso del cemento. Cada tipo de probetas fue colocada en distintos ambientes: ambiente de laboratorio (HR), humedad del 98% (H98) e inmersión en solución conteniendo 5% de iones sulfato (AS).

Para determinar el estado de sistema, se llevaron a cabo mediciones periódicas de los parámetros electroquímicos básicos que caracterizan el proceso de corrosión del acero en el hormigón: resistividad eléctrica de la matriz (ρ_M), potencial de corrosión (E_{CORR}) y densidad de corriente de corrosión (i_{CORR}), utilizando para ellos las técnicas descritas con anterioridad [3]. Estas mediciones se efectuaron periódicamente a lo largo de aproximadamente 300 días. Dada la repetitividad de las mediciones, que se efectuaron por octuplicado para probetas con contaminantes y cuadruplicado para los Blancos, en los gráficos que se muestran en la siguiente sección, sólo se incluyen las correspondientes a una barra

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La Figura 1 muestra a modo de ejemplo, la evolución de ρ_M obtenida en probetas fabricadas con cemento CPN y expuestas al ambiente de laboratorio. Se puede apreciar que, en el caso de las probetas sin agregado de especies agresivas y con el único agregado de sulfato, la resistividad aumenta monótonamente con el tiempo, dando cuenta de la continua hidratación del cemento. Por su parte, las probetas conteniendo cloruros, muestran valores de resistividad menores, debido a que dicho ion tiene tendencia a retener humedad, lo que incrementa la conductividad de la matriz.

En la Figura 2 se muestra la evolución de E_{CORR} de barras de acero embebidas en mortero fabricados con cemento CPN y expuestas al ambiente de laboratorio. Se puede observar que, de acuerdo con la norma ASTM C-876 [4], en ausencia de iones agresivos y en presencia de iones sulfato, el E_{CORR} se ubica dentro de la zona de

baja probabilidad de corrosión a partir de los 150 días de ensayo, mientras que para el caso de las probetas conteniendo cloruro (con y sin el agregado de sulfato), la norma predice una alta probabilidad de corrosión.

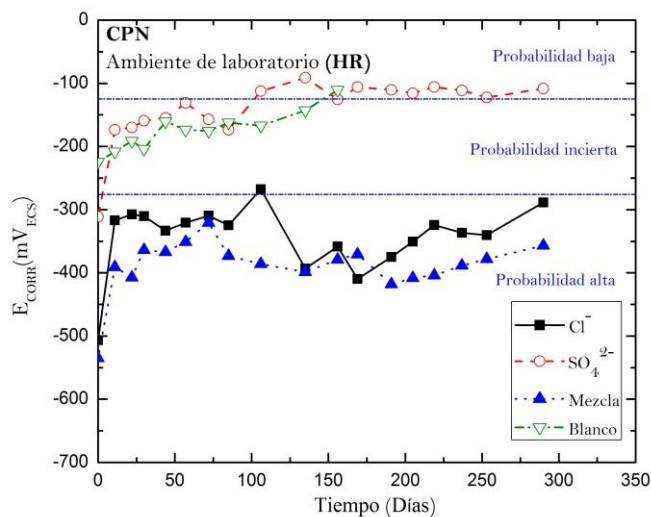


Figura 1. Evolución de la resistividad de morteros fabricados con cemento CPN sin y con el agregado de contaminantes, en probetas expuestas al ambiente de laboratorio.

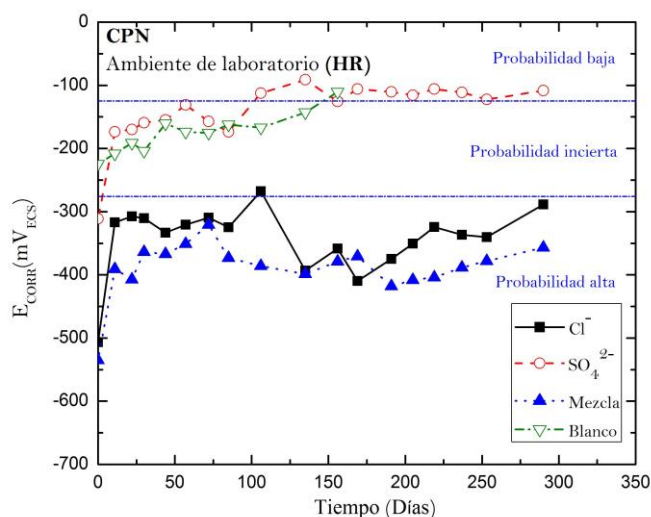


Figura 2. Evolución del potencial de corrosión del acero embebido en morteros fabricados con cemento CPN sin y con el agregado de contaminantes, en probetas expuestas al ambiente de laboratorio.

La figura 3 presenta los valores de densidades de corriente de corrosión (i_{CORR}) medidas en probetas fabricadas con cemento ARS y expuestas a un ambiente con humedad relativa del 98%. Se observa que en ausencia de iones agresivos, el valor de i_{CORR} se ubica en la zona de corrosión despreciable; en presencia de iones sulfato se obtienen valores correspondientes a bajas velocidades de corrosión, mientras que en presencia de iones cloruro, los valores obtenidos corresponden a corrosión moderada y/o alta.

Debido al hecho de que las i_{CORR} medidas a lo largo de casi 300 días presentan en muchos casos importantes variaciones y/o fluctuaciones que impiden la correcta comparación de la agresividad de las distintas condiciones consideradas; se integró i_{CORR} en el tiempo, para obtener, aplicando la Ley de Faraday, y asumiendo corrosión generalizada, el valor de la profundidad de ataque (en términos de disminución del radio

de las barras) ocurrido en cada caso. En las Figuras 4a y 4b se representan gráficamente los resultados. Comparando ambas figuras se puede observar que los Blancos, en todas las condiciones ensayadas son los que presentan menores reducciones de radio debido a la corrosión. Le siguen, en orden creciente de agresividad, aquellas probetas preparadas con sulfato en el mortero. Si bien la profundidad del ataque en probetas conteniendo sulfato es significativamente menor a la de las probetas conteniendo cloruro, es de destacar que el ión sulfato no es completamente inocuo para el acero.

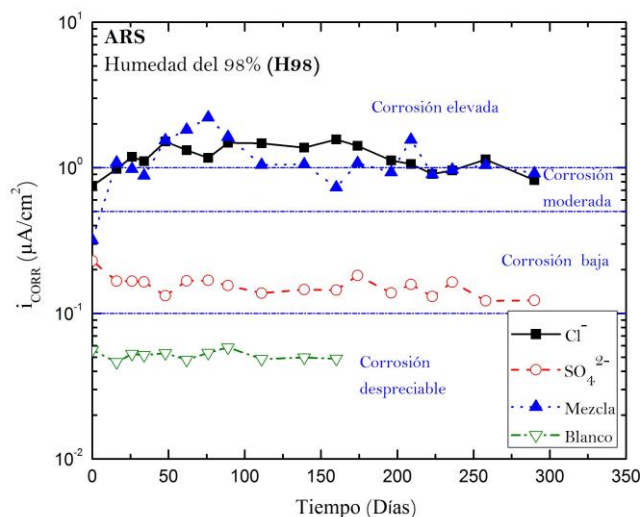


Figura 3. Evolución de la densidad de corriente de corrosión del acero embebido en morteros fabricados con cemento ARS sin y con el agregado de contaminantes, en probetas expuestas al ambiente de humedad relativa 98%.

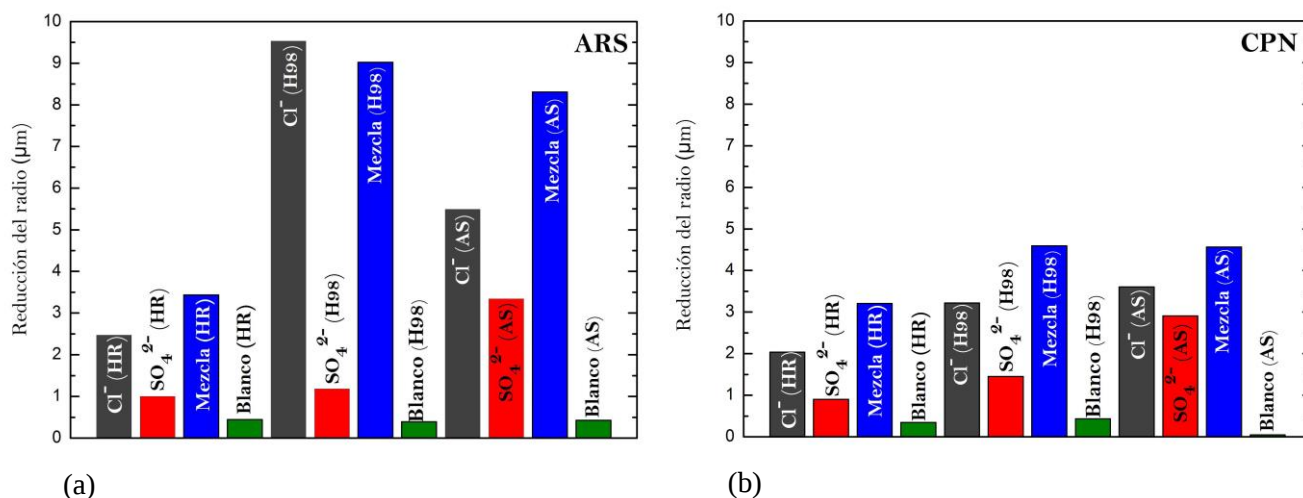


Figura 4. Reducción de radio promedio de las barras de acero embebidas en morteros con cemento ARS (a) y CPN (b) conteniendo iones cloruro, sulfato, mezcla de ambos y sin adiciones (Blanco), de probetas expuestas 290 días a ambientes HR, H98 y AS.

Asimismo, en dichas figuras se puede observar que en la mayoría de los casos, las probetas elaboradas con iones cloruro presentan un ataque menor que aquellas probetas fabricadas con mezcla de iones cloruro y sulfato (la única excepción es ARS en H98); por lo que contrariamente a los resultados mostrados por Shaheen *et al.* [5], la presencia conjunta de iones sulfato y cloruro no mitigó los efectos de los iones cloruro, sino que provocó un aumento en el ataque corrosivo en concordancia con los resultados obtenidos por Dehwah *et al.* [6]. Finalmente se desprende que el orden de agresividad de los medios ensayados es $AS > H98 > HR$. Por su parte, en la mayoría de los casos de probetas con contaminantes, a igualdad de condiciones de exposición, el ataque

resulta mayor en aquellas elaboradas con cemento ARS respecto a las fabricadas con cemento CPN. Este resultado puede deberse al hecho de que los cementos ARS presentan menores cantidades de la fase aluminato tricálcico (C_3A). En particular, los iones Cl^- reaccionan con C_3A para formar cloroaluminato de calcio, $C_3A.CaCl_2.H_{12}$ (conocida como sal de Friedel). Los cementos ARS, al tener menor contenido de C_3A , retienen menos cloruro, quedando más cantidad de éste en la solución de poros y generando una mayor concentración de especie agresiva para el acero, respecto a lo que ocurre con el cemento CPN. A su vez, los iones SO_4^{2-} , que también reaccionan con el C_3A , se presentan en mayores concentraciones como iones libres en el cemento ARS comparado con el cemento CPN. Esto explicaría por qué las probetas elaboradas con cemento ARS muestran mayor profundidad de ataque, tanto en presencia de cloruros como de sulfatos. Como aspecto destacable de estos resultados, se puede apreciar que la presencia de mezclas de cloruro y sulfato no presenta un efecto sinérgico, ya que las velocidades obtenidas en las mezclas de iones, no son superiores a la suma de las velocidades obtenidas con cada uno de los contaminantes por separado. Una consecuencia importante de los resultados obtenidos en el presente trabajo es que el repositorio de residuos radioactivos de nivel bajo de actividad no solamente no debería ser instalado en lugares donde los cloruros y/o el frente de carbonatación alcancen las armaduras en un período inferior a 300 años; si no que, además, debería ser construido en una zona con bajo contenido de sulfatos. Finalmente, se concluye que, si bien el uso de cementos ARS impide el ataque químico por sulfatos de la matriz de hormigón, induce una mayor velocidad de corrosión de las armaduras en presencia de iones cloruro y/o sulfatos. Este punto debe ser especialmente tenido en cuenta a la hora de diseñar la mezcla con la que se fabricarán las celdas y contenedores del repositorio.

4. CONCLUSIONES

- * La presencia de sulfato, en las concentraciones estudiadas en el presente trabajo, incrementa la velocidad de corrosión de las armaduras respecto de las probetas que no contienen especies agresivas.
- * La presencia de iones cloruro genera velocidades de corrosión superiores a las obtenidas por la presencia de sulfato.
- * La presencia conjunta de iones sulfato y cloruro no mitigó los efectos de los iones cloruro, más aún, el grado de deterioro como consecuencia de la presencia de ambas especies es mayor al obtenido en presencia de cloruro solamente.
- * Los morteros fabricados con cemento resistente al sulfato son más susceptibles al ataque corrosivo producido por los sulfatos y cloruros que los fabricados con cemento Portland normal. Esto es debido al menor contenido en aluminato tricálcico (C_3A) de los cementos resistente al sulfato, lo que conlleva a una mayor concentración de cloruros y sulfatos libres en la solución de poros del hormigón.
- * Existe un compromiso entre la buena resistencia del hormigón al ataque por sulfatos (dado por el uso de cementos resistente al sulfato) y la susceptibilidad a la corrosión de las barras de acero, punto que debe ser especialmente tenido en cuenta a la hora de diseñar la mezcla con la que se fabricarán las celdas y contenedores del repositorio.

5. REFERENCIAS

- [1] Ramallo TR, Pahissa MH, Mansilla G, Checmarew L, Durable concrete for medium radioactive waste in a surface disposal facility, in: Proc. Post Conf. Semin., 1995: pp. 41–65.
- [2] Bentur A, Diamond S, Berke NS, Steel corrosion in concrete : fundamentals and civil engineering practice, E & FN Spon, 1997, p
- [3] Schulz FM, Duffó GS, Farina SB. Procedia Materials Science, 2012; 1: 243–250.
- [4] Norma ASTM C876, Standard Test Method for Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete, Vol. 03.02, Filadelfia (EE.UU.): American Society for Testing and Materials, 2015.
- [5] Shaheen F, Pradhan B. Cem. Concr. Res., 2017; 91: 3–86.
- [6] Dehwah H, Maslehuddin M, Austin S. Mag. Concr. Res., 2002; 54: 355–364.

ESTUDIO DE LA ANISOTROPÍA MECÁNICA EN CHAPAS DE ZINC
Y SU RELACIÓN CON LA TEXTURA CRISTALOGRÁFICAM. Leonard^{1,2*}, E. Nicoletti¹, A. Roatta^{1,2}, M. Stout¹, R. Bolmaro^{1,2}, J. Signorelli^{1,2}

1: División Materiales, Instituto de Física Rosario, IFIR-CONICET-UNR

2: Facultad de Cs. Exactas, Ingeniería y Agrimensura, Universidad Nacional de Rosario

* e-mail: leonard@ifir-conicet.gov.ar

RESUMEN

Las chapas de zinc y sus aleaciones presentan una importante anisotropía mecánica por efecto de su estructura cristalina (HCP) y la textura desarrollada durante la laminación. En este trabajo se realizan ensayos de tracción uniaxial a diferentes direcciones en el plano de una chapa de Zn-Cu-Ti de 0,8 mm de espesor. La variación encontrada en los valores de tensión y deformación, como así también en el coeficiente de anisotropía plástica, se analiza en términos de la evolución de la textura cristalográfica medida en curso de la deformación mediante difracción de rayos X con luz sincrotrón.

Palabras Claves: Chapa de zinc, Anisotropía, Textura, Formabilidad.

STUDY OF ZINC-SHEET MECHANICAL ANISOTROPY AND
ITS RELATIONSHIP TO CRYSTALLOGRAPHIC TEXTURE

ABSTRACT

Zinc alloy sheets exhibit an important mechanical anisotropy due to their crystalline structure (HCP) and the texture developed in the rolling process. In this work, in plane, uniaxial tensile tests of a .8 mm thick ZnCuTi sheet are carried out at different orientations with respect to the rolling direction. Variations found in stress and strain values and in the plastic strain ratios are analyzed in terms of crystallographic texture evolution measured by *in situ* synchrotron X-ray diffraction.

Keywords: Zinc sheet, Anisotropy, Texture, Formability.

1. INTRODUCCIÓN

El zinc (Zn) en forma de chapa encuentra una creciente aplicación en la industria arquitectónica debido a su buen aspecto superficial, elevada resistencia a la corrosión, maleabilidad y soldabilidad. La aleación de zinc con pequeñas cantidades de cobre (Cu) y titanio (Ti) es una de las más utilizadas gracias al incremento de resistencia mecánica y a la fluencia lenta (*creep*) que le imparten estos aleantes [1]. El escaso número de sistemas de deslizamiento disponibles en la estructura hexagonal compacta (HCP) del zinc favorece el desarrollo de una marcada anisotropía en sus propiedades. Las chapas de zinc presentan valores de anisotropía planar por debajo de la unidad (lo que resulta determinante en su formabilidad [2]), así como una variación importante en la tensión de fluencia según la dirección de la sollicitación con respecto a los ejes de la chapa [3-7]. En la aleación Zn-Cu-Ti el Cu se encuentra disuelto en el Zn mientras que el Ti, de muy baja solubilidad, forma la fase intermetálica TiZn_{16} . Durante el proceso de fabricación las partículas de esta fase tienden a alinearse en la dirección de laminado, lo que contribuye a la anisotropía mecánica de la chapa [7,8].

En este trabajo se realiza una caracterización de la respuesta mecánica de una chapa comercial de Zn-Cu-Ti. Su comportamiento anisotrópico se analiza en función de la textura cristalográfica del material y su evolución.

2. MATERIAL Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se analizó una chapa comercial de 0,80 mm de espesor y contenido de Cu y Ti conforme a la norma EN 988. En la Fig. 1a se muestra la microestructura observada en el microscopio óptico, en la que se destaca la distribución alineada de las partículas de TiZn_{16} en la dirección de laminación (RD). La textura cristalográfica se caracterizó a partir de las figuras de polos (0002), $\{10\bar{1}0\}$, $\{10\bar{1}1\}$ y $\{10\bar{1}2\}$ obtenidas por difracción de

rayos X *in situ* con luz sincrotrón en geometría de transmisión (estación Petra III, DESY, Hamburgo) y posterior procesamiento mediante el programa de código abierto MTEX [9]. La textura inicial (Fig. 1b) presenta una orientación preferencial de los planos basales (0002) con sus polos inclinados $\pm 22^\circ$ desde el eje normal de la chapa (ND) hacia la RD. Además, puede notarse una componente basal de menor intensidad alineada con la RD. La componente principal es característica de la laminación de metales HCP con relación c/a mayor a la ideal (1,633) y compatible con mecanismos de deslizamiento basal (0002) $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ y piramidal $\{11\bar{2}2\} \langle 11\bar{2}3 \rangle$ [3,7,10]. La componente en RD sólo se ha registrado en casos en los que la laminación se efectuó sin recristalización (sea estática o dinámicamente) [11]. La presencia del intermetálico TiZn_{16} tiende a impedir la activación de mecanismos de maclado [11,12].

La caracterización mecánica se realizó mediante ensayos de tracción uniaxial efectuados a diferentes inclinaciones respecto de la dirección de laminación. Se tomaron probetas con la geometría y dimensiones indicadas en la norma ISO 6892-1, partiendo de la RD ($\theta=0^\circ$) cada 15° hasta la dirección transversal (TD), ensayando tres réplicas por cada inclinación. Los ensayos se efectuaron mediante un equipo Instron 3382 con una velocidad de desplazamiento del barril de 0,063 mm/s ($\dot{\epsilon}_{\text{ing}} \cong 8,4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$), a temperatura ambiente.

La medición de las deformaciones se realizó mediante la técnica de correlación de imágenes digitales (CID) [13], tomando una fotografía por segundo mediante una cámara Nikon D3300 con lente Micro-Nikkor 85mm f/3.5G. Para el procesamiento de las imágenes se utilizó el programa Ncorr v1.2 [14], adoptando los siguientes parámetros: radio del círculo de análisis (*subset*): 50 píxeles; espaciado entre *subsets*: 5 píxeles; radio del círculo de ajuste de deformaciones: 8 píxeles. Los valores de deformación reportados corresponden al promedio de los valores locales sobre el total de la zona calibrada de la probeta.

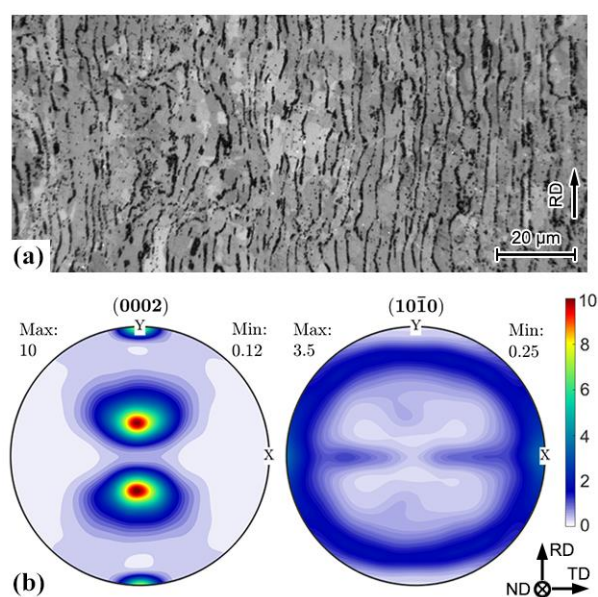


Figura 1. (a) Micrografía óptica. (b) Figuras de polo basal y prismática del material en estado inicial.

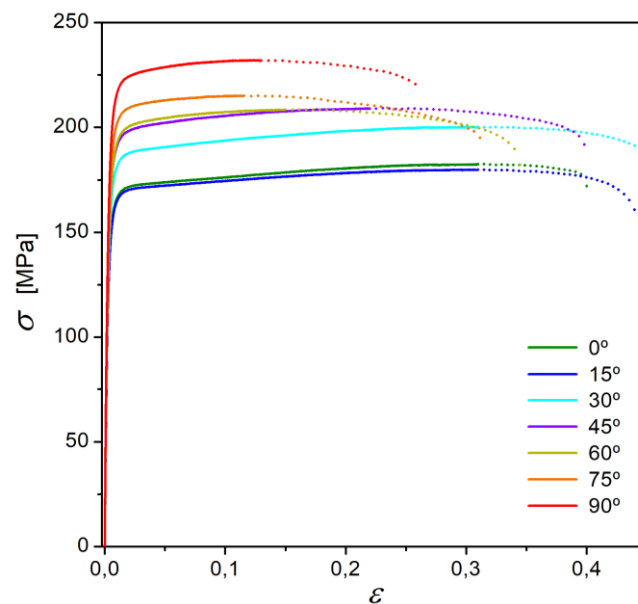


Figura 2. Curvas tensión-deformación verdadera para cada dirección de sollicitación respecto de RD.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Fig. 2 se muestran las curvas de tensión-deformación verdadera (σ - ϵ), calculadas a partir de los valores de carga registrados por la máquina de ensayo y el análisis CID, donde se observa la marcada anisotropía en la respuesta mecánica de la aleación. La tensión necesaria para desarrollar el flujo plástico aumenta si el ensayo se realiza a ángulos crecientes respecto de RD; mientras que la ductilidad (elongación a ruptura) presenta el comportamiento inverso. A partir del máximo de tensión se discontinúa el trazo de las curvas ya que dicho valor se corresponde aproximadamente con el final de la deformación homogénea. La Fig. 3a muestra la curva de fluencia ingenieril (σ_{ing} - ϵ_{ing}) para la probeta ensayada a $\theta=90^\circ$, cualitativamente representativa del resto de

los casos. El máximo de tensión ingenieril (punto I, correspondiente con la carga máxima) ocurre para una deformación relativamente pequeña. En la mayoría de los metales de uso común en ingeniería se encuentra que a partir de la carga máxima la deformación deja de ser homogénea ya que ésta comienza a localizarse en una región reducida de la probeta. Sin embargo, en el campo de deformaciones obtenido mediante CID (Fig. 3b) puede verse que la deformación se mantiene relativamente uniforme en etapas posteriores al punto I, particularmente hasta el máximo de la curva verdadera (punto II). Para cuantificar la heterogeneidad de la deformación, en la Fig. 3c se grafican los valores de ε medidos sobre los píxeles contenidos en una recta trazada sobre la región de análisis para las tres imágenes correspondientes a los instantes I, II y III. En el instante II existe una desviación máxima de la deformación del 6,6% respecto del promedio. Aplicando el mismo análisis a los casos $\theta=0^\circ$ y 45° se obtuvo una desviación del 8,5% y 5%, respectivamente. Estas discrepancias pueden considerarse menores, lo que confirma que si bien la carga se reduce en etapas tempranas del ensayo, la deformación comienza a localizar aproximadamente a partir del valor máximo de tensión verdadera, desarrollando múltiples bandas durante dicho proceso.

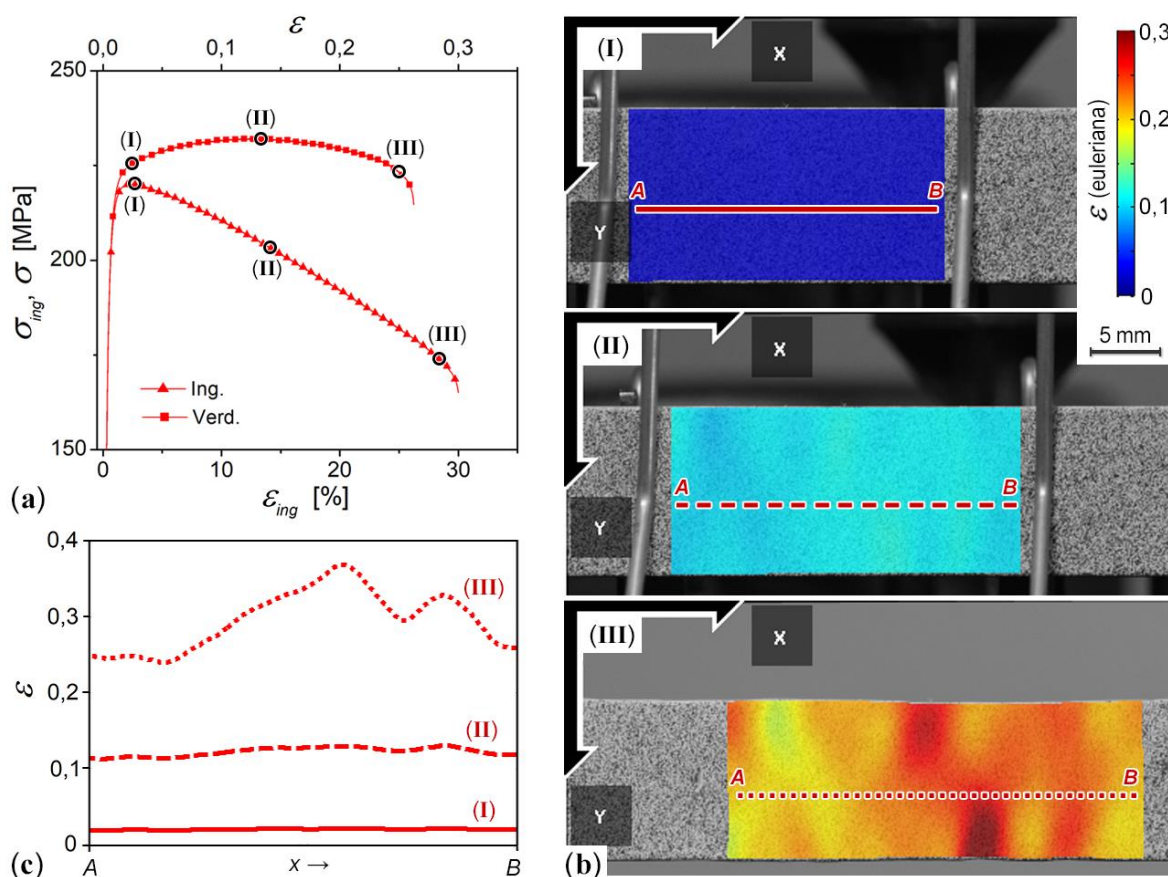


Figura 3. Evolución de la deformación en la muestra TD: (a) Curvas de fluencia ingenieril y verdadera. (b) Campo de deformaciones en las tres etapas indicadas. (c) Deformación verdadera sobre la recta AB en el campo de la probeta.

La anisotropía observada en la Fig. 2 puede analizarse con mayor claridad mediante la Fig. 4, la cual muestra para cada inclinación la tensión verdadera máxima ($\sigma_{máx}$) y el valor de deformación verdadera correspondiente, $\varepsilon(\sigma_{máx})$. Los valores y tendencias encontrados coinciden con lo reportado en trabajos previos sobre aleaciones similares [4-7]. Las barras de error asociadas a los valores promedio mostrados en la Fig. 4 reflejan la dispersión hallada entre los valores medidos para cada réplica. Cabe aclarar que para la Fig. 2 se seleccionó entre las réplicas ensayadas una única curva representativa del comportamiento del material en cada inclinación. Desviaciones similares en la respuesta mecánica del zinc laminado han sido reportadas previamente [3-5]. Milesi *et al.* [8] encontraron una importante sensibilidad de la formabilidad a pequeñas

variaciones en la composición química y los parámetros de proceso. Más allá de la dispersión estadística en el comportamiento mecánico, las tendencias comentadas son claras: la tensión máxima promedio de las muestras TD es aproximadamente un 20% más alta que la de las RD, mientras que la deformación correspondiente se reduce 2,5 veces. Una excepción a esta tendencia la exhibe la probeta solicitada a $\theta=15^\circ$, cuyo nivel de tensión cae levemente por debajo del de la RD; Fundenberger *et al.* [4] reportaron un comportamiento similar de la tensión de fluencia para dicho ángulo.

Considerando la textura inicial (Fig. 1b), el incremento de la tensión a medida que la dirección de sollicitación se alinea con TD se explica por la menor fracción de cristales favorablemente orientados para activar el deslizamiento basal y una mayor actividad del piramidal [3,7]. Esta afirmación es sustentada por el uso de modelos de plasticidad cristalina [15], donde la actividad plástica de sistemas no basales (asumiendo relaciones de tensiones críticas resueltas $\tau_{prism}/\tau_{basal}=12,5$ y $\tau_{piram}/\tau_{basal}=9,5$) alcanza al inicio de la deformación el 22%, 32% y 45% para los ensayos $\theta=0^\circ$, 45° y 90° , respectivamente; y disminuye levemente para $\sigma_{m\acute{a}x}$ (21%, 31% y 44%). Asimismo, resultados de la simulación indican que el endurecimiento geométrico deja de contribuir para $\theta=90^\circ$, lo que es compatible con el menor grado de endurecimiento observado en la curva.

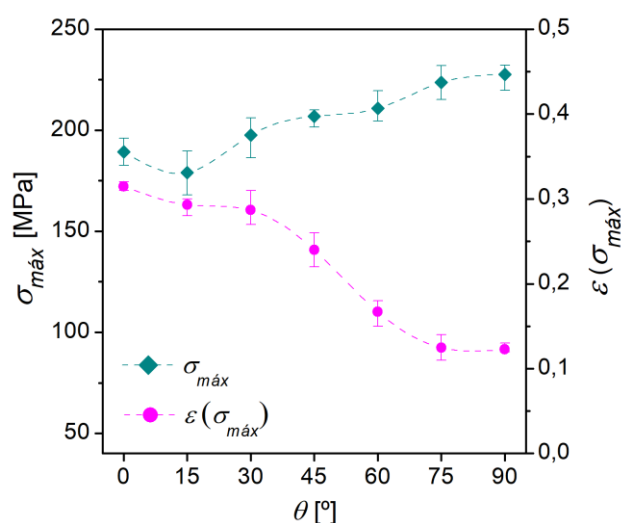


Figura 4. Valores de tensión verdadera máxima y deformación verdadera correspondiente.

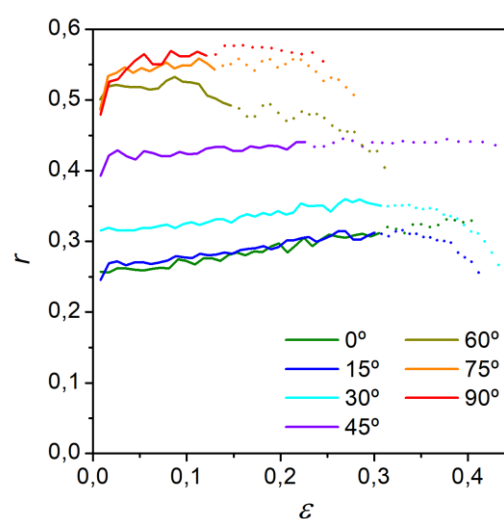


Figura 5. Evolución del coeficiente de anisotropía plástica con la deformación verdadera.

La anisotropía en deformación se estudió mediante el coeficiente de anisotropía plástica o coeficiente de Lankford, definido como la relación entre los incrementos instantáneos de la deformación verdadera en el ancho y en el espesor de la muestra, $r = \dot{\varepsilon}_w / \dot{\varepsilon}_t$ [2]. La evolución de r con la deformación para cada θ se muestra en la Fig. 5. Allí puede apreciarse que el coeficiente es menor que uno en todos los casos, lo que implica una reducida embutibilidad. Nuevamente, a mayor actividad de sistemas no basales para ángulos de sollicitación crecientes, se tiene una mayor resistencia al adelgazamiento y por lo tanto un aumento del coeficiente r . Se observa asimismo un incremento leve de r con la deformación, consistente con la evolución de la textura. En la Fig. 6 se muestran las figuras de polo basales de las muestras ensayadas a $\theta=0^\circ$, 45° y 90° , a deformaciones de 0,10 y 0,25. Para el caso $\theta=0^\circ$ la distribución de polos basales no cambia apreciablemente respecto del estado inicial, registrándose un leve incremento en las intensidades. Para $\theta=45^\circ$ se observa una separación de dos componentes menores, asociadas a la desalineación del eje de carga con los ejes principales de anisotropía. Por último, en la muestra a $\theta=90^\circ$ se produce una disminución de las intensidades de las componentes iniciales y el desarrollo de un fibrado en el plano RD-ND, con una incipiente concentración de orientaciones basales paralelas a ND. Si bien la textura evoluciona con la deformación, los polos basales se distribuyen fundamentalmente en el plano RD-ND, hecho que modifica escasamente la forma en que los cristales acomodan la deformación impuesta. Simulaciones de plasticidad cristalina dan cuenta de que el bajo valor de r de esta aleación se origina por la alta actividad de los modos basales, la cual es modificada sólo ligeramente por

el cambio de textura debido a una tracción simple [15]. Finalmente, la caída de los valores de r en las últimas etapas del ensayo se debe al efecto de la estricción, caracterizada por una reducción abrupta del espesor.

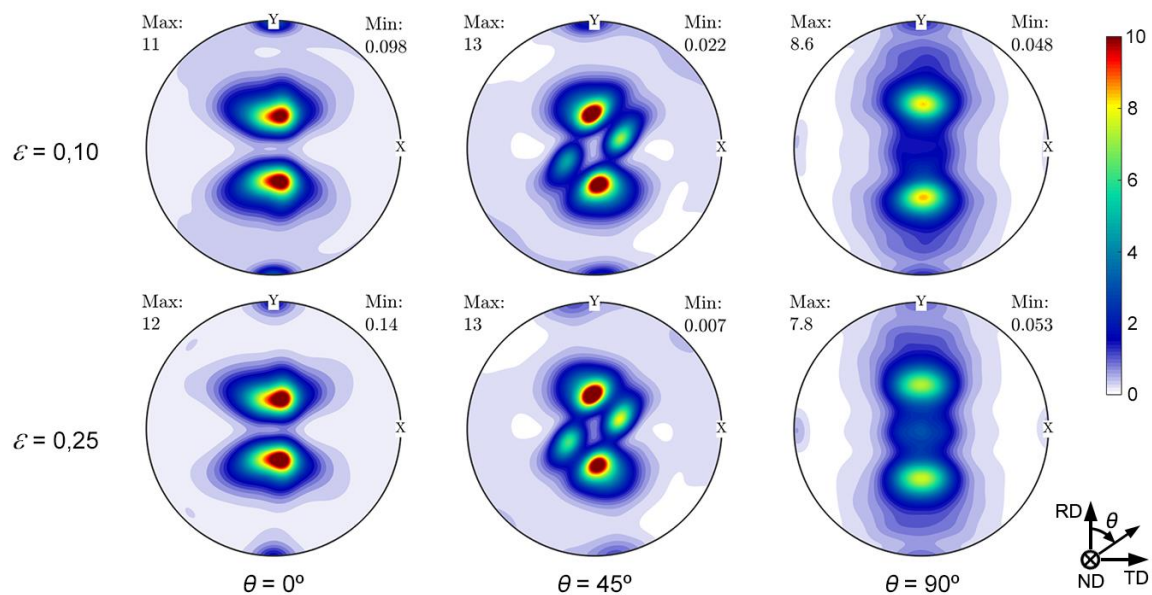


Figura 6. Figuras de polos basales (0002) de las muestras ensayadas a $\theta=0^\circ$, 45° y 90° en dos niveles de deformación.

4. CONCLUSIONES

Se analizó la anisotropía mecánica en tracción de una chapa comercial de Zn-Cu-Ti, confirmando los resultados reportados en la literatura. El mayor nivel de tensión observado al variar la dirección de sollicitación desde RD a TD se debe a la fuerte preferencialidad en la distribución de polos basales en el plano RD-ND originada en el proceso de laminación, conjuntamente con la mayor dificultad relativa de activar sistemas basales a medida que la dirección de carga se alinea con la TD. La diferencia entre los valores del coeficiente de anisotropía para las distintas direcciones de ensayo también tiene relación directa con la textura inicial y con la repartición de la deformación en términos de sistemas de deslizamiento activos.

5. REFERENCIAS

- [1]. Davis JR. Alloying: Understanding the Basics, 1a Ed. Ohio (EE.UU.): ASM International, 2001, p. 520-527.
- [2]. Banabic D. Sheet Metal Forming Processes, 1a Ed. Berlin (Alemania): Springer-Verlag, 2010, p. 30-35.
- [3]. Bramley AN, Mellor PB. Int. J. Mech. Sci. 1968; 10: 211-219.
- [4]. Fundenberger JJ, Philippe MJ, Wagner F, Esling C. Acta Mater. 1997; 45 (10): 4041-4055.
- [5]. Jansen Y, Logé RE, Milesi M, Massoni E. J. Mater. Process. Technol. 2013; 213: 851-855.
- [6]. Milesi M, Logé RE, Jansen Y. J. Mater. Process. Technol. 2014; 214: 2869-2876.
- [7]. Schlosser F, Schwindt C, Fuster V, Tommasi A, Signorelli JW. Metall. and Mat. Trans. A 2017; 48 (6): 2858-2867.
- [8]. Milesi M, Logé RE, Pino Muñoz D, Jansen Y, Bouchard P-O. J. Mater. Process. Technol. 2017; 245: 134-148.
- [9]. Bachmann F, Hielscher R, Schaeben H. Solid State Phenom. 2010; 160: 63-68.
- [10]. Wang YN, Huang JC, Materials Chemistry and Physics 2003; 81:11-26.
- [11]. Philippe MJ, Wagner F, Mellab F, Esling C, Wegria J. Acta Metall. Mater. 1994; 42 (1): 239-250.
- [12]. Faur M, Cosmeleată G. U.P.B. Sci. Bull. A, 2006; 68 (1): 67-74.
- [13]. Sutton M, Orteu J, Schreier H. Image Correlation for Shape, Motion & Deform. 1a Ed. NY (EE.UU): Springer, 2009.
- [14]. Blaber J, Adair B, Antoniou A. Experimental Mechanics. 2015; 55 (6): 1105-1122.
- [15]. Schwindt C, Schlosser F, Bertinetti MA, Stout M, Signorelli JW, Int. J. Plast. 2015; 73: 62-99.

TITULO DEL MANUSCRITO

NombreA ApellidoA¹, NombreB ApellidoB^{1*}, NombreC ApellidoC²

1: Dirección de Afiliación 1 (*colocar dirección completa*)

2: Dirección de Afiliación 2 (*colocar dirección completa*)

* e-mail: nombre@correo.com (*colocar la dirección email del autor de correspondencia*)

RESUMEN

El presente documento establece las instrucciones detalladas para la preparación del manuscrito para arbitraje en la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (RLMM). El Resumen no debe ser mayor a 300 palabras.

Palabras Claves: Instrucciones para autor, Formato, Plantilla MS-Word, Estilos.

TITLE OF THE MANUSCRIPT

ABSTRACT

The present document presents the detailed instructions for the edition of the manuscripts submitted to the Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (RLMM). The abstract should be no longer than 300 words.

Keywords: Guide for Authors, Format, MS-Word Template, Styles.

1.- INTRODUCCIÓN

Los trabajos remitidos a la RLMM son manejados bajo estricta confidencialidad durante su revisión, y deben ser trabajos de investigación "originales" que no hayan sido publicados previamente y que no se encuentren en un proceso de revisión por alguna otra revista. Si el trabajo es aceptado, éste no debe ser publicado en otra revista en la misma forma, ni en cualquier otro idioma diferente al usado en la preparación del artículo, sin la expresa autorización de la RLMM.

Desde el año 2006, el Comité Editorial de la RLMM asume el reto de lograr reducir los tiempos asociados al proceso de revisión de los trabajos remitidos, planteándose como objetivo inicial que la fase de arbitraje no supere un lapso de seis (6) meses para notificar a los autores de la aceptación o no de sus artículos remitidos.

El proceso de arbitraje es realizado por al menos por dos (2) especialistas en el área de pertinencia del trabajo remitido (aunque usualmente se remite a 3 árbitros), quienes evaluarán el trabajo sobre la base de originalidad y mérito. Los árbitros pueden ser nacionales o internacionales, y no estarán adscritos a la o las instituciones a las que se encuentran afiliados los autores del trabajo.

Si se establece que se requiere una revisión del manuscrito remitido, se le brindará a los autores un lapso máximo de dos (2) meses a partir de la fecha en la cual reciban los comentarios de los árbitros o evaluadores, para realizar la revisión del manuscrito y concretar su re-envío online, a través del portal www.rlmm.org, a la RLMM para su consideración final. Un manuscrito revisado pero remitido por los autores luego de los tres (3) meses establecidos, podrá ser considerado como un nuevo artículo.

Asimismo, es importante para el Comité Editorial de la RLMM reducir el tiempo dedicado a las actividades de edición (formato) del manuscrito. Por esta razón se recomienda a los autores hacer uso de las instrucciones de formato indicadas en el presente documento, a fin de poder difundir en versión electrónica el artículo en su versión final (revisada).

Completado este proceso, los autores recibirán un correo de aceptación, por parte del respectivo Editor de Área, donde se indicará, de ser factible, el volumen en el cual será publicado su trabajo, realizándose primeramente una publicación "on-line" del trabajo antes de su aparición en la versión impresa de la revista.

Es importante notar que la RLMM **cobra un cargo correspondiente a 10 US\$ por página editada de cada artículo regular a ser publicado**. El monto recaudado será utilizado para mantener al día el pago de nuestro servidor, nuestros costos de publicación digital y para financiar parcialmente la publicación de la RLMM en la base de datos ScieLo (indispensable para mantener nuestra categoría de Revista tipo A en COLCIENCIAS).

El pago en US\$ se puede realizar a través de nuestra cuenta de PayPal cuyos datos se encuentran en nuestra página web:

<http://www.rlmm.org/ojs/index.php/rlmm/about/payment>

Exclusivamente para el caso de autores Venezolanos, el cobro se realizará en moneda local (Bs.) a la tasa de cambio oficial, mediante depósito en cuenta correspondiente (favor solicitar detalles al momento del pago).

El pago es obligatorio para poder proceder a la publicación de los artículos y se solicitará una vez que el artículo sea aceptado. Consideramos que este nuevo cargo por páginas se hace indispensable para que la RLMM pueda seguir siendo publicada en el futuro con la misma celeridad y calidad que la ha caracterizado en estos últimos años.

2.- PARTE EXPERIMENTAL

Márgenes de 2,00 cm por cada lado, excepto el superior que debe ser de 2,50 cm, en papel tamaño carta.

Usar letra Times New Roman y escribir todo el texto a espacio simple. Los artículos pueden ser escritos en español, portugués o inglés.

La primera página del manuscrito debe contener: título del trabajo, autores, afiliación y dirección, correo electrónico del autor "a quien corresponda", resumen y palabras claves, tal y como se ejemplifica en el inicio de este documento.

El título del artículo debe ser escrito en el idioma utilizado para el texto general del mismo, usando el siguiente formato: mayúsculas, tamaño 12 y centrado.

Debajo y centrado deben aparecer nombre y apellido de los autores. De ser necesario, indicar con superíndices numéricos arábigos si existe más de una afiliación. La afiliación de todos los autores debe incluir el nombre de la institución de cada autor y su dirección completa, y obviando cualquier correo electrónico.

Debajo de la afiliación, colocar el correo electrónico del autor de correspondencia (corresponding author). Identificar con un asterisco en la línea de autores el nombre del autor o autores a quienes pertenecen los correos electrónicos (máximo dos autores).

El resumen del trabajo no debe ser mayor de 300 palabras escrito en dos de los idiomas mencionados, correspondiendo el primer resumen al idioma usado para el manuscrito (ej. español e inglés o portugués e inglés). Una lista de 3-4 palabras claves debe aparecer a continuación de cada resumen en los idiomas seleccionados.

Antes del texto de resumen, debe colocarse la palabra "Resumen" o "Abstract" en el formato mostrado, según sea el caso. En la siguiente línea iniciar el texto del resumen con un párrafo justificado. Luego del texto del resumen, colocar las palabras claves, en *itálicas* tal y como se muestra en esta plantilla.

2.1.- Texto principal

Todo el texto debe ser escrito en tamaño 11, párrafos justificados y sin sangría, con un espaciado entre párrafo de 4 pts, a excepción de los espaciados entre párrafos y títulos o subtítulos que se indican en la siguiente sección.

Toda abreviatura, acrónimo y símbolo debe ser definido en el texto en el momento que es presentado por primera vez.

2.1.1.- Títulos

Todos los títulos de las secciones principales (títulos de 1 nivel) serán numerados con números arábigos, a saber: 1. Introducción, 2. Parte Experimental, 3. Resultados y Discusión, 4. Conclusiones, 5. Agradecimientos y 6. Referencias. Deben estar en negritas, mayúsculas, tamaño 11, alineados a la izquierda.

Títulos de 2 niveles (Ej. 3.1 Materiales, 3.2 Ensayos, etc.) deben estar en negritas, minúsculas con la primera letra en mayúscula, alineados a la izquierda, con el color indicado.

Subtítulo de Tercer Nivel (Ej. 3.2.1 Análisis Térmico, 3.2.2 Análisis Morfológico, etc.), deben estar en itálicas sin negrita, minúsculas con la primera letra en mayúscula, justificados.

3.- RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1.- Figuras y Tablas

Los autores deben ubicar las Figuras y Tablas inmediatamente después de ser citadas en el texto, tal y como desean que aparezcan en la versión final del artículo y centradas. Se recomienda que las figuras y tablas ocupen un ancho máximo de 8,00cm, ya que será ubicadas en un formato de 2 columnas al momento de la diagramación final del artículo aceptado para su publicación.

Las figuras deben presentar sus respectivos títulos en tamaño 10 y numerados con números arábigos de acuerdo a orden de aparición, ubicado en la parte inferior para las figuras (ver Figura 1). Similarmente en el caso de las tablas, pero colocando el título en la parte superior de ésta. El tamaño de letra de los rótulos, leyendas, escala y títulos de ejes de las figuras, deben estar entre 10-11 pts una vez definido el tamaño definitivo.

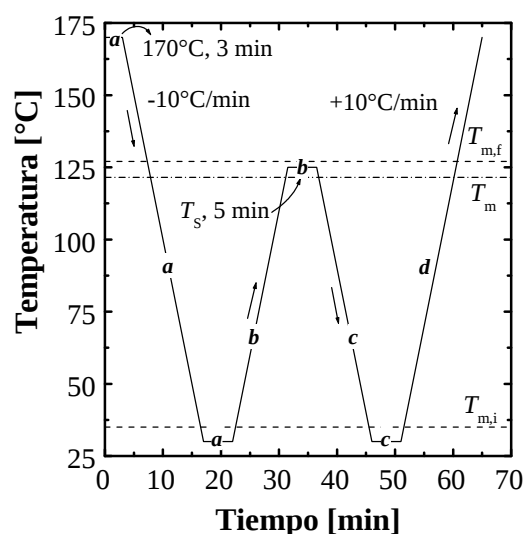


Figura 1. Tratamiento térmico de autonucleación aplicado en un equipo DSC a un PELBD.

En las tablas (ver Tabla 1), el encabezado de las columnas debe ir en itálica y en tamaño 10, el texto restante de la tabla en igual tamaño y sin itálica (incluyendo título de la tabla), y las notas al pie de tabla en tamaño 9. Igualmente numeradas por orden de aparición.

Tabla 1. Características de las resinas de PET empleados en el trabajo.

Propiedades	PET-1	PET-2	PET-3
Tipo	Copol.	Copol.	Homopol.
Contenido de ácido isoftálico [% mol] ^a	2,32	2,28	-
Contenido de dietilenglicol [% mol] ^a	2,57	2,52	1,85

a: Determinación realizada por Resonancia Magnética Nuclear de protones (RMN-H1) en solución.

No se deben usar líneas verticales para definir columnas. Sólo se permite el uso de líneas horizontales, trazándose al menos 3 líneas con el ancho de la tabla que delimite el alto de la misma y que separe el encabezamiento de las columnas del resto del texto de la tabla (ver Tabla 1).

Se prefiere el uso del sistema de unidades SI. Si el texto es escrito en español o portugués, usar como separador decimal la “coma” y no el “punto”.

Cuidar la resolución de las figuras u objetos para garantizar su calidad al visualizar en pantalla e imprimir. Para las fotos se recomienda una resolución igual o superior a 300 dpi, y que las mismas sean insertadas a partir de archivos de imágenes con los siguientes formatos JPG, GIF o TIF (*evitar el formato BMP*).

En las figuras se debe cuidar el grosor de los ejes y trazados de curvas (superior a 0,5 pto), así como tamaño de los símbolos (igual o superior a 7 pto). Se debe evitar la presentación de figuras obtenidas por digitalización vía escáner, ya que puede traer problemas de calidad.

Colocar las figuras, fotos u otros objetos desvinculados de los programas que le dieron origen, lo cual permite un archivo con un menor tamaño y minimizar los riesgos de alguna modificación involuntaria de su contenido.

En la elaboración de figuras o ilustraciones es recomendable **no editar** usando las opciones de dibujo que ofrece el MS-Word. Si se hace, se sugiere al final agrupar todos los elementos que forman la figura y hacer un “copiado y pegado especial” como imagen en el mismo programa y colocar en “línea con el texto” lo cual evita que la figura flote y se desplace del lugar deseado en el texto (para esto último, hacer clic en la figura y seleccionar en el menú Formato, la opción “Imagen...” e ingresar a la ficha “Diseño”). De no seguirse las recomendaciones anteriores, no hay garantía de conservar la edición realizada a la figura, durante los ajustes finales de formato que requiera realizar el equipo de trabajo de la revista.

En caso de que las figuras contengan elementos a color, sólo se garantizan los mismos en la visualización digital del artículo, más no en la reproducción del número impreso cuando salga en circulación, por lo que se recomienda usar colores que sean emulados en una escala de grises que permita su distinción al imprimir en calidad láser en blanco y negro.

3.2.- Ecuaciones y estructuras químicas

Las estructuras químicas deben ser editadas con el uso de algún programa adecuado de dibujo para tales fines.

3.2.1.- Ecuaciones

Van centradas en la columna, identificadas con un número entre paréntesis numerando de forma correlativa desde 1 a medida que aparecen en el texto:

$$F = m \cdot a \quad (1)$$

Se debe definir con claridad el nombre de cada una de las variables que constituyen la ecuación y se prefiere el uso de exponentes fraccionarios para evitar el símbolo de raíz. Cuidar que el tamaño de las letras y símbolo no sea superior a 11 pto.

4.- CONCLUSIONES

Ingresar las conclusiones del trabajo en formato de párrafos. Evitar conclusiones largas y el uso de viñetas.

5.- AGRADECIMIENTOS

Colocar agradecimiento de ser necesario. Esta sección es opcional.

6.- REFERENCIAS

Cuando la cita implique la conveniencia de mencionar el nombre del autor o autores, indicar con un número arábigo entre corchete en línea con el texto antecedido por el apellido o apellido según los casos siguientes:

Un autor (Ej. Pérez [1] evaluó los...)

Dos autores (Ej. Liu y Gómez [2] evaluaron los...)

Más de dos autores: Indicar sólo el apellido del primer autor seguido de término latín “et al.” en itálica (Ej. Pérez et al. [3] evaluaron los...).

Cuando la cita corresponde a un concepto general, fundamento, planteamiento, etc., que no requiere la mención al autor o autores, la cita se hace usando sólo el número entre corchete al final de la idea (típicamente al final de una oración o párrafo).

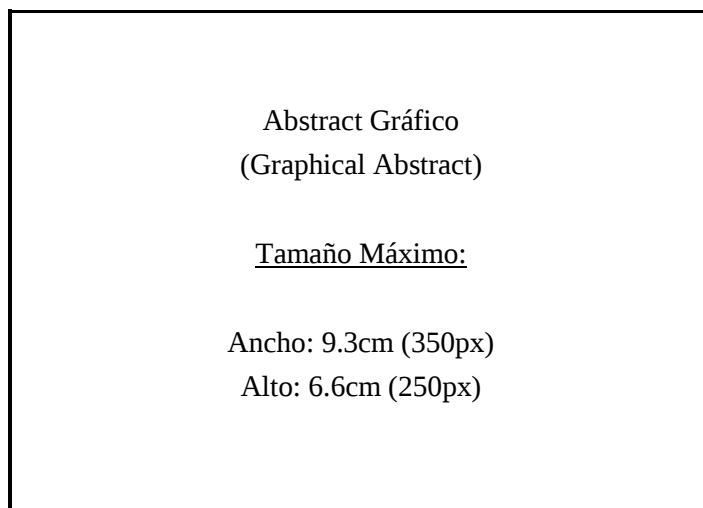
En el caso de una figura tomada sin modificación alguna de un trabajo ya publicado, no es suficiente con citar una referencia, ya que se puede estar violando “Derechos de Autor” (este es particularmente importante en caso de que la fuente bibliográfica sea un artículo científico). Es necesario que el título de la figura haga mención al “permiso de reproducción” otorgado por la editorial responsable de la publicación de donde se ha tomado la cita, permiso el cual debió ser oportunamente gestionado por los autores del manuscrito a ser remitido a la RLMM.

Seguir el formato indicado a continuación de acuerdo al tipo de referencia a:

- [1]. Fillon B, Wittman JC, Lotz B, Thierry A. J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. 1993; 31 (10): 1383-1393.
- [2]. Brydson JA. *Plastics Materials*, 7ma Ed. Oxford (Inglaterra): Butterworth Heinemann Ltd., 1999, p. 151-159 (o Cap. 1, según convenga).
- [3]. Yoshimura M, Suda H, “Hydrothermal Processing of Hydroxyapatite: Past, Present, and Future”. En: Brown PW, Constantz B (eds.), *Hydroxyapatite and Related Compounds*. Boca Raton (EE.UU.): CRC Press Inc., 1994, p. 45-72.
- [4]. Zhang M, Huang J, Lynch DT, Wanke S, “Calibration of Fractionated Differential Scanning Calorimetry Through Temperature Rising Elution Fraction”. En: *Proceedings del 56th Annual SPE Technical Conference (ANTEC) 1998*. Georgia (EE.UU.): Society of Plastics Engineers, 1998, p. 2000-2003.
- [5]. Santana OO. *Estudio de las Fractura de Mezclas de Policarbonato con Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno*, Tesis Ph.D. Barcelona (España): Universitat Politècnica de Catalunya, 1997.
- [6]. Norma ASTM D 790-02, *Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials*, Vol. 8.01, Filadelfia (EE.UU.): American Society for Testing and Materials, 2003.
- [7]. Takahashi M, Adachi K, Menchavez RL, Fuji M, J, *Mat. Sci.* 2006 [On-Line]; 41 (7): 1965 – 1972 [citado 10-May-2006]. ISSN (on-line): 1573-4803
- [8]. Othmer K. *Encyclopedia of Chemical Technology* [en línea]. 3rd ed. New York: John Wiley, 1984 [citado 3-ene-1990]. Disponible a través de: DIALOG Information Services, Palo Alto (California, USA).

Resumen Gráfico (Graphical Abstract)

Para la versión online de la RLMM, se les pide a los autores que incorporen un Resumen Gráfico (Graphical Abstract) de su trabajo. Este resumen gráfico debe ser: una figura original (no utilizada en su totalidad en la escritura del manuscrito), a color, cuyo tamaño horizontal esté entre 300 a 350px (7.9 a 9.3cm), y con un tamaño vertical entre 200 a 250px (5.3 a 6.6cm). Se les invita a los autores a visitar los últimos números de la RLMM, donde podrán observar diferentes tipos y modelos de resúmenes gráficos.



ENVÍO DEL MANUSCRITO

Para la versión sometida a arbitraje, el Autor de Correspondencia DEBERÁ remitir vía la página web: www.rlmm.org (previo registro como usuario) su manuscrito en formato .PDF (siguiendo las instrucciones según esta plantilla). Adicionalmente es OBLIGATORIO que el Autor ingrese todos los autores del manuscrito (llenando todos los campos requeridos por el sistema por cada autor adicional), y que de igual forma anexe la lista de sugerencias de posibles árbitros para su trabajo como "Archivo Adicional" utilizando la planilla titulada "RLMM-PostulacionArbitros.doc", que puede ser descargada de la página web de la revista.

Mientras el proceso de Arbitraje esté en curso, todas las versiones corregidas del manuscrito deberán ser enviadas en formato .PDF; si el manuscrito es aceptado para su publicación en la RLMM, el Editor o el Editor de Sección de turno se comunicará con el Autor de Correspondencia para pedirle la versión final aceptada del manuscrito en formato .DOC (la cual será utilizada para el proceso de diagramación final) y cualquier otro archivo adicional, tal como la planilla de "Transferencia de Copyright".

Con respecto al tamaño de los archivos subidos, los Autores deberán trabajar con manuscritos cuyo tamaño no exceda los 6 MB.

DERECHOS DE AUTOR Y PERMISOS DE REPRODUCCIÓN

El autor que representa el trabajo remitido (autor de correspondencia) debe remitir al Comité Editorial una comunicación de conformidad debidamente firmada, en donde hace transferencia a la RLMM de los "Derechos de Autor" (Copyright) del trabajo remitido una vez que éste es aceptado por la RLMM. Para ello, debe descargar, del sitio WEB de la RLMM la planilla de "Transferencia de Derechos de Autor" y subirla como "Archivo Adicional" en el sistema online en formato PDF o formato de imagen (JPG o TIFF).

La reproducción de cualquier material publicado por la RLMM se puede realizar, siempre y cuando se haya solicitado el permiso correspondiente a la revista.

INFORMACIÓN SOBRE LA REVISTA

1. TEMÁTICA Y ALCANCE

La Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, **RLMM** (LatinAmerican Journal of Metallurgy and Materials), es una publicación científica, dedicada al campo de la Ciencia e Ingeniería de Materiales. La **RLMM** fue creada en el año 1981 ante la necesidad de mantener informados a los investigadores, profesionales y estudiantes de los avances científicos básicos y tecnológicos alcanzados en Iberoamérica en Ciencia e Ingeniería de Materiales. Su principal interés es la publicación de trabajos arbitrados originales de investigación y desarrollo en ciencia e ingeniería de los materiales (metales, polímeros, cerámicas, biomateriales, nuevos materiales y procesos y materiales compuestos).

- a. **Artículos Regulares:** Son contribuciones libres por parte de autores que desean divulgar los resultados de sus investigaciones y desarrollos en la **RLMM**. Estos artículos son arbitrados por pares (ver Proceso de Revisión por Pares).
- b. **Artículos invitados:** Son artículos que escriben reconocidos expertos iberoamericanos por invitación especial del Comité Editorial de la **RLMM**. Estos artículos también son arbitrados por pares (ver Proceso de Revisión por Pares).
- c. Artículos publicados en números especiales de la **RLMM** denominados **SUPLEMENTOS** y que son dedicados a publicar proceedings de congresos específicos. Estos artículos son arbitrados por comisiones "ad hoc" nombradas por los organizadores de dichos eventos.

2. PROCESO DE REVISIÓN POR PARES

Los trabajos remitidos a la **RLMM** son manejados bajo estricta confidencialidad durante su revisión, y deben ser trabajos de investigación "originales" que no hayan sido publicados previamente y que no se encuentren en un proceso de revisión por alguna otra revista. Los trabajos son enviados a un mínimo de tres árbitros cuyas instituciones de adscripción sean diferentes a las de todos los autores del artículo.

En el momento de enviar su artículo, el autor de correspondencia también deberá enviar una planilla (cuyo formato se encuentra en las normas para autores) con una lista de sugerencias de posibles árbitros para su trabajo.

Si el trabajo es aceptado, éste no debe ser publicado en otra revista en la misma forma, ni en cualquier otro idioma diferente al usado en la preparación del artículo, sin la expresa autorización de la **RLMM**.

El Comité Editorial de la **RLMM** hace lo posible para que la fase de arbitraje no supere (salvo en casos excepcionales) un lapso de seis (6) meses para notificar a los autores de la aceptación o no de sus artículos remitidos.

Si se establece que se requiere una revisión del manuscrito remitido, se le brindará a los autores un lapso de tres (3) meses a partir de la fecha en la cual reciban los comentarios de los árbitros, para realizar la revisión del manuscrito y concretar su re-envío a la **RLMM** para su consideración final. Un manuscrito revisado pero remitido por los autores luego de los tres (3) meses establecidos, será considerado como un nuevo artículo.

Asimismo, es importante para el Comité Editorial de la **RLMM** reducir el tiempo dedicado a las actividades de edición (formato) del manuscrito. Por esta razón es necesario que los autores hagan uso de las instrucciones de formato indicadas en la siguiente sub-sección, a fin de poder difundir en versión electrónica el artículo en su versión final (revisada) en un plazo de tres (3) meses, a partir de la fecha de envío a los autores de las observaciones realizadas por los árbitros y por el propio Comité Editorial.

Completado este proceso, los autores recibirán la carta/e-mail de aceptación definitiva donde se podrá indicar el volumen en el cual será publicado su trabajo, realizándose primeramente una publicación "on-line" del trabajo antes de su aparición en la versión impresa de la revista.

3. INDEXACIÓN

La **RLMM** se encuentra indexada en las siguientes bases de datos e índices bibliográficos:

- Scopus (Elsevier)
- CSA Engineering Research Database: Incluida en los siguientes índices:
 - CSA / ASCE Civil Engineering Abstracts
 - Earthquake Engineering Abstracts
 - Mechanical & Transportation Engineering Abstracts
- CSA High Technology Research Database with Aerospace: Incluida en los siguiente índices:
 - Aerospace & High Technology Database
 - Computer and Information Systems Abstracts
 - Electronics and Communications Abstracts
 - Solid State and Superconductivity Abstracts
- CSA Materials Research Database with METADEX: Incluida en los siguiente índices:
 - Aluminium Industries Abstracts
 - Ceramic Abstracts / World Ceramic Abstracts
 - Copper Data Center Database
 - Corrosion Abstracts
 - Engineered Materials Abstracts: Indexada en los siguientes sub-índices
 - Advanced Polymer Abstracts
 - Composite Industry Abstracts
 - Engineered Materials Abstracts, Ceramics
 - Materials Business File
 - Metals Abstracts/METADEX
- Catálogo LATINDEX: Sistema Regional de Información en Línea para Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal
- PERIÓDICA: Índice de Revistas Latinoamericanas en Ciencias

- REVENCYT: Índice y Biblioteca Electrónica de Revistas Venezolanas de Ciencia y Tecnología.
- SciELO Venezuela: Scientific Electronic Library Online - Venezuela. *Ingresada a la Colección ScieLo Venezuela certificada el 30 de junio de 2008. Acceso disponible a través de las web: "SciELO Venezuela", para ver las versiones completas de los artículos publicados en los números 1 y 2 de los volúmenes 22 al 29 y el número 2 del volumen 21, en formato HTML.*

De interés para investigadores venezolanos:

Desde el año 2007, la **RLMM** es clasificada por el **Observatorio Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (ONCTI)** como una **Publicación Tipo "A"** al estar indexada en el *Catálogo Latindex*, en SciELO- Revistas Certificadas y por obtener un puntaje de 78,3 en la *Evaluación de Mérito* del año 2007 realizada por el *FONACIT*, puntaje que supera apreciablemente el mínimo de 55,0 puntos exigidos.

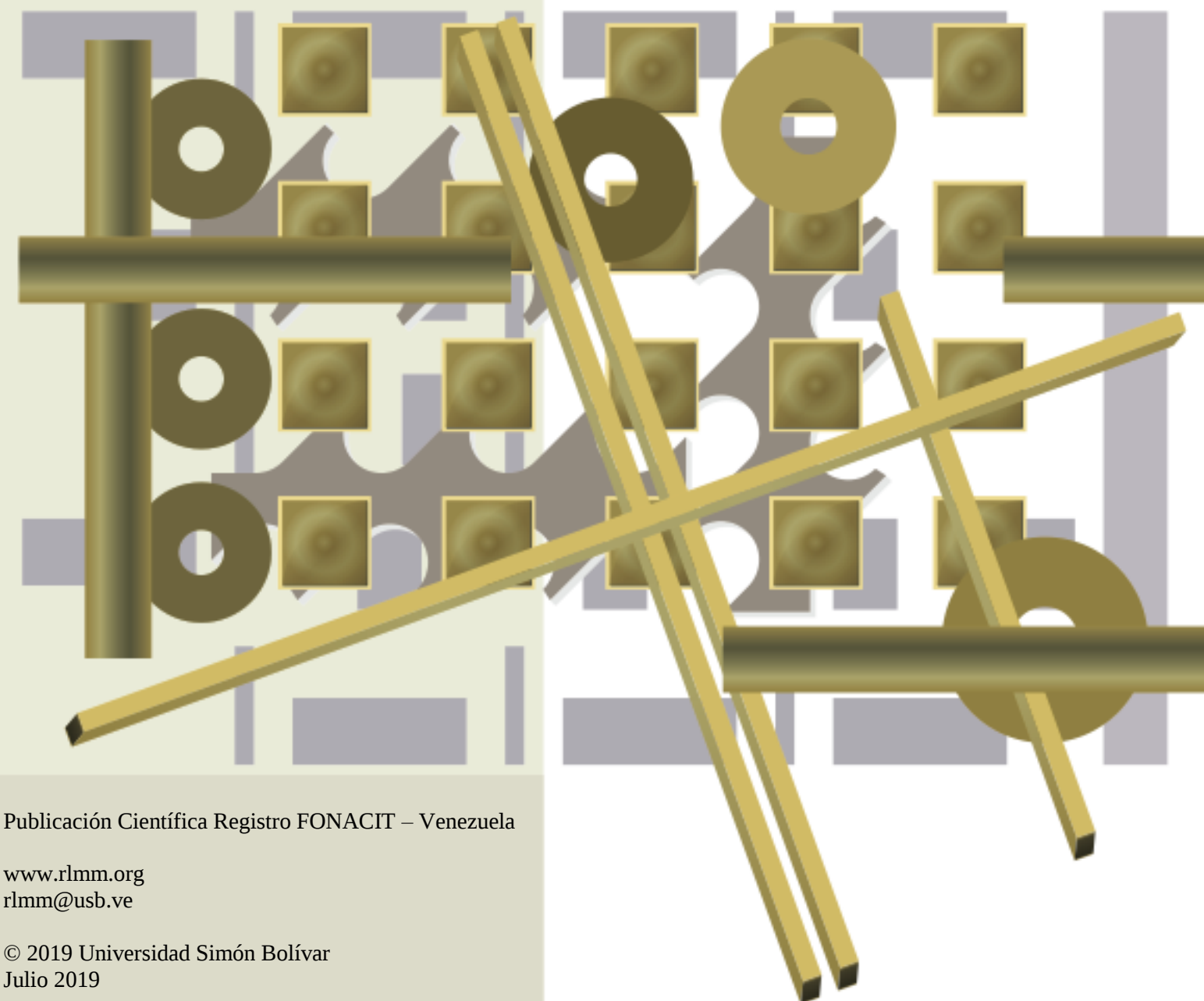


Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales

Rev. LatinAm. Metal. Mater

Universidad Simón Bolívar
Caracas, Venezuela

Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales - Vol. S8 No. 2 (p. 1-79)



Dirección (address): Dpto. de Ciencia de los Materiales. Universidad Simón Bolívar (USB). Edif. MEM, 2do Piso, Of. 207C. Sartenejas, Baruta - Miranda, Aptdo 89000. Caracas 1080-A. Venezuela.
Teléfonos (Phone numbers): Directo: 0058-212-9063387 y 3389, ext. 104; 0058-212-9063930 / 3931 Fax: 0058-212-9063388

Publicación Científica Registro FONACIT – Venezuela

www.rlmm.org
rlmm@usb.ve

© 2019 Universidad Simón Bolívar
Julio 2019

COMITÉ EDITORIAL | EDITORIAL BOARD

Editor en Jefe | Chief Editor

Dr. Alejandro J. Müller S.
Dpto. de Ciencia de los Materiales
Universidad Simón Bolívar
Caracas, Venezuela

Editores de Área | Area Editors

Caracterización de Materiales *Dr. Emilio Rayon Encinas*
(Materials Characterization) Universitat Politècnica de Valencia, España

Cerámicas *Dr. Mario Alberto Macías*
(Ceramics) Departamento de Química - Facultad de Ciencias – Universidad de los Andes, Colombia.
Dr. Norberto Labrador
Dpto. de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela.

Metales *Dr. José Gregorio La Barbera*
(Metals) Escuela de Metalurgia, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.

Nuevos Materiales y Procesos *Dr. Pedro Delvasto*
(New Materials and Processes) Dpto. de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela

Polímeros y Biomateriales *Dr. Sebastián Muñoz-Guerra*
(Polymers and Biomaterials) Dpto. de Ingeniería Química, Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona, España
Dr. Rose Mary Michell
Dpto. de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela.
Dr. Arnaldo Lorenzo
The Dow Chemical Company, Freeport, Texas, USA

Caracterización de Materiales *Dr. Emilio Rayon Encinas*
(Materials Characterization) Instituto de Tecnología de Materiales Universitat Politècnica de València, España.

Asistente del Editor en Jefe | Chief Editor's Assistant

Dr. Arnaldo T. Lorenzo L. (Texas, USA)

Editor de Diagramación | Layout and Proofreading Editor

Dr. Carmen Pascente (Oregon, USA)

Consejo Directivo / Directive Council

Presidente: *Dr. Julio César Ohep*, UCV
Vice-presidente: *Ing. Carlos E. León-Sucre*, UCV
Secretario: *Prof. José G. La Barbera S.*, UCV
Tesorero: *Prof. Alejandro J. Müller*, USB

Colaboradores Especiales / Special Collaborators

Informática: *Dr. Arnaldo T. Lorenzo*
Administración: *Lic. Nubia Cáceres*, USB

Consejo Editorial | Editorial Board

Albano, Carmen (Venezuela)
Ballester P., Antonio (España)
Bencomo, Alfonso (Venezuela)
Carda C., Juan B. (España)
Codaro, Eduardo N. (Brasil)
Davim, J. Paulo (Portugal)
Delgado, Miguel (Venezuela)
Escobar G., Jairo A. (Colombia)
Gandini, Alessandro (Portugal)
Genesca L., Juan (México)

González, Felisa (España)
Hilders, Oswaldo (Venezuela)
Lira O., Joaquín (Venezuela)
López C., Francisco (Venezuela)
Manrique, Milton (Venezuela)
Manzano R., Alejandro (México)
Medina P., Jorge A. (Colombia)
Moreno P., Juan C. (Colombia)
Perilla P., Jairo E. (Colombia)
Puchi C., Eli Saúl (Venezuela)

Quintero, Omar (Venezuela)
Rincón, Jesús M. (España)
Rodríguez R., Juan M. (Perú)
Rojas de G., Blanca (Venezuela)
Sabino, Marcos (Venezuela)
Staia, Mariana H. (Venezuela)
Troconis de Rincón, O. (Venezuela)
Vélez, Mariano (USA)

Patrocinadores | Sponsors

FONDO NACIONAL DE CIENCIA, TECNOLOGÍA E INNOVACIÓN FONACIT - Caracas, Venezuela
UNIVERSIDAD SIMÓN BOLÍVAR (USB) - Caracas, Venezuela

Desde el año 2006, los números de la *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (RLMM)* es editada y publicada directamente por la UNIVERSIDAD SIMÓN BOLÍVAR, USB (Caracas, Venezuela), siendo una publicación científica semestral de carácter internacional, registrada y reconocida por el FONDO NACIONAL DE CIENCIA, TECNOLOGÍA E INNOVACIÓN (FONACIT), institución adscrita al MINISTERIO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA (MCT) de Venezuela, el cual la clasifica como publicación Tipo A de acuerdo a la Evaluación de Mérito 2007.

Depósito Legal No. PP198102DF784
ISSN 0255-6952 (Versión impresa) | ISSN 2244-7113 (Versión online)

Diseño de portada: Luis Müller

La **RLMM** se encuentra indexada en las siguientes bases de datos e índices bibliográficos:

Scopus, EBSCO, CSA Engineering Research Database (CSA / ASCE Civil Engineering Abstracts, Earthquake Engineering Abstracts, Mechanical & Transportation Engineering Abstracts); CSA High Technology Research Database with Aerospace (Aerospace & High Technology Database, Computer and Information Systems Abstracts, Electronics and Communications Abstracts, Solid State and Superconductivity Abstracts); CSA Materials Research Database with METADEX (Aluminium Industries Abstracts, Ceramic Abstracts / World Ceramic Abstracts, Copper Data Center Database, Corrosion Abstracts, Engineered Materials Abstracts -Advanced Polymer Abstracts, Composite Industry Abstracts, Engineered Materials Abstracts, Ceramics-, Materials Business File, Metals Abstracts/METADEX); Catálogo LATINDEX: Sistema Regional de Información en Línea para Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal; PERIÓDICA: Índice de Revistas Latinoamericanas en Ciencias; REVENCYT: Índice y Biblioteca Electrónica de Revistas Venezolanas de Ciencia y Tecnología; y SCieLo Venezuela: Scientific Electronic Library Online.

Queda prohibida la reproducción total o parcial de todo material publicado en esta revista, aún citando su procedencia, sin autorización expresa de la RLMM.

CONTENIDO: Suplemento S8 Nro 2 (2019)
Área Metalurgia Extractiva

CONTENTS: Supplementary Articles S8 Nro 2 (2019)
Extractive Metallurgy Area

EDITORIAL

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2019, S8(2): 1-2

ARTÍCULOS SUPLEMENTO

ESTUDIO DE LAS MICAS TIPO MOSCOVITA PRESENTES EN EL DEPARTAMENTO VALLE FÉRTIL, SAN JUAN, ARGENTINA, PARA SU INSERCIÓN EN UN MERCADO COMPETITIVO
STUDY OF MICOS TYPE MOSCOVITA PRESENT IN THE DEPARTMENT VALLE FÉRTIL, SAN JUAN, ARGENTINA, FOR ITS INSERTION IN A COMPETITIVE MARKET

Graciela Castro, Andrea Diaz, Rocío Peñaloza, Eduardo Muñoz

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2019, S8(2): 3-7

FLOTACIÓN DE PIRITA CONTENIDA EN LOS RELAVES DE UNA PLANTA CONCENTRADORA DE COBRE DE LA REGIÓN DE ATACAMA

PYRITE FLOTATION CONTAINED IN THE TAILINGS OF A COPPER CONCENTRATOR PLANT OF THE ATACAMA REGION

Luis Valderrama^{1}, Osvaldo Pavez, Mario Santander, Ana Rivera, Alexis Guzmán, Álvaro Soliz*

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2019, S8(2): 8-12

RECUPERACIÓN DE ORO DESDE SOLUCIONES DE TIOSULFATO AMONIAL MEDIANTE CEMENTACIÓN Y ELECTRODEPOSICIÓN

GOLD RECOVERY FROM AMMONIAL TENSULPHATE SOLUTIONS THROUGH CEMENTATION AND ELECTRODEPOSITION

María E. Caroprese, Roberto Meissl, Rodolfo Lara, Victor Quinzano

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2019, S8(2): 13-17

LIXIVIACIÓN DE CONCENTRADOS MOLIBDENO

LIXIVIATION OF MOLYBDENUM CONCENTRATES

Vanesa Bazan, Pablo Fernandez, Marcela Medina, Rodolfo Lara

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2019, S8(2): 18-22

LIXIVIACIÓN POR AGITACIÓN DE MATA DE COBRE EN MEDIO ÁCIDO-CLORURO BAJO CONDICIONES AMBIENTALES

LEACHING BY AGITATION OF COPPER MATTE IN ACID-CHLORIDE MEDIUM UNDER ENVIRONMENTAL CONDITIONS

Castillo J., Sepúlveda R, Seida F., Araya G., Guzmán D.

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2019, S8(2): 23-26

IMPLEMENTACIÓN DE UN SISTEMA DE CONTROL AUTOMÁTICO PARA LAS CELDAS COLUMNARES DE FLOTACIÓN EN SCM ATACAMA KOZAN

ENABLING OF AN AUTOMATIC CONTROL SYSTEM FOR COLUMNAR FLOTATION CELLS AT SCM ATACAMA KOZAN

Jorge Romero, José González, Marco Machuca, Rodrigo Salgado, José Fritis

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2019, S8(2): 27-31

MODELO TERMODINÁMICO DE CONVERTIDOR TENIENTE

THERMODYNAMIC MODEL OF TENIENTE CONVERTER

Castillo J., Infante S., Sepúlveda R.

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2019, S8(2): 32-36

ESTUDIO DE LA CARBORREDUCCIÓN DE BRIQUETAS DE BARITINA Y CARBÓN STUDY OF THE CARBOTHERMIC REDUCTION OF BARITE AND COAL BRIQUETTES

Danny Guzmán, Marisela Navea, Mario Santander, Sebastián Carrizo, Bruno Zazzali, Paula Rojas

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2019, S8(2): 37-41

INFLUENCIA DE LA MINERALOGÍA DE ALTERACIÓN EN EL COMPORTAMIENTO HIDRÁULICO Y MECÁNICO DEL MINERAL EN EL PROCESO DE HEAP LEACHING INFLUENCE OF ALTERATION MINERALOGY ON THE HYDRAULIC AND MECHANIC BEHAVIOUR OF THE ORE IN THE HEAP LEACHING PROCESS

Álvaro Marchan, Oscar Jerez

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2019, S8(2): 42-46

LIXIVIACIÓN DE ORO DESDE CONCENTRADOS POLIMETÁLICOS DE ALTA Y BAJA LEY, UTILIZANDO TIOSULFATO EN MEDIO AMONIAL LEACHING OF GOLD FROM POLYMETHALIC CONCENTRATES OF HIGH AND LOW GRADE USING THIOSULFATE IN AMMONIACAL MEDIUM

Patricio Navarro, Daniel Espinoza, Cristian Varga

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2019, S8(2): 47-51

MODELACIÓN DE UNA BURBUJA OXIDANTE EN LA ETAPA DE DESULFURIZACIÓN DE COBRE BLISTER MODELING OF A OXIDIZING BUBBLE IN THE BLISTER COPPER DESULFURIZATION STAGE

Jorge Manríquez, Cristián Vargas, Juan P. Droguett

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2019, S8(2): 52-56

ESTUDIOS DEL COMPORTAMIENTO DE MINERALES SULFURADOS DE RENIO FRENTE AL USO DE TOSTACIONES CON REDUCCIONES CARBOTÉRMICAS STUDIES OF THE BEHAVIOR OF SULPHIDES MINERALS OF RHENIUM FRONT TO THE USE OF ROASTING WITH CARBOTHERMAL REDUCTION

Ivana Orozco, Vanesa Bazan, Elena Brandalez

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2019, S8(2): 57-61

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE AGENTES PRECIPITANTES DEL URANIO STUDY OF THE BEHAVIOR OF PRECIPITATING AGENTS OF URANIUM

Ivana Orozco, Santiago Avendaño, Andrea Díaz

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2019, S8(2): 62-66

MEDICIÓN Y COMPARACIÓN DE LA DESCARGA DE MOLINO SAG DE LABORATORIO UTILIZANDO LEVANTADORES DE PULPA RADIALES Y CURVOS MEASUREMENT AND COMPARISON OF LABORATORY SAG MILL DISCHARGE USING RADIAL AND CURVED PULP LIFTERS

Ana M. Rivera, Luis Valderrma, Alexis Guzmán, Alvaro Soliz, Osvaldo Pavéz

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2019, S8(2): 67-71

INSTRUCCIONES PARA EL AUTOR

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2019**, **S8(2)**: 72-77

INFORMACIÓN DE LA REVISTA

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2019**, **S8(2)**: 78-79

EDITORIAL

La serie de suplementos tiene por objetivo divulgar proceedings o memorias de eventos de interés en áreas relacionadas a la Ingeniería y Ciencia de los Materiales en Iberoamérica.

En esta oportunidad, el SUPLEMENTO contiene una selección de resúmenes de cuatro páginas de algunos trabajos seleccionados entre los presentados en el XVII Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales CONAMET/SAM, realizada los días 18, 19 y 20 de octubre de 2017 en la ciudad de Copiapó, Región de Atacama, -Chile.

El CONAMET/SAM es un evento científico y tecnológico que se celebra cada año en Chile o Argentina, donde se divulgan los resultados de las principales investigaciones científicas y de desarrollo tecnológico realizadas en ambos países en el área de metalurgia extractiva.

Les invitamos a visitar nuestra página web:

www.rlmm.org

donde podrán encontrar la versión digital correspondiente a este SUPLEMENTO número 8 de la RLMM.

Prof. Alejandro J. Müller S.

Editor en Jefe

EDITORIAL INVITADO

El Departamento de Ingeniería en Metalurgia, perteneciente a la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Atacama, la Sociedad Chilena de Materiales y la Sociedad Argentina de Materiales fueron los organizadores del XVII Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales, CONAMET/SAM 2017, que se realizó exitosamente los días 18, 19 y 20 de octubre de 2017, en el Campus Paulino del Barrio de nuestra casa de estudios.

A este congreso, que reunió investigadores del área de Metalurgia Extractiva y Ciencias de Materiales, asistieron más de 200 participantes, entre investigadores, estudiantes de pre y postgrado, docentes y profesionales del mundo empresarial, provenientes principalmente de Brasil, Argentina, México, España y Chile. Específicamente en el área de Metalurgia Extractiva, se recibieron 42 resúmenes, que después de la evaluación preliminar por la Comisión editorial fueron aprobados 37 que se encuadraban en los temas del evento. Posteriormente fueron recibidos 37 artículos completos, que después de una criteriosa evaluación por los miembros de la Comisión editorial, fueron seleccionados los 37 trabajos para ser presentados oralmente y como poster. En este suplemento se recoge una selección de catorce de los mejores trabajos presentados en esta área.

Los anales del CONAMET/SAM 2017 de área de Metalurgia Extractiva reúne los artículos técnicos correspondientes a caracterización, flotación; tratamiento de efluentes y reciclaje; hidrometalurgia; modelamiento y simulación; separación sólido-líquido; métodos físicos de concentración; pirometalurgia; electrometalurgia; minerales industriales; control e instrumentación.

Además de los artículos, se realizaron nueve clases magistrales, cuyos expositores fueron el Dr. Miguel Blanco, Gerente General de Hitachi High Technologies, Canadá, el Dr. Luís Pérez de la Universidad de Sevilla- ICMSE, España, el PhD Igor A. S. Carvalho de Horiba Instruments Brasil, São Paulo, el Dr. Jorge Menacho, de Re Metallica Ingeniería Ltda., Chile, el PhD Mangalaraja Ramalinga Viswanathan, de la Universidad de Concepción, Chile, el Ing. Alejandro Rodríguez, de la Compañía de Acero del Pacífico, Chile, el Dr. Claudio Aguilar, de la Universidad Técnica Federico Santa María, Chile, el PhD. Pedro Cañete, de Moly-Cop Chile S.A. y el Ing. Hernán Santander de la Empresa Nacional De Minería, Chile,

Es importante destacar que el congreso CONAMET/SAM es una de las mayores conferencias iberoamericana sobre investigación, tecnología y aplicaciones de la Metalurgia Extractiva y Ciencias de Materiales, que tiene como objetivo reunir a la comunidad académica y empresarial para discutir lo último en investigación, desarrollo e innovación sobre nuevas tecnologías y sus aplicaciones. Es un escenario propicio para que los jóvenes estudiantes de pre y postgrado puedan relacionarse e intercambiar conocimientos junto a experimentados investigadores, así como para establecer redes de colaboración entre el mundo académico y empresarial.

El Comité Organizador del congreso CONAMET/SAM 2017, agradece el interés de los investigadores y sus grupos de estudios en el área de Metalurgia Extractiva, que se reflejó en la calidad de los trabajos presentados en este congreso. También es importante resaltar el apoyo recibido por parte de los patrocinadores, sin los cuales no hubiera podido llevarse a cabo el Evento, entre los que destaco Cía. Minera Doña Inés de Collahuasi SCM., Reich Chile, PerkinElmer, CIENTEC Instrumentos Científicos S.A. y Moly-Cop Chile. También deseamos reiterar nuestro sincero agradecimiento por el apoyo institucional recibido de la Universidad de Atacama, a través de su rector, Dr. Celso Arias Mora, lo cual permitió concretar este congreso y seguir fortaleciendo la investigación, divulgación y el desarrollo de la Metalurgia Extractiva. Finalmente, agradecemos al Comité Editorial de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (RLMM) por darnos la oportunidad de publicar esta selección de los once mejores trabajos científicos presentados durante el congreso.

Dr. Luis Valderrama C.

Secretaría Técnica Área Metalurgia Extractiva

ESTUDIO DE LAS MICAS TIPO MOSCOVITA PRESENTES EN EL DEPARTAMENTO VALLE FÉRTIL, SAN JUAN, ARGENTINA, PARA SU INSERCIÓN EN UN MERCADO COMPETITIVO

Graciela Castro^{1}, Andrea Diaz², Rocío Peñaloza², Eduardo Muñoz¹*

1: Instituto de Investigaciones Mineras, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de San Juan, Argentina.

2: Departamento de Ingeniería de Minas, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de San Juan, Argentina

e-mail: gracielaastro@unsj.edu.ar*RESUMEN**

En el Departamento Valle Fértil, Provincia de San Juan, Argentina, existe un gran potencial de mica tipo moscovita asociada a otros minerales de importancia económica como es el cuarzo y el feldespato ya que es la mineralización predominante en los yacimientos pegmatíticos. Argentina se encuentra entre los doce países productores de mica a nivel mundial. La moscovita es una de las variedades de mica, de mayor importancia en el mercado de pintura, plásticos, cerámica y cosmética. Se la utiliza como sustrato para la síntesis de pigmentos, aprovechando sus propiedades de blancura y brillo nacarado. Para ser comercializada con alto valor agregado debe ser molida por debajo de 50 μm y presentar un contenido de Fe por debajo de un 1%.

El objetivo de trabajo fue evaluar los productos de dos ensayos de molienda en molino de barras en diferentes condiciones de trabajo. Para obtener un material adecuado a la industria de pigmentos perolizados, con un D90 de 40 μm y con una morfología adecuada que evite la pérdida de flexibilidad y naturaleza de lubricación.

Los resultados encontrados a nivel laboratorio demuestran que las micas del Departamento Valle Fértil, son de calidad moscovita y realizando una molienda en molino de barras en húmedo durante 60 minutos, se logra un producto D90=35 μm , apto para la síntesis de pigmentos perolizados.

Palabras Claves: Pegmatitas, Molienda, Morfología, Pigmentos Perolizados.

STUDY OF MICOS TYPE MOSCOVITA PRESENT IN THE DEPARTMENT VALLE FÉRTIL, SAN JUAN, ARGENTINA, FOR ITS INSERTION IN A COMPETITIVE MARKET

ABSTRACT

In Valle Fertil Department, Province of San Juan, Argentina, there is a great potential of Muscovite-type mica associated with other minerals of economic importance such as quartz and feldspar since it is the predominant mineralization in pegmatitic deposits. Argentina is among the twelve countries that produce mica worldwide. The Muscovite is one of the varieties of mica, of greater importance in the market of plastics, ceramics and cosmetics. It is used as a substrate for the synthesis of pigments, taking advantage of its properties of whiteness and pearly luster. To be marketed with high added value it must be ground below 50 μm and present a Fe content below 1%.

The objective of the work was to evaluate the products of two grinding mill tests in different working conditions. To obtain a suitable material to the industry of pigments perolizados, with a D90 of 40 μm and with a suitable morphology that avoid the loss of flexibility and nature of lubrication.

The results found at the laboratory level show that the micas of the Valle Fertil Department are of Muscovite quality and milling in a wet bar mill for 60 minutes, achieving a D90 = 35 μm product, suitable for the synthesis of perolized pigments.

Keywords: Pegmatites, Grinding, Morphology, Perolized Pigments.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad Argentina produjo 5000 t de mica entre los años 2015 y 2016, mientras que Brasil se mantuvo en 10.000 t. Ambos países se encuentran entre los doce productores del mundo catalogados de acuerdo a la USGS (2017) ^{[1],[2]}, como productores de mica scrap y flake con mayores reservas del mundo.

La moscovita, es una de las especies del grupo de las micas, de mayor valor en la industria debido a sus propiedades de blancura y brillo nacarado. Actualmente la moscovita se utiliza en forma micronizada, como materia prima del mercado de material de carga y pigmentos. Un ejemplo es su uso como sustrato para la síntesis de los pigmentos de brillo perlado, que se utilizan en la industria de plástico, cerámico y cosméticos. Para ser comercializada con alto valor agregado debe ser molida por debajo de 50 μm y presentar un contenido de Fe por debajo de un 1%. ^[3]

En la provincia de San Juan, el Departamento Valle Fértil, presenta un gran potencial de la mica tipo moscovita asociada a otros minerales de importancia económica como es el cuarzo y el feldespato ya que es la mineralización predominante en los yacimientos pegmatíticos ^{[4], [5],[6]}

Valle Fértil agrupa más de cincuenta pegmatitas ubicadas en una faja meridional de unos 30 km de longitud comprendida en el sector oriental de la Sierra homónima ^[7]. De acuerdo a Herrera et al, 1958 ^[8] distingue tres grupos pegmatíticos que de norte a sur se denominan Balilla, Aurora y Tinacria

Los depósitos en San Juan corresponden al tipo Moscovita las facies metamórficas de la roca hospedante son del tipo anfibolita superior (tipo barroviana), asociada o no a intrusiones graníticas. La mineralogía típica es: micas (moscovita), feldespatos, caolín y en menor proporción distintos minerales con participación de elementos como Li, Be, Y, REE, Ti, U, Th, Nb > Ta.

El sector de las pegmatitas de Valle Fértil está constituido por micro emprendimientos, que realizan la explotación del cuarzo, feldespato y mica en forma manual, con baja mecanización, dependiendo de un mercado interno. Este sector posee una escasa presencia en el mercado interno y nulo en un mercado externo.

En total existen 24 yacimientos de cuarzo, feldespato y mica y solo 11 son explotados. Los pocos yacimientos de mica (moscovita), que se registran en la zona de Valle Fértil, fueron explotados en forma deficiente, siguiendo pautas que fijaban las reglas de comercialización (grandes planchas).

El valor de la mica en escamas, microescamas y molida aumenta en la medida en que es transformada en un material más fino. El valor de la mica a menor a 45 μm (malla -325) procesada por vía húmeda mantiene su brillo, por lo que su valor aumenta en un 50 – 80% con respecto a la molida por vía seca. En estas condiciones es requerida en la industria de las pinturas y esmaltes. Además necesita de algunas características específicas como es una morfología redondeada y una granulometría menor a 50 μm , de acuerdo a lo reportado por Barros et al. (2005) ^[9].

Sin embargo, es sabido que algunos tipos de molinos (bola, barra y atricionador) pueden promover la reducción de tamaño de las partículas, pero también pueden producir otros efectos sobre silicatos laminares. Estos efectos incluyen amorfización (pérdida de la estructura cristalina), agregación o modificación de las propiedades superficiales, y aún pérdida de flexibilidad y de la naturaleza lubricante del mineral. De ahí la necesidad de uso de molinos especiales, además de mayor tiempo de molienda para la obtención de los productos deseados, resultando en productos de mayor valor agregado, debido a la especificidad de sus propiedades y al elevado costo de proceso ^[9].

El objetivo del presente trabajo fue evaluar los productos de dos ensayos de molienda en diferentes condiciones de trabajo. Para obtener un material adecuado a la industria de pigmentos perolizados, con un D90 menor a 40 μm y con una morfología adecuada que evite la pérdida de flexibilidad y naturaleza de lubricación.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se tomó una muestra representativa de la Cantera 02 de la quebrada de Potrerillo, del Departamento Valle Fértil. Luego se realizaron las siguientes caracterizaciones, para posteriormente plantear un esquema de trabajo para dar valor agregado al mineral en estudio.

Se identificaron las especies minerales presentes en la muestra de cabeza y en el análisis de tamaños de las diferentes clases granulométricas. La caracterización mineralógica se llevó a cabo por difracción de rayos X, en un difractómetro SHIMADZU, XRD 6100, a 30 kV, 40 mA, con radiación Cu, K α ; ($\lambda=1,540600$ Å) y Monocromador CM-3121. Para la interpretación de facies minerales, se empleó el software Match! 3, comparando el difractograma experimental con las distintas especies minerales insertas en la base de datos COD (Cristallography Open Database).

La caracterización química consistió en realizar determinaciones composicionales de SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃. Se identificó la presencia de metales considerados impurezas, tales como Fe, Mn, Cr, Ti y otros metales presentes como K, Na, Mg y Ca, ya que éstos proporcionan cierta tonalidad indeseable al producto final, de las muestras en estudio. Esta caracterización se llevó a cabo con un equipo de Absorción Atómica con Plasma Inducido (ICP) Marca Perkin Elmer.

La muestra cabeza, con un tamaño promedio de 1", fue reducida en una trituradora primaria. Se realizó una separación granulométrica mecánica, utilizando una serie de tamices ASTM: #3½, #10, #20, #40, #70, #100, #150, #200, con vibrador SONY TEST.

Se realizaron dos ensayos de molienda primaria en húmedo (E1 y E2), para ambos ensayos, se utilizó un molino de barras, con una carga de barras de 11,240 Kg, una relación sólido – líquido del 60% y 50 r.p.m.

El primer ensayo denominado E1, consistió en una molienda en húmedo con molino de barras durante 60 minutos.

El segundo ensayo denominado E2, consistió en un atricionamiento de 40 minutos, con una relación sólido-líquido 70% y luego molienda en molino de barras durante 40 minutos.

El diámetro de corte de los productos de estos ensayos fue controlados en el equipo SEDIGRAPH III, el cual presenta un rango de medición de 300 a 0,1 μ m. Se determinó además la densidad absoluta con Picnómetro de Helio, MICROMERITICS. La morfología de los productos fue analizada por medio de técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM), en microscopio ZEISS.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados encontrados a través del análisis mineralógico demuestran que las especies minerales de la muestra de cabeza identificada a través de DRX, son mayoritaria moscovita, flogopita, acompañadas en menor proporción con lepidolita, annite y phengite. Estados resultados se encuentran en la Figura 1.

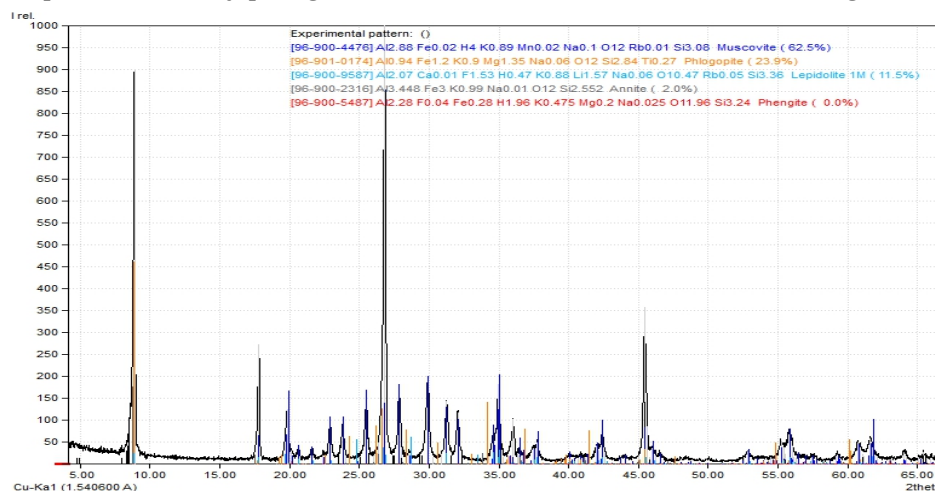


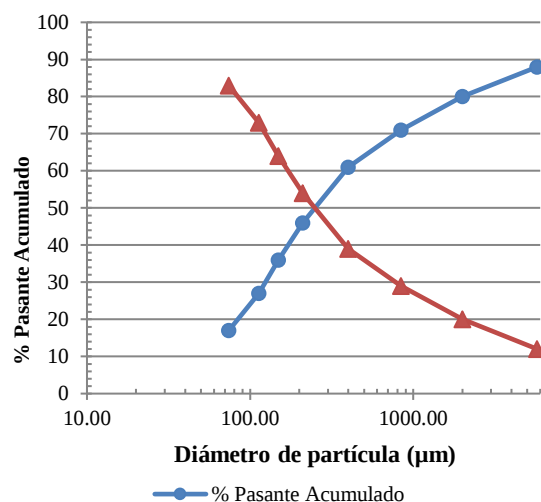
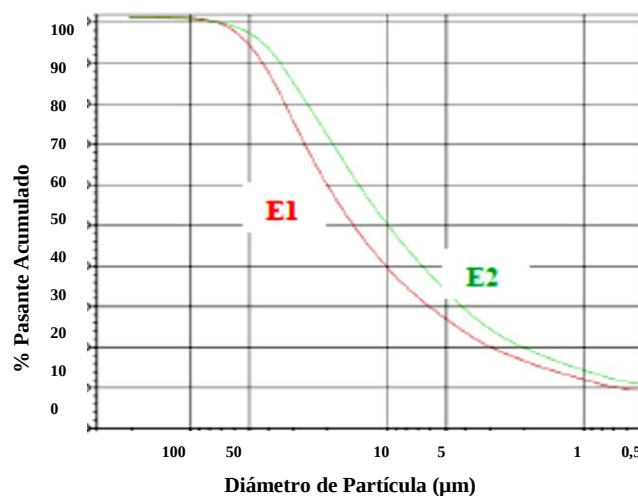
Figura 1. Se identifica Moscovita (Mosc) en forma mayoritaria, luego Flogopita (Phg) y Lepidolita (Lp) en muy baja proporción

Los resultados de la caracterización química de la muestra cabeza se presentan en la Tabla 1. Se corrobora la presencia de mica tipo moscovita debido al bajo contenido de Fe de aproximadamente 4%. No se identifican presencia de impurezas tales como: Cr, Mn y Ti.

Tabla 1. Caracterización química de la muestra en estudio

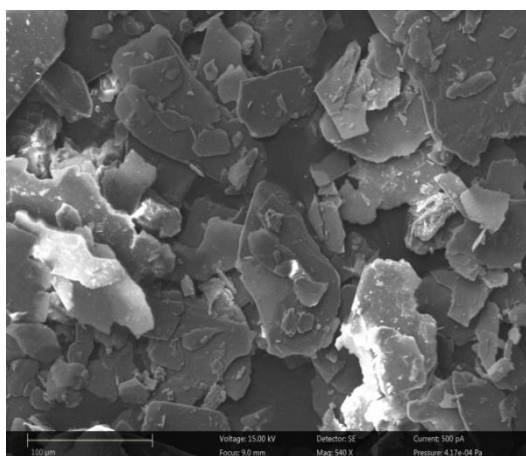
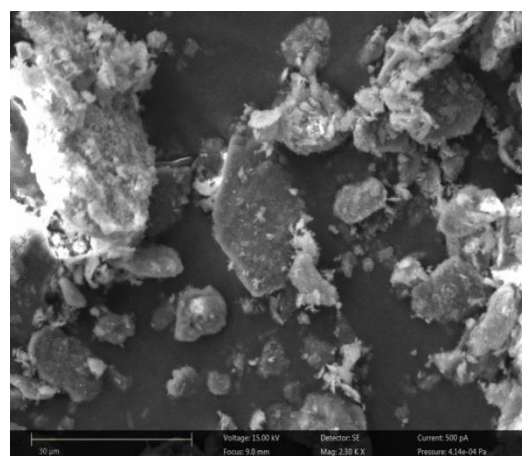
SiO ₂	Ins.	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Mg	Na	K	Cu	Cr	Pb	Mn	Ca	Ti
%	%	%	%	μg/g	μg/g	μg/g	μg/g	μg/g	μg/g	μg/g	μg/g	μg/g
42,78	2,38	5,67	34,11	6027	9655	79390	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D

A continuación la Figura 2, presenta la distribución granulométrica de la trituración, donde se observa que le D50 es de 210 μm.


Figura 2. Análisis granulométrico de la Cabeza

Figura 3. Análisis granulométrico por SEDIGRAPH III de los productos de molienda de E1 y E2

La densidad promedio obtenida con el picnómetro de helio, MICROMERITICS, fue de 2,990 gr/cm³.

La Figura 3, muestra la curva granulométrica obtenida por SEDIGRAPHIII, donde el producto obtenido en el ensayo E1 presenta un D90 = 34,94 μm, mientras que el producto del ensayo E2, fue de D90 42,91 μm.


(a)

(b)
Figura 4. (a) Micrografía del ensayo E1; (b) Micrografía del ensayo E2

Además los productos fueron evaluados morfológicamente, conforme presentados en las micrografías de las

Figuras 4.a y 4.b.

En la Figura 4.a, se observa una distribución de tamaños homogénea corroborando el resultado obtenido por SEDIGRAPH III.

La Figura 4.b presenta mayor heterogeneidad de tamaños, demostrando una remolienda de partículas finas. De acuerdo a Soriano G. et al (2002) ^[10], este producto responde a agregados de partículas constituidas por partículas grandes y pequeñas, desordenadas, de aspecto masivo. Las partículas se encuentran asociadas formando agregados en unidades morfológicas compuestas.

4. CONCLUSIONES

Se concluye que las micas de la quebrada del Potrerillo, departamento Valle Fértil, corresponden a la especie mineral moscovita.

El producto obtenido de la molienda en húmedo, en molino de barras, durante 60 minutos, con un D90 de 35 µm es apto para la producción de pigmentos perolizados con uso frecuente en la producción en la industria de la pintura, cosméticos y plásticos.

El producto obtenido cumple con una morfología adecuada que evite la pérdida de flexibilidad y naturaleza de lubricación.

Se sugiere un tratamiento posterior de limpieza para bajar el contenido actual de Fe₂O₃ (5,6 %) presente en la muestra a un valor menor del 1%.

5. REFERENCIAS

- [1]. Hedrick, J.B.. "Mica". Minerals Commodity Summaries. Reston, VA: US. Geological Survey (USGS) 2004, Pag 108-109.
- [2]. USGS <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/index.html> Accessed Diciembre 2016.
- [3]. Andry S.. "Mica, grounds for optimism". Industrial Minerals 1992 November, p. 26-36
- [4]. Mirre Juan Carlos.. "Descripción Geológica" de la Hoja 19e, Valle Fértil. Esc: 1.200.000. Ministerio de Economía. Secretaría de Estado de Minería 1976, Buenos Aires.
- [5]. Perucca Juan Carlos, et al. "Las Micas del Valle Fértil – San Juan. Factibilidad de Explotación" Dpto. de Minería de la Provincia de San Juan 1972.
- [6]. Galliski, M.A. y Linares, E.. "New K-Ar muscovite ages from granitic pegmatites of the Pampean Pegmatite Province". 2° South American Symposium on isotope Geology, 1999b, Actas: 63-67.
- [7]. Oyarzábal, J, Roquet M., Galliski, M y Perino, E. "Caracterización geoquímica y estructural de feldespatos potásicos de algunas pegmatitas de los Grupos Balilla y Aurora, Distrito Pegmatítico Valle Fértil, San Juan". Revista de la Asociación Geológica Argentina 2011, 68 (1): 5 - 16.
- [8]. Herrera, A.O.. "Estructura interna de las pegmatitas micacíferas de Valle Fértil, San Juan". Universidad de Buenos Aires, Contribucion Cientifica 1958, 2: 5-29
- [9]. Barros, F.M.; Cavalcante, P.M.T.; Andrade, M.C.; Sampaio, J.A.; Luz, A.B.. "Beneficiamento do Rejeito de Moscovita da Região do Seridó-Borborema (NE) para Aproveitamento Industrial". In: Anais do XXI ENTMMME, Natal-RN) 2005, p.199-205.
- [10]. Santos, S.F.; França, S.C.A.; Ogasawara, T. 2011. "Method For Grinding And Delaminating Muscovite"., Mining Science and Technology (China), vol. 21, p. 7-10.
- [11]. Gámiz E, Soriano M, Delgado G, Párraga J, Delgado R.. "Estudio Morfológico De Talcos Con Microscopio Electrónico De Barrido (SEM). Aplicaciones Farmacéuticas". Ars Pharmaceutica 2002, 43:1-2; 173-185,

FLOTACIÓN DE PIRITA CONTENIDA EN LOS RELAVES DE UNA PLANTA
CONCENTRADORA DE COBRE DE LA REGIÓN DE ATACAMA*Luis Valderrama^{1*}, Osvaldo Pavez^{1,2}, Mario Santander¹, Ana Rivera¹, Alexis Guzmán¹, Álvaro Soliz¹*

1: Dpto. de Ingeniería en Metalurgia, Facultad de Ingeniería, Universidad de Atacama, Copiapó, Chile

2: Centro Regional de Investigación y Desarrollo Sustentable de Atacama, Universidad de Atacama, Copiapó, Chile

* e-mail: luis.valderrama@uda.cl

RESUMEN

En el presente trabajo se estudia la flotabilidad de pirita a partir de los relaves generados por una planta concentradora de cobre de la Región de Atacama. El estudio contempló la caracterización física, química y mineralógica de muestras de relave, así como mediciones de potencial zeta y determinación del ángulo de contacto utilizando muestras de pirita de alta pureza. Pruebas de flotación a escala de laboratorio se realizaron para definir variables operacionales, tales como pH, dosificación del colector y dosificación del espumante, posteriormente se efectuaron pruebas cinéticas para definir los tiempos óptimos de flotación de las etapas rougher, scavenger, cleaner y recleaner. Los mejores resultados se obtuvieron con pH 7,9, dosificación del colector, 40 g/t y dosificación de espumante, 5 g/t. Los tiempos óptimos de las etapas de flotación fueron los siguientes: rougher (20 min), scavenger (10 min), clenaer (10 min) y recleaner (10 min). Con los datos obtenidos de tiempo de flotación se efectuaron pruebas de ciclo abierto y posteriormente mediante simulación matemática de pruebas de ciclo se seleccionó el circuito de flotación de pirita más adecuado. En el circuito final de flotación de pirita se alcanzaron los siguientes resultados: recuperación metalúrgica de pirita de 59%, ley de pirita en el concentrado final de 94% y recuperación en peso de 40%.

Palabras Claves: Pirita, Flotación, Relaves de Cobre, Región de AtacamaPYRITE FLOTATION CONTAINED IN THE TAILINGS OF A COPPER CONCENTRATOR
PLANT OF THE ATACAMA REGION

ABSTRACT

In the present work the pyrite flotation is studied from the tailings generated by a copper concentrator plant of the Atacama Region. The study included the physical, chemical and mineralogical characterization of tailings, as well as zeta potential measurements and contact angle determination using high purity pyrite samples. Laboratory scale flotation tests were performed to define operational variables, such as pH, collector dosage and frother dosage. Subsequently, kinetic tests were performed to define flotation optimal time of the rougher, scavenger, cleaner and recleaner stages. The best results were obtained with pH 7.9; collector dosage, 40 g/t and frother dosage, 5 g/t. The optimum times of the flotation stages were as follows: rougher (20 min), scavenger (10 min), cleaner (10 min) and recleaner (10 min). With data obtained from flotation time, open cycle tests were performed and the most suitable pyrite flotation circuit was selected by mathematical simulation of cycle tests. In the final pyrite flotation circuit the following results were achieved: pyrite metallurgical recovery of 59%, pyrite grade in the final concentrate of 94% and a 40% weight recovery.

Keywords: Pyrite, Flotation, Copper Tailings, Atacama Region.

1. INTRODUCCIÓN

En la Región de Atacama el tratamiento de los minerales sulfurados de cobre mediante el proceso de flotación produce grandes cantidades de relaves los cuales contienen minerales tales como magnetita, cuarzo, pirita, entre otros, cuya recuperación puede ser interesante económicamente. El tratamiento de relaves de cobre para la obtención de un subproducto contenido en los relaves, entregaría un valor agregado al proceso productivo de la empresa. En la Región de Atacama existe experiencia en el tratamiento industrial de relaves de cobre para la recuperación de magnetita [1].

En la flotación de minerales de cobre, la pirita, FeS_2 , es deprimida y se va al relave, mejorando de esa forma la calidad de los concentrados finales de cobre, el depresor utilizado en las plantas concentradoras es la cal. La obtención de un concentrado de pirita de buena calidad a partir del tratamiento de relaves de cobre se podría tornar en una buena alternativa para la diversificación de la minería regional. La recuperación metalúrgica de pirita desde los relaves mediante el proceso de flotación es una alternativa factible de aplicar, dado que este mineral puede ser flotado con colectores del tipo tio-compuestos [2-4]. Los xantatos son los reactivos utilizados normalmente en la flotación de pirita [5]. Park et al. [6] indicaron que la flotación de pirita en pH ácido era relativamente mayor que en condiciones alcalinas, atribuyendo la baja flotabilidad en pH alcalino a que el dixantógeno era inestable en esas condiciones lo que resultaba en una baja adsorción del xantato en la superficie de pirita. García et al. [2] estudiaron la adsorción del xantato en la superficie de pirita utilizando cadenas con diferente número de carbonos (2, 4 y 8 carbonos) en la parte apolar del colector, indicando que la superficie de pirita se torna más hidrofóbica al aumentar la cantidad de carbonos incrementándose el ángulo de contacto de 35° (para 2 carbonos) a 90° (para 4 y 8 carbonos). Estos investigadores señalan que la velocidad de flotación de la pirita se incrementa al aumentar el número de carbonos en la estructura apolar del colector. Dimou [7] reportó un significativo aumento en la ley final de pirita con el incremento de la concentración de xantato y la longitud de la cadena de hidrocarburos del colector, lo cual fue atribuido al hecho que ambos factores aumentan la hidrofobicidad de la pirita mejorando la elutriación en la fase espuma.

El presente trabajo tiene como objetivo estudiar mediante flotación la recuperación de pirita contenida en los relaves generados por una planta concentradora de cobre de la Región de Atacama. Se pretende con este estudio dar un valor agregado al proceso de concentración que realiza la empresa, recuperando también como producto pirita, mineral que había sido desechado en el relave, el cual podría ser comercializado.

2. PARTE EXPERIMENTAL

La muestra de relave fue obtenida en la descarga del ducto que transporta el relave desde la planta concentradora. La muestra fue filtrada, secada, disgregada, homogenizada y cuarteada, obteniéndose muestras para realizar la caracterización tecnológica (física, química, mineralógica) y las pruebas de flotación. Por otra parte, una muestra de pirita de alta pureza obtenida mediante selección manual, fue utilizada en los ensayos de potencial zeta y en la determinación del ángulo de contacto.

Las muestras de relave fueron sometidas a caracterización física, química y mineralógica, para la determinación del peso específico aplicando el método del picnómetro, análisis granulométrico utilizando una serie de tamices, análisis químico mediante un equipo de absorción atómica, análisis mineralógico usando un difractómetro de rayos X marca Siemens modelo D5000.

Con las muestras de pirita de alta pureza se efectuaron: a) Ensayos de potencial zeta en un equipo Zeta Meter 4.0 utilizando HCl y NaOH como reguladores de pH y NaCl como electrolito, todos los reactivos químicos de grado p. a.; y b) Medidas de ángulo de contacto aplicando el método de la burbuja cautiva en un equipo Ramé-Hart 190 F1 y utilizando el software DROImage.

Pruebas de flotación escala de laboratorio se realizaron en una celda de flotación Denver D-12 de 2.650 cm^3 de capacidad. Los ensayos de flotación fueron realizados para la determinación de variables operacionales del proceso (pH, dosificación de colector, dosificación de espumante). Pruebas cinéticas de flotación permitieron definir el tiempo óptimo de las etapas de flotación (rougher, scavenger, cleaner, recleaner) y la aplicación de simulación matemática a un circuito de flotación de ciclo abierto [8], permitió la selección del circuito de flotación de pirita más adecuado.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El peso específico de la muestra, determinado por el método del picnómetro, fue $3,1 \text{ g/cm}^3$. El análisis granulométrico del relave indicó una granulometría 97,7% $-300 \mu\text{m}$, 83,6% $-150 \mu\text{m}$ y 65,7% $-75 \mu\text{m}$. El análisis químico mostró la presencia de SiO_2 (46,5%), Fe (16,4%), Fe_M (9,3%), Al_2O_3 (9,6%), CaO (3,3%), MgO (2,4%), S (1,1%), FeS_2 (1,99%). El análisis mineralógico indicó la presencia de cuarzo, ortoclase, magnetita, actinolita, biotita y clinocloro ferroso.

Las mediciones de potencial zeta mostraron que el punto isoeléctrico de la pirita se encontraba en $\text{pH} = 7,2$, esto indicaría que la pirita presenta una carga positiva en pH menores a 7,2, mientras que en valores de pH mayores al punto isoeléctrico la carga superficial del mineral cambia a negativa, alcanzando un valor de -28,9 mV en pH 10.

En cuanto al ángulo de contacto de la pirita, un promedio de 10 mediciones mostró un valor de 44° para el sistema pirita-agua-aire (sin colector) y 54° para el sistema pirita-colector-aire. De acuerdo a los resultados obtenidos, el aumento en el ángulo de contacto que se observa en el sistema pirita-colector-aire con respecto al sistema pirita-aire-agua, indicaría que la pirita se torna más hidrofóbica al estar en contacto con el colector Aero Promoter 404 (AP-404). Este incremento en el ángulo de contacto es algo esperado, ya que los colectores del tipo tio-compuestos (como el AP 404) tienen la función de hidrofobizar los minerales sulfurados para que se produzca la adhesión partícula-burbuja en el proceso de flotación.

3.1. Resultados de Pruebas de Flotación a Tiempo Fijo

En relación al efecto del pH , al utilizar los siguientes valores: 5,3; 6,2; 7,0 y 7,9 se observó que la ley de pirita disminuía a medida que el pH se hacía más básico, no así la recuperación metalúrgica que tuvo una respuesta contraria, ya que a medida que el pH se incrementaba de 5,3 a 7,9 la recuperación aumentó.

Respecto a la dosificación del colector AP-404, se observó que la máxima ley en el concentrado (36,3%) y la máxima recuperación (69,9%) se alcanza con una concentración de colector de 40 g/t. Un incremento de la dosificación de colector sobre 40 g/t no produjo aumento en la ley de pirita en el concentrado ni en la recuperación metalúrgica.

En relación al espumante, se utilizaron dosificaciones de MIBC + D-250 de 5, 7 y 10 g/t, observándose que un aumento de la dosis de espumante produjo una disminución en la recuperación metalúrgica y un leve incremento en la ley de pirita en el concentrado. Los mejores resultados se alcanzaron utilizando una dosificación de 5 g/t de espumante.

3.2. Resultados de Pruebas Cinéticas de Flotación

Definidas las mejores condiciones operacionales de pH (7,9), dosificación de colector (40 g/t) y dosificación de espumante (5 g/t), se efectuaron pruebas cinéticas de flotación en etapas rougher, scavenger, cleaner y recleaner para determinar el tiempo óptimo de flotación de esas etapas aplicando criterios de Agar et al. [8]. Los tiempos óptimos obtenidos para las diferentes etapas de flotación fueron los siguientes: rougher (20 min), scavenger (10 min), cleaner (10 min) y recleaner (10 min).

3.3. Pruebas de Flotación en Ciclo Abierto y Circuito Final

Los tiempos óptimos de flotación de cada etapa fueron determinados mediante las pruebas cinéticas y se aplicaron para realizar las pruebas de flotación de ciclo abierto, que incluyeron las etapas rougher, scavenger, cleaner y recleaner.

A partir de los datos obtenidos en las pruebas de flotación de ciclo abierto (figura 1), se aplicó simulación matemática de estas pruebas de ciclo considerando tres circuitos de flotación alternativos con diferente recirculación de las colas en las etapas. El circuito de flotación de pirita seleccionado se presenta en la figura 2. Los resultados obtenidos fueron los siguientes: ley de pirita en el concentrado final, 94%, recuperación metalúrgica, 59%, y recuperación en peso, 40%.

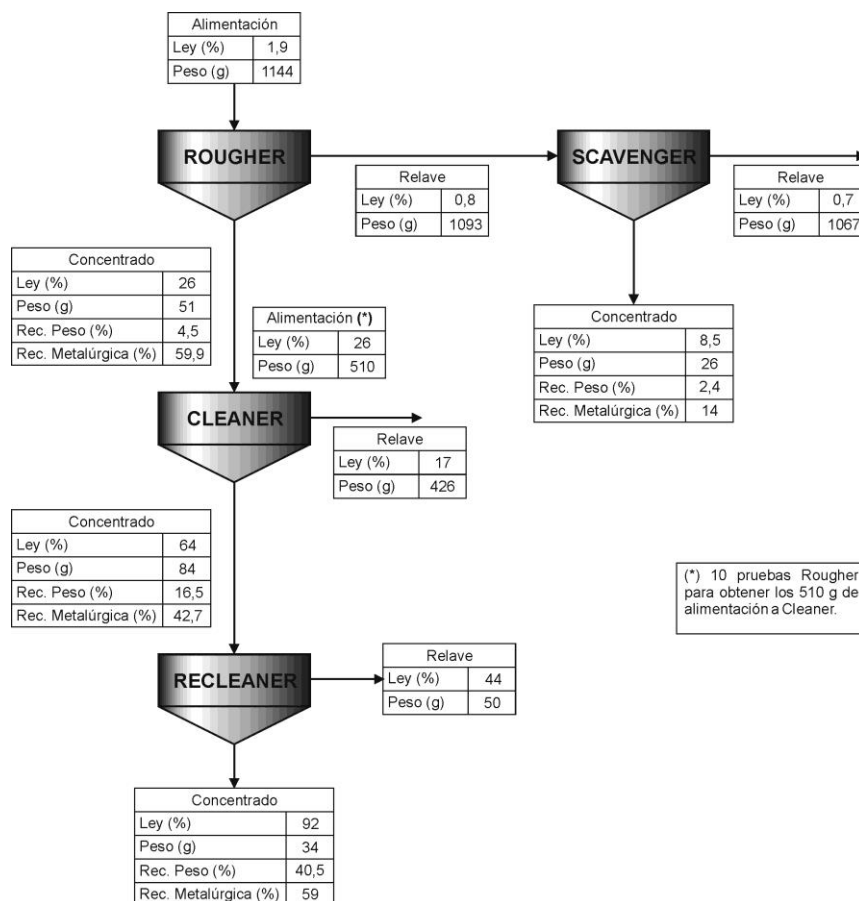


Figura 1. Circuito de flotación de pirita con datos obtenidos con pruebas de ciclo abierto.

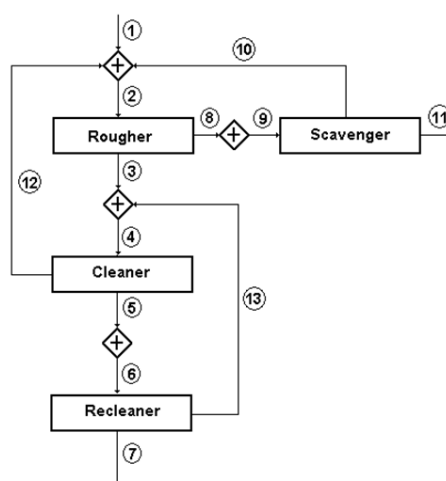


Figura 2. Circuito final de flotación de pirita

4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en este estudio permiten concluir que es posible la recuperación de pirita mediante el proceso de flotación, obteniéndose un concentrado final de buena ley. Los mejores resultados se obtuvieron con las siguientes condiciones experimentales: pH 7,9; dosificación del colector, 40 g/t; dosificación del espumante, 5 g/t. El circuito de flotación de pirita estaría compuesto por etapas rougher, scavenger, cleaner y recleaner. La simulación matemática de las pruebas de ciclo abierto aplicada a tres circuitos de flotación alternativos, permitió la selección de un circuito de flotación que entregó una ley final de pirita en el concentrado de 94%, una recuperación metalúrgica de 59% y una recuperación en peso de 40%.

5. REFERENCIAS

- [1]. Carmona F. Modificaciones del Proceso de Flotación Inversa de Hierro en Celdas Neumáticas de Planta Magnetita, Memoria Ingeniero Civil en Metalurgia. Valparaíso (Chile): Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, 2013.
- [2]. García F, Spier VC, Debacher NA. Quim. Nova, 2001; 24 (5): 612-615.
- [3]. Wang X, Forssberg KS. Int. J. Miner. Process. 1991; 33 (1-4): 275-290.
- [4]. Yorio C, Calles B, Peña Y, García-Carcedo F, Ayala JN, Cornejo N, Hernández A, Munroe N. Rev. Metal. 2003; 39 (5): 323-329.
- [5]. Chandra AP, Puslkar L, Simpson DJ, Gerson AR. Int. J. Miner. Process. 2012; 114-117:16-26.
- [6]. Park K, Choi J, Gómez-Flores A, Kim H. Mater. Trans. 2015; 56 (3): 435-440.
- [7]. Dimou A. The Flotation Pyrite Using Xanthate Collectors. Thesis Master Sc. Eng. Ciudad del Cabo (South Africa): University of Cape Town, 1986.
- [8]. Agar GE, Stratton-Crawley R, Bruce TJ. CIM Bull. 1980; 73 (824): 173-181.

RECUPERACIÓN DE ORO DESDE SOLUCIONES DE TIOSULFATO AMONIAL
MEDIANTE CEMENTACIÓN Y ELECTRODEPOSICIÓNMaría E. Caroprese^{1*}, Roberto Meissl¹, Rodolfo Lara¹, Victor Quinzano¹1: Instituto de Investigaciones Mineras y Departamento de Ingeniería de Minas, Facultad de Ingeniería,
Universidad Nacional de San Juan. San Juan. Argentina

* e-mail: eucaroprese@yahoo.com.ar

RESUMEN

En este trabajo, se estudiaron y analizaron los resultados de recuperar oro desde soluciones de tiosulfato amoniacal a través de la cementación y la electrodeposición. En la cementación se analizaron los aspectos cinéticos de la precipitación de oro empleando polvo de cinc y aluminio como agentes cementantes. Se analizaron las variaciones de las concentraciones de los agentes reductores, de cobre y de oro en función del tiempo para evaluar la influencia de la desoxigenación previa y se determinó la energía de activación. Las recuperaciones de oro fueron superiores al 98% para ambos reductores. Los resultados demostraron que el cinc es mejor cementante, ya que el aluminio a pesar de tener una mayor velocidad de reacción, destruye el tiosulfato. El mayor consumo de cinc y aluminio se debió a la deposición del cobre, se observó una relación (1:1) y (2:5) respectivamente. En la cementación con cinc se tomaron las concentraciones de oro en función del tiempo para diferentes temperaturas de reacción, se graficó la forma linealizada de la ecuación de Arrhenius para obtener la energía de activación (E_a) que resultó ser de 15,43 KJ/mol. Este valor responde a un control difusivo para la reacción, y es similar al encontrado para procesos con desoxigenación previa. Esto indicaría que, a diferencia de la cementación de oro desde soluciones cianuradas, no sería necesario la desoxigenación de estas soluciones. Los datos experimentales de la electrólisis se ajustaron a un modelo $C=f(t)$ con R^2 mayor a 0,94. Esto permitió el cálculo del coeficiente de transferencia de masa del oro ($0,80 \times 10^{-6}$ m/s). Este resultado está en el mismo orden que el obtenido por otros autores para la electrodeposición de oro de soluciones cianuradas, ($1,3 \times 10^{-6}$ m/s) para una velocidad del fluido de $4,80 \times 10^{-3}$ m/s. Se obtuvo una recuperación final de oro (92,1%) y se confirmó la co-precipitación del cobre.

Palabras Claves: Recuperación de oro, tiosulfato de amonio, cementación, electrodeposición.

GOLD RECOVERY FROM AMMONIAL TENSULPHATE SOLUTIONS THROUGH
CEMENTATION AND ELECTRODEPOSITION

ABSTRACT

In this work, the results of recovering gold from ammoniacal thiosulfate solutions through cementing and electrodeposition were studied and analyzed. In cementation, the kinetic aspects of gold precipitation were analyzed using zinc and aluminum powder as cementing agents. The variations in the concentrations of the reducing agents, copper and gold as a function of time were analyzed to evaluate the influence of the previous deoxygenation and the activation energy was determined. The gold recoveries were greater than 98% for both reducers. The results showed that zinc is better cement, since aluminum, despite having a higher reaction speed, destroys thiosulfate. The highest consumption of zinc and aluminum was due to the deposition of copper, a ratio was observed (1: 1) and (2: 5) respectively. In zinc cementation, the gold concentrations were taken as a function of time for different reaction temperatures, the linearized form of the Arrhenius equation was graphed to obtain the activation energy (E_a) which was found to be 15.43 KJ / mol . This value responds to a diffusive control for the reaction, and is similar to that found for processes with prior deoxygenation. This would indicate that, unlike the cementation of gold from cyanide solutions, the deoxygenation of these solutions would not be necessary. The experimental data of the electrolysis were adjusted to a model $C = f(t)$ with R^2 greater than 0.94. This allowed the calculation of the gold mass transfer coefficient (0.80×10^{-6} m/s). This result is in the same order as that obtained by other authors for the electrodeposition of gold of cyanized solutions, (1.3×10^{-6} m / s) for a fluid velocity of 4.80×10^{-3} m / s. A final recovery of gold was obtained (92.1%) and copper co-precipitation was confirmed.

Keywords: Recovery of gold, ammonium thiosulfate, cementation, electrodeposition.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Generalidades

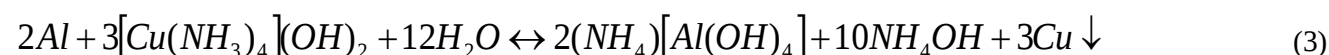
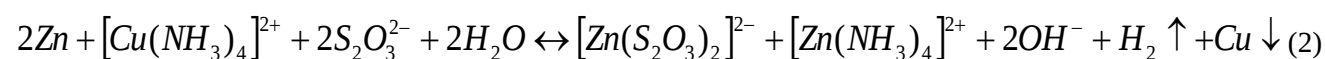
La lixiviación de minerales auríferos con soluciones de tiosulfato de amonio sigue generando gran interés para la hidrometalurgia debido a que se está intensificando la búsqueda de alternativas viables al empleo del cianuro de sodio. Es necesario por lo tanto el estudio de las mejores alternativas para poder realizar la recuperación de oro de estos licores. Una vez que el oro ha sido lixiviado, puede ser recuperado de la solución por varias técnicas: electrólisis directa, cementación, extracción por solvente, adsorción en carbón activado y adsorción en resinas. [1] En el caso de las tres últimas técnicas, el oro debe ser extraído a una solución acuosa y recuperado por electrólisis. se ha decidido estudiar la cementación y la electrólisis directa..

1.2. Cementación

La cementación de oro desde soluciones de tiosulfato amoniacal, es una reducción química que ocurre sobre la superficie de las partículas de algunos metales. La reacción de cementación principal se observa en la ecuación 1, aunque, debe mencionarse que hay muchas reacciones dependiendo del tipo de reductor, de la concentración de tiosulfato, amoniaco y condiciones generales del sistema, [2][3]



Junto con el oro también es reducido el cobre, el cual es el agente oxidante en la lixiviación de oro y se encuentra inicialmente como $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ion tera amin cuprico, de típico color azul. En las reacciones 2 y 3 se observan solo las reacciones generales, las reacciones parciales, dependerán de las condiciones del sistema.[4][5]



1.3. Electrólisis directa

La electrólisis directa resulta atractiva puesto que el oro es recuperado de la solución de lixiviación, sin necesidad de ninguna etapa de purificación intermedia. La reacción catódica se corresponde perfectamente con la reacción 1, de la cementación. La reacción anódica es



Se producen otras reacciones de oxidación y reducción de especies asociadas al tiosulfato. También puede ocurrir la co-deposición de otros metales de la solución. En el proceso de electrólisis, el coeficiente de transferencia de masa del oro, puede ser calculado si se asumen las siguientes condiciones: la celda electroquímica se comporta como un reactor flujo pistón ideal, el reservorio como un reactor mezcla perfecta y el proceso es controlado únicamente por transferencia de masa. La ecuación que representa este modelo es la siguiente

$$C/C_o = e^{-\left[1 - \frac{1}{1 + \frac{KAaL}{Q}}\right] \frac{t}{\tau}} \quad (5) \quad \tau = \frac{V_r}{Q} \quad (6)$$

Dónde: C (mg/l) es la concentración en el reservorio en el tiempo t , C_o (mg/l) es la concentración inicial, K (m/s) es el coeficiente de transferencia de masa, A (m^2/m^3) es el área superficial específica, a (m^2) es el área transversal del cátodo, L (m) es la longitud del cátodo, Q (m^3/s) es el flujo volumétrico, τ (s) es el tiempo de residencia y V_r (m^3) es el volumen del reservorio (o de la solución).

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Soluciones y determinaciones analíticas.

Las soluciones se prepararon sintéticamente a partir de oro fino, título 9999, empleando como reactivos $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, NH_4OH y $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (grado analítico). La solución empleada en los ensayos fue $2,5 \times 10^{-5}$ M Au, 5×10^{-3} M Cu, 1 M de NH_3 y 0,5 M de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Los metales en solución fueron analizados por ICP (equipo Perkin Elmer Optima 7300 DV). El tiosulfato fue determinado por iodometría. Además se emplearon para otras mediciones un pHmetro HANNA HI221, un oxímetro WTW Oxi 330/Set y un medidor de potencial HANNA HI3131.

2.2. Ensayos de cementación

Los ensayos de cementación con cinc y aluminio se realizaron en un reactor agitado con 0,3 l de solución aurífera de tiosulfato de amonio. Se adicionó de 0,2 g de polvo de cinc y de aluminio. Luego se agitó durante 20 min a 200 rpm. Se tomaron muestras de solución a diferentes tiempos, se filtró la solución para analizar oro, cobre, cinc y aluminio. Se empleó polvo de cinc y de Al de tamaño 98% pasante 44 μm . Los parámetros del sistema electrolítico que se consideraron fueron. Tiempo 1200 (s), Potencial (V/ENH) inicial 0,15 v- final - 0,91 v, pH10,8 inicial -10,8 final, En el primer ensayo se mantuvieron las condiciones atmosféricas normales, mientras que en el segundo se hizo burbujear durante 15 minutos gas nitrógeno para bajar la concentración de oxígeno disuelto en la solución áurica llegando 0,20 mg/l. Luego se realizaron los ensayos con variaciones en la temperatura para obtener la energía de activación.

2.3. Ensayos de electrodeposición

El dispositivo experimental permitía la recirculación de solución. La celda consta de dos ánodos planos de acero inoxidable 316 y de un cátodo de lana de acero. En la Tabla 1, se muestran los parámetros del sistema electrolítico. Se tomaron muestras de solución del reservorio, a diferentes tiempos, para determinar oro y cobre.

Tabla 1. Características generales de la celda electrolítica.

Parámetros del sistema electrolítico			
pH	10,8	Área superficial específica (A)	4950 m^2/m^3
Voltaje de celda	1,8 V	Área transversal del cátodo (a)	6,60 $\times 10^{-3}$ m^2
Intensidad de corriente	0,75 A	Longitud del cátodo (L)	1,29 $\times 10^{-1}$ m
Volumen del reservorio (V_r)	4,00 $\times 10^{-3}$ m^3	Flujo volumétrico (Q)	1,66 $\times 10^{-5}$ m^3/s
Velocidad del fluido	2,51 $\times 10^{-3}$ m/s		

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1. Cementación

En las figuras 1 y 2 se presenta la recuperación de oro vs. tiempo para la cementación con cinc y aluminio respectivamente. En ambos casos se comparó la recuperación para una atmósfera normal y con saturación de nitrógeno gaseoso. Las figuras confirman que los reductores son capaces de cementar el oro.

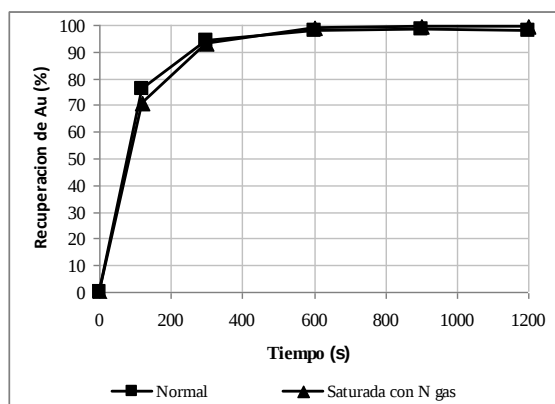


Figura 1. Recuperación con Zn de Au vs. tiempo.

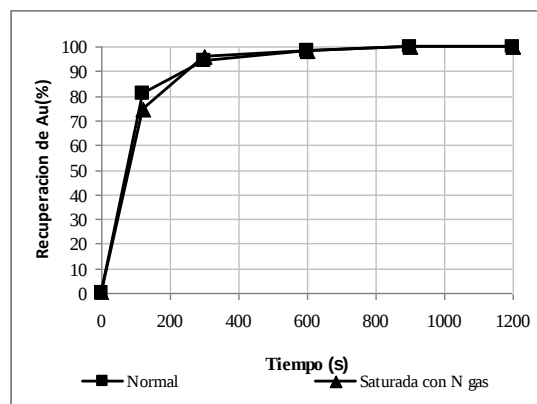


Figura 2. Recuperación con Al de Au vs. tiempo

Los porcentajes de recuperación superiores al 98% con una rápida cinética de cementación. Aunque no se observaron diferencias significativas de modificar la atmósfera del sistema.

En las figuras 3 y 4 se observa como disminuye la concentración de cobre y aumenta estequiométricamente la del agente cementante en función del tiempo.

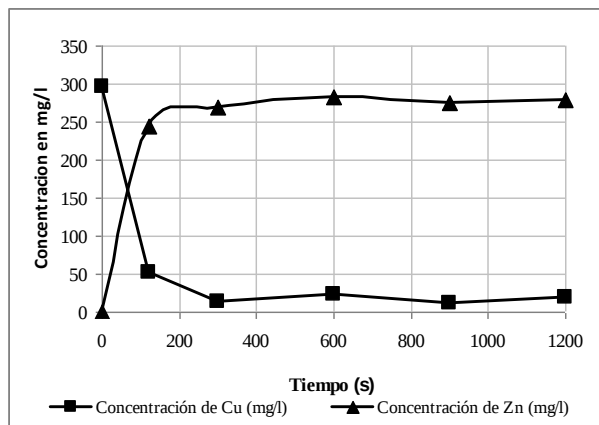


Figura 3. Concentración de cobre y cinc vs tiempo .

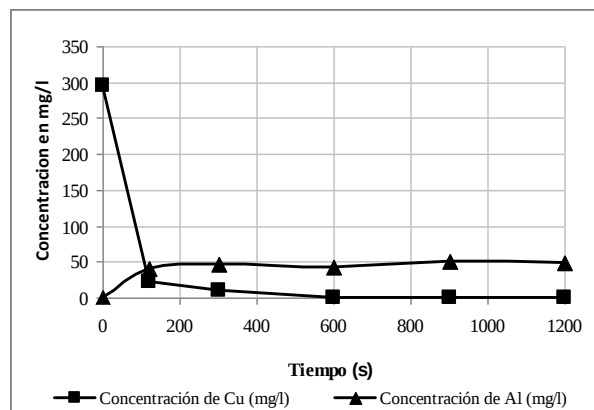
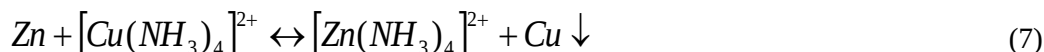


Figura 4. Concentración de cobre y aluminio vs tiempo

Estas curvas muestran que mayoritariamente el Zn y Al disueltos se originó en la precipitación del Cu. Este aspecto se observa experimentalmente cuando desaparecía el color azul del ion $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. En la figura 3 se observa que las cantidades disueltas y precipitadas son equimolares (1:1). Podría plantearse la siguiente reacción de cementación del cobre con cinc, para estas condiciones.



Sin embargo para la cementación con aluminio, la estequiometría nos muestra que por cada 2 Al reaccionan 5 Cu. (2:5). Pero en este caso considerar una probable ecuación es mucho más complicado debido a que el Al es un reductor más potente lo que implica que durante el proceso de reducción además de reducirse Au y Cu, también se formó gran cantidad de H_2 , SH_2 y muchos compuestos intermedios del S principalmente S^0 . Este aspecto dificulta operativamente el empleo de aluminio ya que destruye el lixiviante además de generar atmósferas sumamente tóxicas.

Los valores iniciales y finales del potencial y del pH, validan la información brindada por los diagramas Eh-pH. Los valores iniciales de Eh = 0,15 V y pH = 10,8 corresponden a zonas de los diagramas de los sistemas Cu-N-S-H₂O y Au-N-S-H₂O, donde el cobre y el oro permanecen en solución como complejos. Los valores finales de Eh = -0,91 V y pH = 10,8 corresponden a zonas de los diagramas donde el cobre y el oro están en estado metálico, tal como aparecen precipitados sobre las partículas de cinc.

Para calcular la energía de activación del sistema se tomaron las concentraciones de oro a diferentes tiempos de comenzada la reacción para diferentes temperaturas (10°C, 20°C, 37°C y 50°C), se graficó la forma linealizada de la ecuación de Arrhenius y se calculó la energía de activación E_a es de 15,43 KJ/mol. Este valor es similar al encontrado para procesos con desoxigenación previa. Esto indica que en ambos casos el control es difusivo para la reacción. Lo cual concuerda perfectamente con la bibliografía existente.

5.2. Electrólisis

En la Figura 5 se muestra la curva de recuperación de oro y la concentración de cobre en la solución vs. tiempo. La Figura 6 presenta la curva de concentración normalizada de oro vs. tiempo, experimental y ajustada, respectivamente, con R^2 mayor a 0,94. Para calcular el valor del coeficiente de transferencia de masa del oro se ajustaron los datos experimentales con una ecuación de la forma $C/\text{Co} = e^{-bt}$. Con $b = -0,000706$. Con esta ecuación y los parámetros de la Tabla 1, se calculó K. que resultó ser de $0,8002 \times 10^{-6}$ m/s para un tiempo de residencia (τ) = 240,96 s. Se obtuvo una recuperación final de oro (92,1%) y se confirmó la co-precipitación del cobre, obteniéndose una concentración final de 0,25 mM Cu (Figura 5).

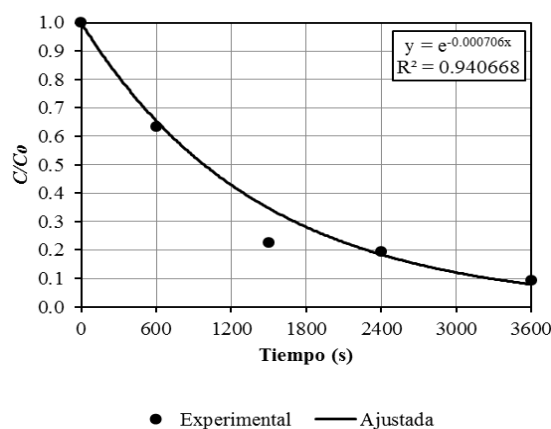
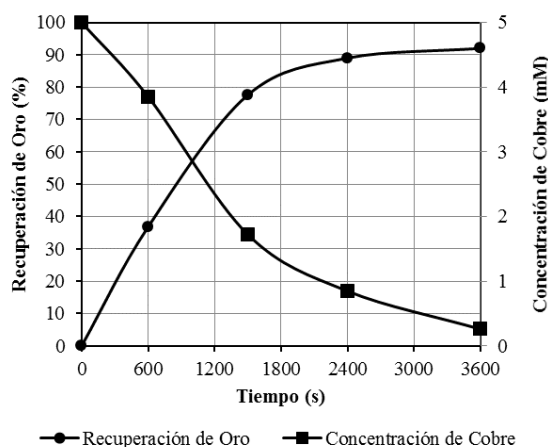


Figura 5. Recup. de oro y concentración de cobre vs. tiempo

Figura 6. Concentración normalizada de oro vs tiempo

El valor del coeficiente de transferencia de masa del oro está en el mismo orden que el obtenido por otros autores [6] [7] para la electrodeposición de oro de soluciones cianuradas, el cual resultó $1,3 \times 10^{-6}$ m/s.

4. CONCLUSIONES

La electrólisis y la cementación con cinc y aluminio demostraron ser eficientes para reducir el oro de las soluciones de tiosulfato de amonio. El principal inconveniente es que también precipitan de la solución el cobre, que en su estado cúprico, es el oxidante del proceso de lixiviación del oro.

Los resultados de la cementación con cinc y aluminio permitieron validar la información brindada por los diagramas de Pourbaix. Las recuperaciones con ambos cementantes fueron superiores al 98% pero se considera mejor el cinc debido a que el aluminio si bien tiene una mejor cinética genera muchas reacciones parásitas que incluyeron la destrucción del tiosulfato de amonio. En la cementación con cinc se observó que la reducción del cobre, es equimolar con el cinc. En este proceso se graficó la forma linealizada de la ecuación de Arrhenius cuya pendiente resultó ser 1858 cal/mol lo que indica que la E_a es de 15,43 KJ/mol. este valor es similar al encontrado para procesos con desoxigenación previa. Esto indica un control difusivo para la reacción. Lo cual concuerda perfectamente con la bibliografía existente. Los datos experimentales de la electrólisis se ajustaron a un modelo $C=f(t)$ con R^2 mayor a 0,94. Esto permitió el cálculo del coeficiente de transferencia de masa del oro, que resultó $0,80 \times 10^{-6}$ m/s. Con la electrólisis se obtuvieron recuperaciones superiores al 92% pero con cinéticas mas lentas que para la cementación. También se observó la destrucción parcial del tiosulfato de amonio.

5. REFERENCIAS

- [1]. Abbruzzese, C.; Fornari, P.; Massidda, R.; Veglio, F.; Ubaldini, S. (1995). Thiosulfate leaching for gold hydrometallurgy. *Hydrometallurgy* 39, 265-276.
- [2]. Arima, H.; Fujita, T.; Yen, W. (2002). Gold cementation from ammonium thiosulfate by zinc, copper and aluminium powders. *Materials Transactions*, Vol 43 , N°(3), 485-493
- [3]. Navarro, C. Vargas, R. Alvarez y EJ. Alguacil. Cementación de oro con polvo de cinc en soluciones de lixiviación con anmoniaco-tiosulfato *Rev. Metal Madrid* 41 (2005) 12-20
- [4]. P. Navarro, C. Vargas, EJ. Alguacil y R. Alvarez Aplicación de modelos cinéticos en la cementación de oro con cinc desde soluciones con tiosulfato y amoniaco *Rev. Metal Madrid Vol Extr*, (2005) 69-73 R
- [5]. Harunobu Arima, Toyohisa Fujita, and Wan-Tai Yen Gold Cementation from Ammonium Thiosulfate Solution by Zinc, Copper and Aluminium Powders 1999. 155 – 172 *Materials Transactions*, Vol. 43, No. 3 (2002) pp. 485 to 493 c 2002 The Mining and Materials Processing Institute of Japan
- [6]. Brandon, N.P.; Mahmood, M.N.; Page, P.W.; Roberts, C.C. (1987). The direct electrowinning of gold from leach liquors. *Hidrometallurgy*, 18, 305-319.
- [7]. Meissl, R.J.; Quinzano, V.A.; Caroprese, M.E.; Gomez Guirado R.R. (2014). Electrólisis de oro de soluciones diluidas de tiosulfato de amonio. *Actas XII Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales*, 283-288, San Luis, Argentina.

LIXIVIACIÓN DE CONCENTRADOS MOLIBDENO

Vanesa Bazan^{1*}, Pablo Fernandez², Marcela Medina² Rodolfo Lara²

1: CONICET- Universidad Nacional de San Juan, Facultad de Ingeniería, Instituto de Investigaciones Mineras, San Juan, Argentina.

2: Universidad Nacional de San Juan, Facultad de Ingeniería, Instituto de Investigaciones Mineras, San Juan, Argentina.

* e-mail: bazan@unsj.edu.ar

RESUMEN

El molibdeno yace en sus depósitos en forma de menas de baja ley, y antes de ser usado para fines metalúrgicos e industriales, necesariamente tiene que pasar por las operaciones de beneficio y concentración, que liberan los minerales de molibdeno de las especies mineralógicas asociadas y aumentan el contenido de este metal. El producto final de una planta de beneficio de minerales es el concentrado de alta ley, que contiene la especie mineralógica casi en su estado puro. Desde el concentrado, mediante los procesos pirometalúrgicos, hidrometalúrgicos y electrometalúrgicos el molibdeno se obtiene en su forma metálica pura o en forma de compuestos que se utilizan en la industria.

El objetivo de este estudio es lixiviar los concentrados de molibdenita de otros metales como el cobre y hierro, a tales efectos se propone realizar una lixiviación en un proceso en batch, para este trabajo se ensayaron muestras obtenidas del norte de nuestro país obteniendo el concentrado por medio de flotación rougher.

En base a estudios previos realizados por distintos investigadores, se diagrama una serie de ensayos variando ciertas condiciones operativas de importancia en el proceso de lixiviación, con el fin de determinar la influencia de dichas variables, como así determinar las condiciones óptimas para el mismo, previas caracterización química y mineralógica de cada muestra.

Palabras Claves: concentrado de molibdeno, lixiviación, recuperación.

LIXIVIATION OF MOLYBDENUM CONCENTRATES

ABSTRACT

Molybdenum is found in its deposits in the form of low grade ores, and before being used for metallurgical and industrial purposes, it necessarily has to go through the operations of profit and concentration, which release the molybdenum minerals from the associated mineralogical species and increase the content of this metal. The final product of a mineral benefit plant is the high grade concentrate, which contains the mineralogical species almost in its pure state. From the concentrate, through the pyrometallurgical, hydrometallurgical and electrometallurgical processes, molybdenum is obtained in its pure metallic form or in the form of compounds used in industry.

The objective of this study is to leach the molybdenite concentrates from other metals such as copper and iron, for this purpose it is proposed to perform leaching in a batch process, for this work we tested samples obtained from the north of our country obtaining the concentrate by means of rougher flotation.

Based on previous studies carried out by different investigators, a series of tests is plotted varying certain operating conditions of importance in the leaching process, in order to determine the influence of said variables, as well as to determine the optimal conditions for the same, previous chemical and mineralogical characterization of each sample.

Keywords: molybdenum concentrate, leaching, recovery

1. INTRODUCCIÓN

La molibdenita (MoS_2), fuente principal y casi exclusiva de molibdeno, posee una estructura cristalina hexagonal, con disposición en forma laminar (similar a la estructura cristalina del grafito), lo que le atribuye propiedades hidrofóbicas de forma natural, por éste motivo el método de concentración más utilizado para éste mineral es la flotación.

El concentrado obtenido en el proceso de flotación debe ser convertido a trióxido de Mo (MoO_3) para así poder

continuar como materia prima para los diversos procesos y productos posteriores. Sin embargo, normalmente éste presenta impurezas que dificultarían el proceso de tostación para su transformación a óxido por lo que es necesario realizar una serie de procesos para su purificación.

Dentro de la purificación figuran los procesos hidrometalúrgicos, como la lixiviación con diferentes agentes lixiviantes, que de acuerdo a la mineralogía de los compuestos del concentrado de cada región y de los elementos mayoritarios se podrán obtener mayores condiciones de recuperación del metal deseado. Es por tal motivo que se plantea el análisis de lixiviación con agente ácido, alcalino y una lixiviación redox, variando las condiciones operaciones para conseguir la eliminación de impurezas y de esta manera aumentar el grado de recuperación así también como el valor comercial del concentrado.[1-2]

2. PARTE EXPERIMENTAL

Para los ensayos realizados, se utilizó un mineral de sulfuro de cobre, hierro y molibdeno proveniente de un yacimiento del norte de Argentina, el cual fue sometido a procesos de flotación diferencial, con el objetivo de obtener mayor concentración de Mo.

La muestra se caracteriza químicamente utilizando técnicas de digestión ácida y posterior determinación instrumental, para los elementos mayoritarios se llevó a cabo en un equipo de absorción atómica, de marca Perkin Elmer AA100, mientras que para los elementos minoritarios se realizó mediante ICP en un equipo Perkin Elmer.

Complementariamente se realizó análisis mineralógico de la muestra a través de un estudio microestructural para determinar los distintos constituyentes minerales presentes e identificar las fases que se hallan en las partículas, a través de DRX utilizando un Difractómetro Philips WP 1011, complementado el estudio con un microscopia óptica, utilizando lupa estereoscópica Olympus SZ 61 TR y microscopio óptico Olympus GX 51 con un sistema de análisis de imágenes Leco IA 32, y microscopio electrónico de barrido (SEM) del IFIR y se le aplicó la técnica de espectroscopia de energía dispersa (EDS) con el software Phoenix.

Posteriormente se procede a la lixiviación en diferentes reactivos lixiviantes.

- Lixiviación ácida: En base a estudios previos realizados por distintos investigadores, se diagrama una serie de ensayos variando algunas condiciones operativas[3]:
 - Reactivos: ácido clorhídrico como agente lixivante en distintas concentraciones (2.5%, 5% y 10%), NaCl como catalizador (1gr) e NaOH como agente modificador de pH. Velocidad de Agitación: se fijó como velocidad óptima un rango de 200 a 300 r.p.m. Temperatura: se realiza ensayos a 30°C, 50°C, 70°C y 90°C. Tiempo de Lixiviación: Los ensayos se realizan variando el tiempo de lixiviación entre 1hs, 2hs y 4hs. pH: se trabaja en valores de pH mayor a 8, regulado mediante el agregado de NaOH. Relación sólido-líquido: se trabaja con relaciones de 10:1, 25:1 y 25:4.
- Lixiviación alcalina: De acuerdo a investigaciones previas, se diagrama una serie de ensayos variando ciertas condiciones operativas de importancia en el proceso de lixiviación. [4]
 - Reactivos: Na (OH) al 20%, Velocidad de Agitación: se fijó como velocidad óptima un rango de 200 a 300 r.p.m. Temperatura: se realiza ensayos a 30°C, 50°C y 70°C. Tiempo de Lixiviación: Los ensayos se realizan variando el tiempo de lixiviación hasta 30 minutos. Relación sólido-líquido: se trabaja con relación 1:5.
- Lixiviación Redox: Basándose en resultados de investigaciones en donde se ha comprobado que el uso de soluciones de FeCl₃ en el proceso de lixiviación ácida de Mo, produce mejoras en la eficiencia del proceso. Para comprobar esto, se diagrama una serie de ensayos a realizar bajo las siguientes condiciones operativas [5]:
 - Concentración de ácido: 5%, Relación S/L: 1:10, Temperatura de trabajo: 50°C, Velocidad de agitación: 200-300 r.p.m, 1 gr de NaCl. Se trabaja a valores de pH mayores a 8, Tiempo de lixiviación: 1-4hs. Concentración de FeCl₃: 2%, 5% y 10%

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1 Resultados caracterización química y mineralógica.

La caracterización de la muestra por duplicada expresada en M1 y M2 se observan en la Tabla 1, de la cual se puede distinguir que la muestra presenta una homogeneidad consistente. Con respecto a la caracterización mineralógica se plasma en la tabla 2, en donde se concluye que existen las especies minerales sulfuradas propias de concentrados de molibdeno.

Tabla 1- Composición Química de la muestra.

Elementos Mayoritarios		Mo	Cu	Fe	S										
Muestra	M1 (%)	39,53	0,97	6,12	18,36										
	M2 (%)	38,83	0,99	6,24	16,13										
Elementos Traza		Al	Na	K	Ni	Ag	Mn	Ca	Mg	Zn	Ba	Cd	As	Re	
Muestra	M1 (mg/L)	16,84	0,62	0,49	0,40	0,20	0,60	25,50	6,40	0,60	3,20	0,60	0,13	1,72	
	M2 (mg/L)	13,93	0,56	0,43	0,40	0,20	0,60	25,90	6,00	0,60	2,70	0,60	0,14	1,58	

Tabla 2- Composición mineralógica de la muestra.

Mineralogía M1		Mineralogía M2	
Especie Mineral	Fórmula	Especie Mineral	Fórmula
Molibdenita	MoS ₂	Molibdenita	MoS ₂
Calcopirita	CuFeS ₂	Calcopirita	CuFeS ₂
Calcosina	CuS ₂	Pirita	FeS ₂
Bornita	Cu ₅ FeS ₄		

3.2 Resultados lixiviación ácida.

En la figura 1 y 2 se observan los resultados de las variaciones de los parámetros operacionales de temperatura y concentración de reactivo, manteniendo las condiciones de relación sólido líquido de 1/10 a un pH mayor a 8 y velocidad de agitación de 200 rpm.

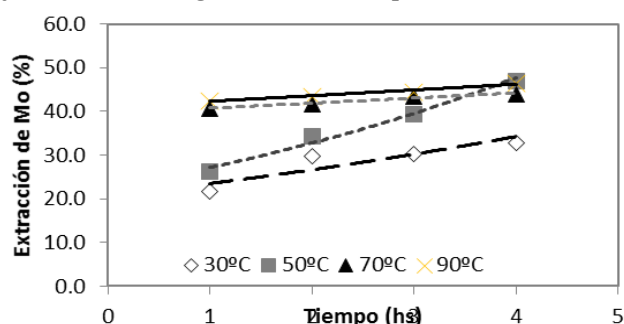


Figura 1- Efecto de la temperatura en la recuperación de Mo, Con Relación S/L =1/10, pH= mayor a 8, HCl=10%

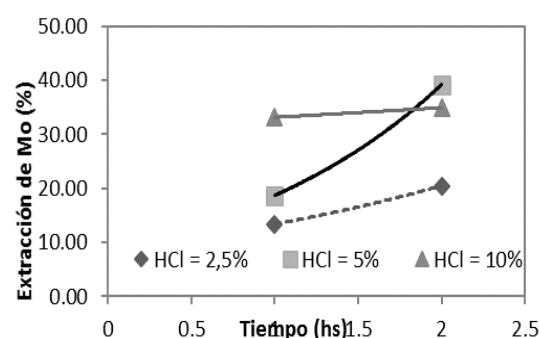


Figura 2- Efecto de la conc. de HCl en la recuperación de Mo, Con Relación S/L =1/10, pH= mayor a 8, T°C=50

En la figura 3 se puede distinguir el comportamiento de la variación de la relación sólido líquido manteniendo un pH mayor a 8 mantenido con NaOH, una concentración de 5% de HCl debido a que se observó una mayor recuperación del metal deseado así también como una temperatura de 50°C.

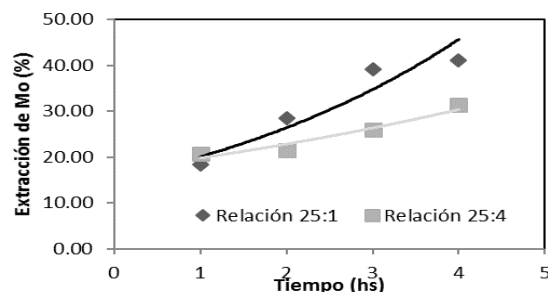


Figura 3. Efecto de la relación S/L en la recuperación de Mo, Con conc de HCl =5%, pH= mayor a 8, T°C=50

3.3 Resultados lixiviación alcalina.

En la figura 4, se contempla el comportamiento del concentrado frente a la lixiviación alcalina con NaOH al 20%, evaluando el comportamiento de la recuperación del metal deseado además se contrarresto con el arrastre de Cu, en función del tiempo a diferentes temperaturas.

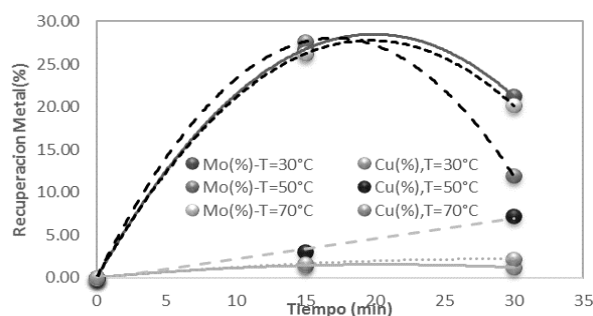


Figura 4. Efecto de la Temperatura en la recuperación de Mo y Cu, con conc de NaOH =20%, Relación S/L=1/5, a 200 rpm

Según los datos obtenidos en ambas lixiviaciones se puede observar que la mayor recuperación de Mo, se ha producido con un reactivo ácido de HCl al 5% a una temperatura de 50°C, y una relación sólido líquido de 1/10, por lo que se propone tomar estas condiciones operación y agregar un reactivo lixivante de FeCl₃, que podría incrementar la recuperación del metal deseado.

3.3 Resultados lixiviación redox.

En la figura 5, se plasma los resultados del proceso con variaciones de tiempo y concentración de FeCl₃, frente a la recuperación de Mo, con las condiciones de operación de máxima extracción obtenidas en la lixiviación ácida. En la figura 6 se realiza una comparación de ambos procesos hidrometalúrgicos y se puede observar que se produce una mayor recuperación de Mo con el agregado de FeCl₃ a un pH mayor a 8 controlando con NaOH, con un menor tiempo de operación, produciéndose la siguiente reacción química propuesta. Ec(1)



$$\Delta G^\circ (50^\circ\text{C}) = -1377.09 \text{ kcal/mol}$$

Esto se puede corroborar de acuerdo a los diagramas de Eh-pH de la figura 7, determinado experimentalmente durante el procesamiento de la lixiviación en donde el valor de Eh rondaba los =-0,127 Volt.

4. CONCLUSIONES

- Se comprobó que la variación de pH de trabajo tiene efectos significativos en el proceso de lixiviación en medio ácido. Está directamente relacionado con la estabilidad de los compuestos formados por Mo, Cu y Fe presentes en la muestra.
- La variación de la temperatura de operación tiene influencia la extracción de Mo a partir del concentrado estudiado. A temperaturas elevadas, la reacción de disolución no presenta cambios favorables, por el contrario, aumenta las dificultades operativas en los ensayos.
- Se comprueba que la variación de la relación S/L no produce efectos significativos en la recuperación

de Mo, por lo que se opta por una relación óptima de 1:10.

- Se estudió el efecto de la variación de la concentración de ácido utilizado, mostrando que a mayores concentraciones la reacción se apasiva, mientras que a menores concentraciones se tienen efectos positivos
- El uso de soluciones de FeCl_3 produce un efecto positivo en la lixiviación, ya que permiten alcanzar una mejor recuperación de Mo en menor tiempo de operación y permite una lixiviación selectiva del elemento deseado.

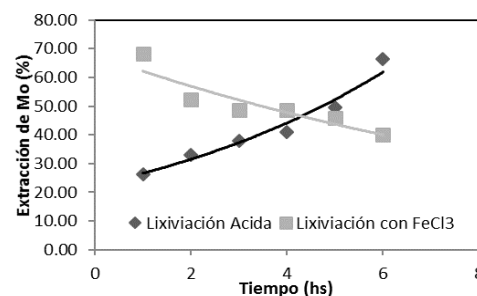
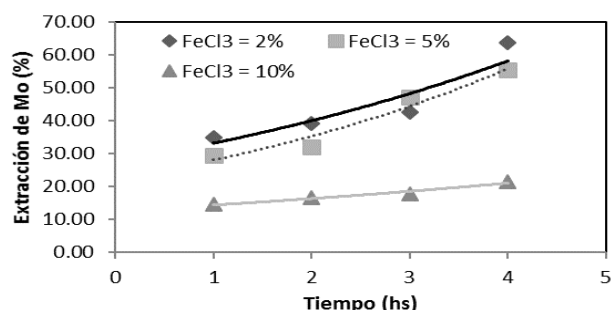


Figura 5- Efecto de la conc de FeCl_3 en la recuperación de Mo, Con Relación S/L =1/10, pH= mayor a 8, HCl=5%, T=50°C

Figura 6- Comparación de la extracción de Mo en ambas lixiviación ácida y redox, frente a tiempo

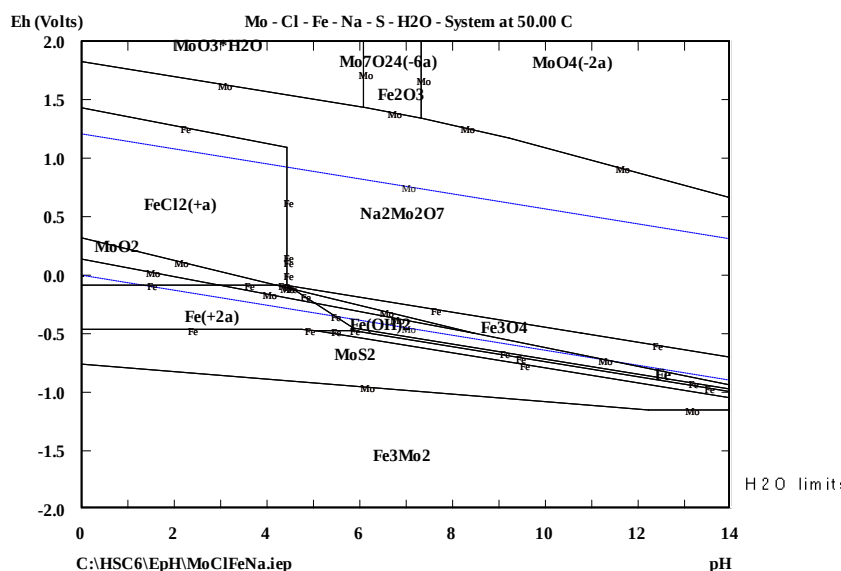


Figura 7- Diagrama Eh-pH del proceso de lixiviación con FeCl_3 .

5. REFERENCIAS

- [1]. Jiang, K.; Wang, Y.; Zou, X.; Zhang, L.; Liu, S. Extraction of molybdenum from molybdenite concentrates with hydrometallurgical processing. JOM, 64, (2012).1285–1289
- [2]. Padilla R, Letelier H, Ruiz Maria C. Kinetics of copper dissolution in the purification of molybdenite concentrates by sulfidation and leaching Hydrometallurgy 137 (2013), 78–83
- [3]. Zhan-fang Cao, Hong Zhong, Zhao-hui Qiu, Guang-yi Liu, Wen-xuan Zhang. A novel technology for molybdenum extraction from molybdenite concentrate Hydrometallurgy 99 (2009), 2–6
- [4]. Liu, Y., Zhang, Y., Chen, F., & Yi, Z. The Alkaline leaching of Molybdenite Flotation Tailings Associated with Galena Hydrometallurgy 129–130 (2012), 30–34

Joseph D. Lessard, Leonid N. Shekhter. Thermodynamic modeling of atmospheric hydrometallurgical removal of chalcopryte from molybdenite concentrates. Hydrometallurgy 150 (2014), 9–13

LIXIVIACIÓN POR AGITACIÓN DE MATA DE COBRE EN MEDIO ÁCIDO-CLORURO BAJO CONDICIONES AMBIENTALES

Castillo J., Sepúlveda R, Seida F., Araya G., Guzmán D.

Dpto. de Ingeniería en Metalurgia, Universidad de Atacama. Copiapó, Chile

* e-mail: Jonathan.castillo@uda.cl

RESUMEN

A continuación se muestran los resultados de un estudio para evaluar la factibilidad técnica de lixiviar metal blanco (mata de cobre), esto con el fin de generar un proceso alternativo de bajo costo y consumo de agua. Se evaluaron las variables concentración de ácido sulfúrico, ión férrico y ión cloruro (adicionado como NaCl). Los resultados indicaron que se obtienen recuperaciones sobre el 90%, lo que indica que técnicamente es factible lixiviar la mata de cobre bajo las condiciones en estudio.

Palabras Claves: Metal blanco, Cloruro, Presión atmosférica, Temperatura ambiente.

LEACHING BY AGITATION OF COPPER MATTE IN ACID-CHLORIDE MEDIUM UNDER ENVIRONMENTAL CONDITIONS

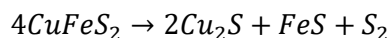
ABSTRACT

Below are the results of a study to evaluate the technical feasibility of leaching white metal (copper matte), this in order to generate an alternative process of low cost and water consumption. The variables concentration of sulfuric acid, ferric ion and chloride ion (added as NaCl) were evaluated. The results indicated that recoveries are obtained over 90%, which indicates that it is technically feasible to lixiviate the copper mat under the conditions under study.

Keywords: white metal, Chloride, Atmospheric pressure, Room temperature.

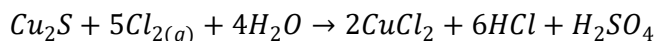
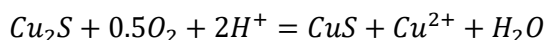
1. INTRODUCCIÓN

El metal blanco es considerado un sulfuro sintético de calcosina (Cu_2S) producido en reactores de fusión como el Convertidor Teniente (CT) y Noranda, y cuya ley promedio de cobre es de 73%. Químicamente se forma por la descomposición térmica de concentrados ricos en minerales como la calcopirita [1], produciendo una mezcla homogénea de sulfuro de cobre y sulfuro de hierro, además de gases ricos en dióxido de azufre, tal como se muestra a continuación.



Posteriormente el metal blanco es enviado a los convertidores Peirce Smith para ser transformado en cobre blíster [2]. El proceso de conversión de mata de cobre en reactores Peirce Smith, es un proceso batch, y generalmente constituye un cuello de botella en las fundiciones de cobre, por lo cual se han propuestos tratamientos alternativos como es el caso de la lixiviación [3].

La mayoría de los estudios encontrados en literatura, estudia la lixiviación del metal blanco (o calcosina), lo ha realizado a elevadas temperaturas y presiones, o con la ayuda de agentes lixiviantes muy enérgicos, como es el caso del gas cloro, estos mecanismos se pueden apreciar en las siguientes ecuaciones [3][4].



El presente trabajo, pretende mostrar una alternativa de lixiviación del metal blanco, que resulte más factible de realizar a nivel industrial, ya sea porque emplea agua de mar en el proceso, y porque se realiza en condiciones medioambientales; esto supone un ahorro en el consumo de agua fresca y un proceso más económico, ya que

los procesos a elevadas presiones y temperatura, resultan ser muy caros de implementar.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Las muestras de metal blanco empleadas en el estudio fueron facilitadas por la Fundición Hernán Videla Lira, corresponden a semi-esferas con un diámetro aproximado de 8 cm, tomadas durante aproximadamente 1 mes de operación. Las muestras de metal blanco fueron sometidas a operaciones de reducción de tamaño y clasificación, dejando un polvo fino 100% inferior a los 74 μm . El análisis químico por absorción atómica entregó una ley de 74,16 % de cobre y 2 % de Fe; un análisis por difracción de rayos X (XRD), determinó que las especies principales fueron calcosina, espinel y cristobalita.

Las pruebas batch de lixiviación del metal blanco se realizaron en un reactor de 5,5 L de capacidad, con una agitación de 400 rpm, se agregaron 2,5 g de sólido, el tiempo de lixiviación fue de 4 días, por último las pruebas se realizaron a temperatura y presión ambiente (22 °C y 1 atm). Las variables en estudio se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Variables en estudio.

Variable	Rango
H ₂ SO ₄ [g/L]	10-50
Fe ²⁺ [g/L]	0-10
NaCl [g/L]	0-210

Las muestras líquidas fueron filtradas y analizadas por absorción atómica, y los residuos sólidos fueron secados y analizados por absorción atómica y XRD.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1 Línea base

Se estudió la disolución del metal blanco en un ambiente ácido (H₂SO₄) sin la adición de agentes oxidantes y con esto establecer una línea base comparativa. El resultado de la línea base se muestra en la Figura 1.

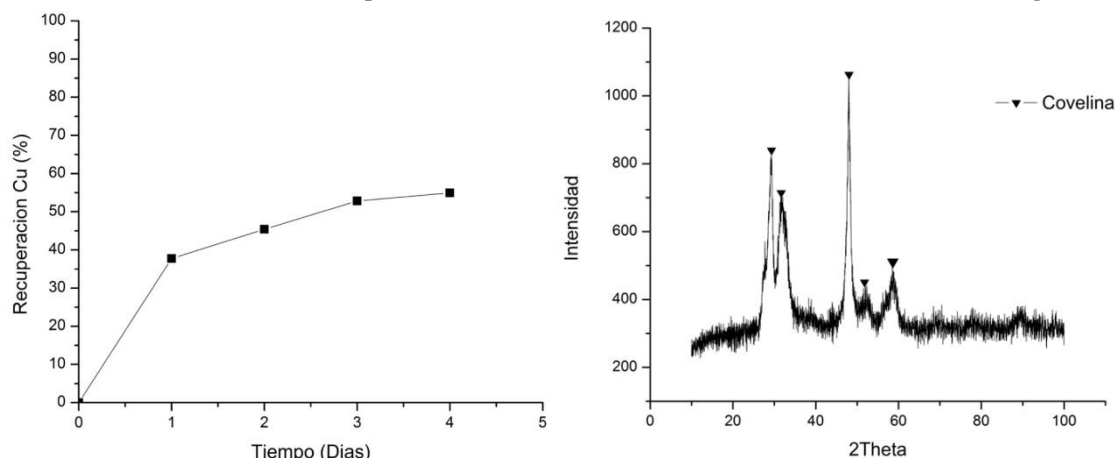


Figura 1. Línea base de lixiviación.

La Figura 1, muestra claramente un resultado bastante esperable, ya que en ausencia de agente oxidante, la lixiviación de sulfuros debería ser lenta y con una baja eficiencia (55%), por lo tanto el resultado es coherente a los reportes encontrados en literatura. El análisis de los residuos, también arrojó un resultado bastante esperable, ya que se obtuvo como especie, el compuesto covelina (CuS), el cual es una especie intermedia en la lixiviación del metal blanco.

3.2 Efecto de ión Fe³⁺

A pesar que el metal blanco contiene un 2% de hierro, la adición de ión férrico como agente oxidante ayuda a la

lixiviación del metal blanco, esto en base a la comparación con la línea base. La Figura 2 muestra recuperación de cobre contenido en metal blanco en una solución con 20 g/l de H_2SO_4 , y agitación de 400 rpm para concentraciones de Fe^{3+} de 1, 4 y 10 g/l. Los resultados del efecto del ión férrico se pueden apreciar en la Figura 2.

La adición de un agente oxidante tuvo efectos positivos en la lixiviación de la mata de cobre, ya que la disolución aumentó hasta un 75,3%, presentando un aumento porcentual de 18,6 para el mejor de los casos. Se observa que la concentración de ion férrico influye directamente en la disolución del cobre, es decir, a menor concentración, menor disolución y viceversa, sin embargo, un aumento significativo de esta concentración, no necesariamente se traduce en una mayor recuperación, como en este caso, a 4 y 10 g/l de ion férrico se obtuvieron las mismas recuperaciones finales. Respecto al residuo obtenido, este está compuesto principalmente por covelina y además ahora se detecta la presencia de azufre elemental, cumpliéndose el mecanismo de disolución químico típico de la formación de azufre elemental en presencia de agente oxidante.

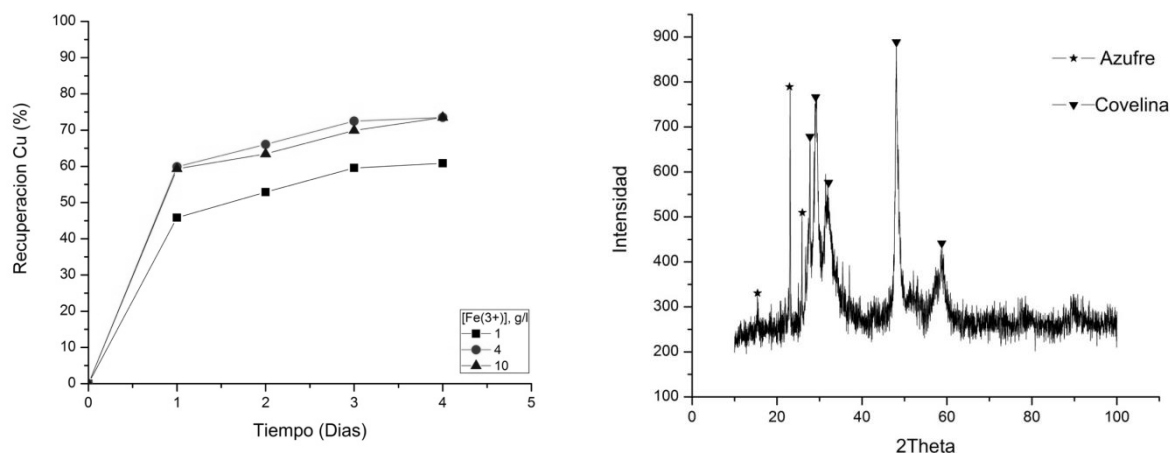


Figura 2. Efecto del ión Fe^{3+} . Recuperación y residuos

3.3 Efecto de ión Fe^{3+} en soluciones cloruradas

Un efecto interesante del efecto del agente oxidante, es probar el sistema en soluciones cloruradas, ya que esta opción pasa a ser un acercamiento al uso de agua de mar en lixiviación. Las concentraciones de ión férrico son las mismas que en el caso anterior, pero ahora se simula una solución de lixiviación compuesta de agua de mar y ácido sulfúrico (20 g/l de H_2SO_4 y 30 g/l de NaCl). Según la figura 3, se puede observar en este set de pruebas no se presenta un estancamiento en la cinética tan evidente como en los casos anteriores, esto da cuenta del efecto positivo que tuvo la inclusión de ion cloruro en la lixiviación, aumentando su cinética y recuperación para todas las concentraciones de ion férrico, llegando a valores de 88,7%. Respecto al análisis de los residuos, el patrón de difracción es bastante similar al sistema anterior, sin embargo, las intensidades de las especies detectadas son mayores, especialmente la del azufre elemental, resultado concordante a las mayores recuperaciones de cobre.

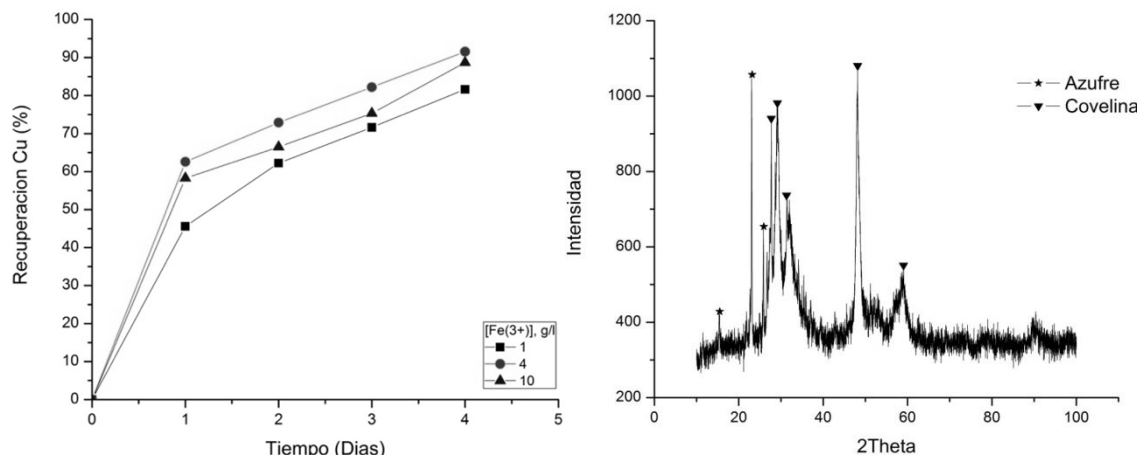


Figura 3. Efecto del ión Fe^{3+} en soluciones cloruradas. Recuperación y residuos

4. CONCLUSIONES

De acuerdo a los antecedentes y resultados expuestos sobre la lixiviación de metal blanco se concluye lo siguiente:

En términos generales, se pudo corroborar que bajo las condiciones experimentales empleadas en este estudio, la lixiviación de metal blanco ocurrió en dos etapas (tal como lo describe la literatura), donde la primera consistió en la transformación de calcosina a covelina y cobre disuelto, y la segunda en la transformación de covelina a cobre disuelto y azufre elemental, siendo la primera etapa en promedio 5 veces más rápida que la segunda. La disolución de metal blanco mediante una solución lixiviante solamente conteniendo ácido sulfúrico fue posible de forma parcial, completándose la primera etapa de disolución, no así la segunda etapa, esto queda en evidencia con el estudio de rayos X, que sólo muestra azufre elemental. La inclusión de ion férrico como agente oxidante tuvo efectos positivos, especialmente en la segunda etapa de disolución, aumentando la recuperación de cobre cerca de un 30% en comparación con una lixiviación en ausencia del oxidante. La inclusión de ion cloruro, junto con el ion férrico, tuvo efectos positivos en la recuperación de cobre, aumentando cerca de un 40% en comparación con una lixiviación en ausencia de ambos agentes. Se atribuye el efecto positivo del ion cloruro a que en este sistemas el cobre se puede estabilizar el ion cuproso formando el complejo CuCl_3^{2-} , el cual sería responsable del aumento en la recuperación.

5. REFERENCIAS

- [1]. Schlesinger ME, King MJ, Sole KC, Davenport WG, Schlesinger ME, King MJ, Sole KC, and Davenport WG, "Chapter 5 – Matte Smelting Fundamentals" Extractive Metallurgy of Copper. Elsevier, p. 73–88.
- [2]. Schlesinger ME, King MJ, Sole KC, and Davenport WG, "Chapter 8 - Converting of Copper Matte" Extractive Metallurgy of Copper (Fifth Edition). Oxford: Elsevier, p. 127–153.
- [3]. Ruiz MC, Gallardo E, and Padilla R, Hydrometallurgy 2009;100 (1–2): 50–55.
- [4]. Herreros O, Quiroz R, and Viñals J, Hydrometallurgy 1999;51 (3): 345–357.

IMPLEMENTACIÓN DE UN SISTEMA DE CONTROL AUTOMÁTICO PARA LAS CELDAS COLUMNARES DE FLOTACIÓN EN SCM ATACAMA KOZAN

Jorge Romero¹, José González¹, Marco Machuca¹, Rodrigo Salgado¹, José Fritis¹

1: División Planta, Gerencia de Operaciones, SCM Atacama Kozan

* e-mail: jorgeromero@atacamakozan.cl, jorgerom_met@yahoo.com

RESUMEN

Se ha realizado la habilitación, puesta en servicio y ajuste fino de un sistema de control automático para las celdas de flotación columnar en la planta concentradora de Sociedad Contractual Minera (SCM) Atacama Kozan, el cual tiene como objetivo disminuir la variabilidad en el proceso productivo y asegurar un producto final con características y calidad de venta constante. Se realizó el levantamiento inicial o línea base del diseño original de las celdas columnares, su lógica de operación, la variabilidad del proceso, las fallas principales y finalmente su influencia en la calidad del producto o concentrado final. Se observó que bajo las condiciones originales, la variabilidad en el nivel de espuma era muy alta y que sumado a la variabilidad en la ley de alimentación a la planta concentradora, afectaba directamente la calidad del producto o concentrado final (ley de CuT). El sistema de control automático propuesto abarcó el diseño, instalación, habilitación, puesta en marcha y ajuste fino de controladores lógicos para las variables nivel o colchón de espuma de concentrado, presión de aire inyectado y finalmente caudal de agua de lavado para la espuma de concentrado. Se realizó preliminarmente su diseño e instalación, luego la habilitación se realizó durante un mantenimiento programado y finalmente la puesta en marcha y ajuste fino fue durante los primeros tres meses de funcionamiento después de retomar la operación. Así, al final del ciclo de ajuste fino del sistema se observó una disminución notable de la variabilidad del proceso, sobretodo en el nivel de espuma o colchón de concentrado, permitiendo así obtener una concentración y calidad del producto final más estable y constante, respectivamente; independiente de las propiedades del mineral alimentado.

Palabras Claves: Control automático, variabilidad, celda de flotación columnar

ENABLING OF AN AUTOMATIC CONTROL SYSTEM FOR COLUMNAR FLOTATION CELLS AT SCM ATACAMA KOZAN

ABSTRACT

The enabling, commissioning and fine tuning of an automatic control system for the columnar flotation cells in the concentration plant at Atacama Kozan has been carried out, which aims to reduce the variability in the productive process and ensure a final product with properties and quality of constant sale. The initial survey or baseline for the original columnar cells design, current operative logic controllers, variability of the process, main faults and finally its influence on the quality of the final product or concentrate were carried out. It was observed that under original conditions the variability in the froth level was very high, which together to the variability in the mineral feed grade of the concentration plant affected directly the final concentrate quality (i.e. CuT grade). The proposed automatic control system included design, installation, enabling, commissioning and fine tuning of the programmable logic controllers for the concentrate froth level, injected air pressure and finally washing water flow for the concentrate froth. The design and installation were preliminarily carried out, then enabling was done during a scheduled maintenance and finally the commissioning and fine tuning were developed during the first three months of operation after restarting the concentration plant. Thus, at the end of the fine tuning cycle of the system a remarkable decrease in the variability of the process was observed, especially in the concentrate froth level allowing to obtain a concentration and quality of the final product more stable and permanent, respectively; independent of the properties associated to the mineral fed.

Keywords: Automatic control, variability, columnar flotation cell

1. INTRODUCCIÓN

Sociedad Contractual Minera Atacama Kozan, localizada en la comuna de Tierra Amarilla, región de Atacama, Chile, pertenece al rango de la mediana minería del cobre dedicada a la explotación y tratamiento de minerales sulfurados de este metal mediante procesos seguros y amigables con el medio ambiente, para obtener

finalmente un concentrado de alta pureza con venta a fundiciones nacionales o internacionales [1]. La planta concentradora de SCM Atacama Kozan tiene por objetivo procesar el mineral proveniente desde mina, a través de etapas sucesivas de conminución o “reducción de tamaño”, concentración por flotación, espesamiento, filtrado y disposición de relaves, de tal manera de obtener un concentrado de cobre con ley sobre 28% en CuT y seco (humedad bajo 10% base seca).

El presente estudio se centró en la etapa de concentración por flotación, la cual es realizada mediante etapas sucesivas con el objetivo de ir limpiando el concentrado hasta alcanzar la ley de cobre deseada. La primera etapa de concentración corresponde a “rougher” o recuperadora, cuya alimentación proviene de la molienda – clasificación precedente. El concentrado “rougher” se une al concentrado de repaso o “scavenger”, los cuales forman un concentrado primario que descarga en el sumidero de remolienda. A partir de este sumidero, el concentrado es impulsado hacia la batería de hidrociclones resultando en un “overflow” o producto fino que alimenta por gravedad la etapa de limpieza o “cleaner”, mientras que el “underflow” o producto grueso retorna a la alimentación del molino de remolienda, manteniendo un circuito cerrado. La etapa de limpieza es realizada por 2 celdas columnares de 1,86 y 12,6 [m] de diámetro y altura, respectivamente; las cuales se encuentran dispuestas de manera paralela. El concentrado de las columnas o “cleaner” corresponde al producto final del proceso, mientras que el relave cleaner retorna a la etapa de repaso o “scavenger”. Finalmente, el relave “scavenger” retorna a la etapa “rougher”, mientras que el relave “rougher” corresponde al relave final. El diagrama de flujos de la concentración se detalla en la Figura 1.

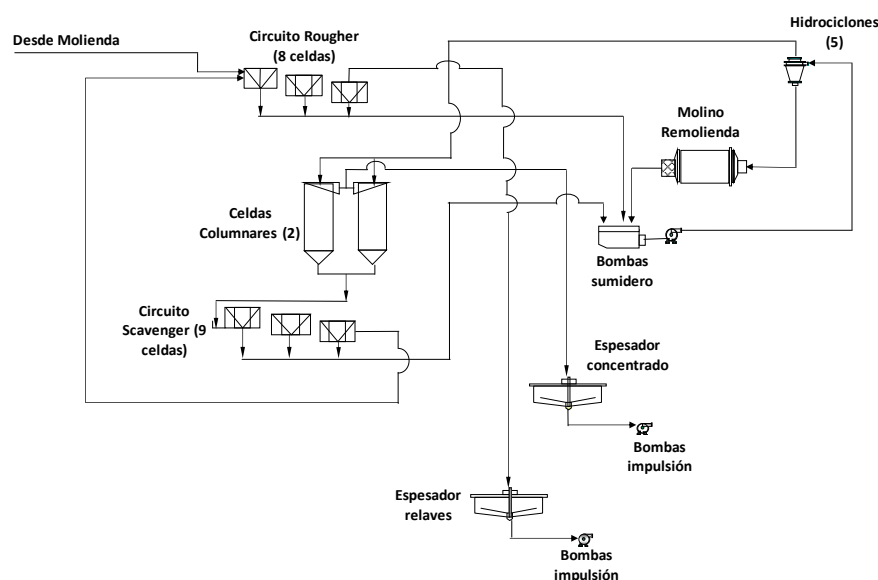


Figura 1. Diagrama de flujos en la planta concentradora de SCM Atacama Kozan.

El sistema de control original de las celdas de flotación columnar solo constaba de un controlador local manual tipo PID (Proporcional, Integral, Derivativo) para el control del nivel de espuma de concentrado, el cual se localizaba físicamente a un costado de cada celda columnar y sobre el cual no se tenía un monitoreo en línea de las variables asociadas al control propiamente tal, ni tampoco un registro digital temporal (tendencias). Las variables presión de aire inyectado y caudal de agua de lavado se controlaban solamente manipulando la válvula de control respectiva, sin tener ningún tipo de controlador y monitoreo en línea. Esto provocaba que el operador de terreno tuviese que gastar mucho tiempo en ajustar manualmente dichas variables, sin tener posibilidad de realizar análisis del proceso de manera integral. De igual manera, el operador de la sala de control planta al no tener monitoreo en línea ni tendencias de las variables operacionales, el análisis del proceso resultaba muy pobre. Así, al momento de analizar el proceso y querer realizar mejoras u optimizaciones respectivas, no se contaba con la información necesaria para ello. Posteriormente, todo lo anterior tenía como consecuencia una variabilidad elevada del nivel de espuma de concentrado, control deficiente en la presión del

aire inyectado y agua de lavado, lo que se traducía finalmente en una calidad de concentrado muy variable.

La Figura 2 muestra el nivel de espuma alcanzado por ambas columnas utilizando el PID original, donde cada valor fue proporcionado directamente por el operador en terreno al no contar con registro ni tendencias en línea. Se observa claramente la variabilidad elevada que presenta el nivel de espuma, alcanzando una desviación estándar de 7 y 10 [cm] para las columnas 45 y 46, respectivamente.

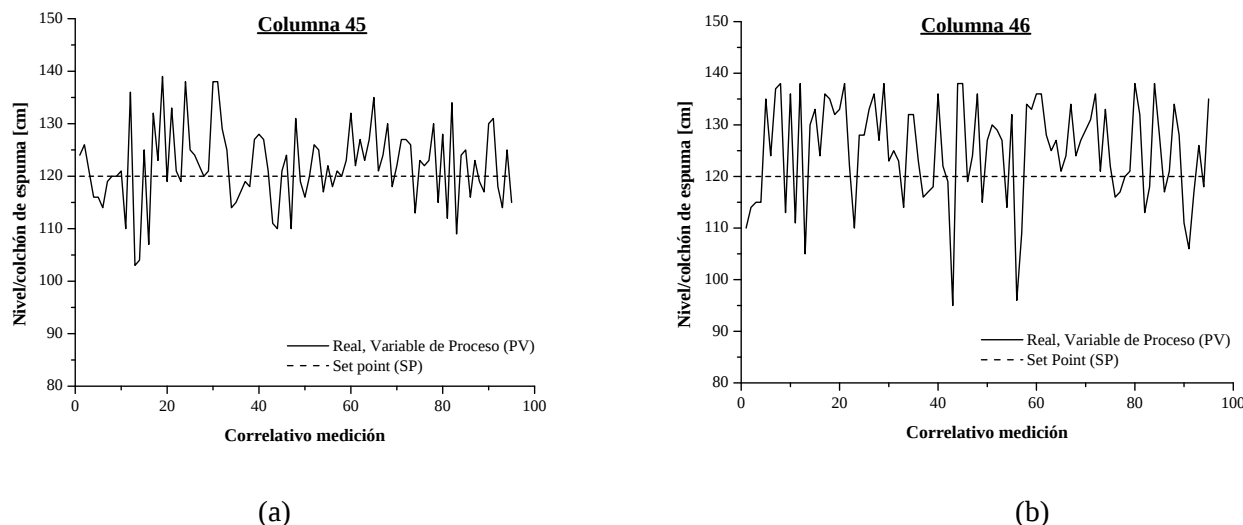


Figura 2. Niveles de espuma en (a) columna 45 y (b) columna 46 previos a la implementación del sistema de control automático.

2. IMPLEMENTACIÓN DEL SISTEMA DE CONTROL

El sistema de control automático propuesto abarcó el diseño, instalación, habilitación, puesta en marcha y ajuste fino de controladores lógicos para las variables nivel o colchón de espuma de concentrado, presión de aire inyectado y finalmente caudal de agua de lavado para la espuma de concentrado. Se realizó preliminarmente su diseño y su instalación, el cual se esquematiza en el diagrama de la Figura 3.

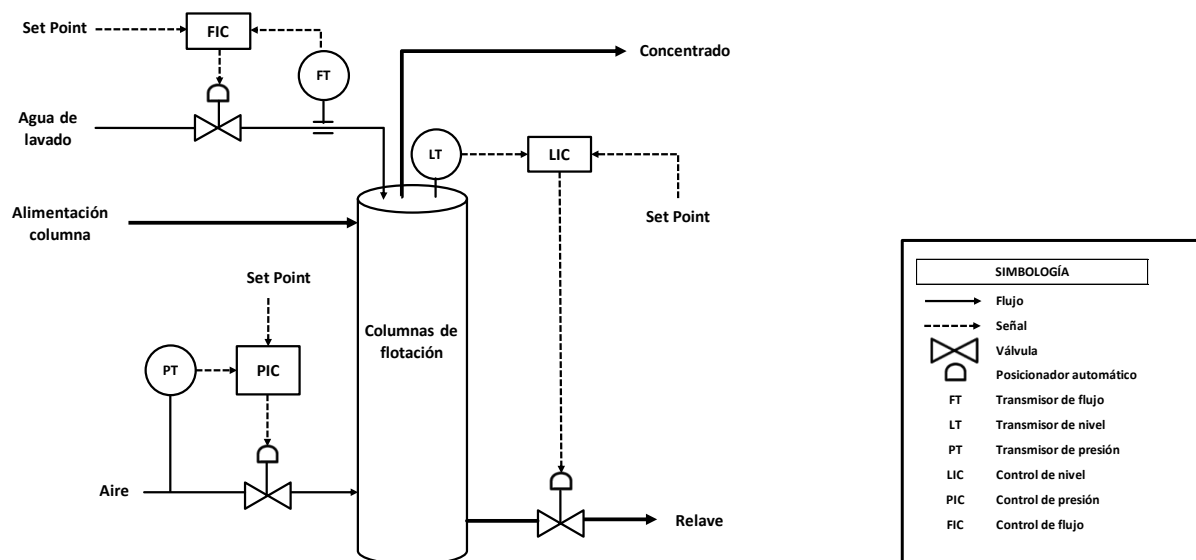


Figura 3. Diagrama del control automático implementado en las celdas de flotación columnares.

En la Figura 3 se observan específicamente los tres controladores automáticos a implementar, correspondientes al flujo de agua de lavado FIC (“Flow Indicating Controller”), presión de aire inyectado PIC (“Pressure Indicating Controller”) y nivel de espuma LIC (“Level Indicating Controller”). La simbología dispuesta en el diagrama se detalla en cuadro de simbología adjunto al mismo, siendo relevante indicar que línea continua indica flujo y línea punteada señal eléctrica, respectivamente.

Los instrumentos de campo, actuadores y las variables asociadas a cada controlador automático se describen en la Tabla 1. Cada controlador automático trabaja de una manera análoga, es decir, el operador de sala de control ingresa el valor de la variable deseada “SP” y luego siguiendo la lógica de programación, el sistema de control ajusta el valor real de la variable “PV” al valor deseado mediante la abertura o cierre de las válvulas de control correspondientes, denominadas actuadores.

Tabla 1. Instrumentos, equipos de campo y variables asociadas a cada controlador automático.

<i>Controlador automático</i>	<i>Instrumentación de campo</i>	<i>Actuador</i>	<i>Variables asociadas</i>
FIC	Flujómetro ultrasónico	Válvula neumática con control automático tipo “pinch”	- “Set Point, SP”, correspondiente al flujo volumétrico de agua de lavado deseado por la operación. Su unidad es [m³/h]. - “Process Variable, PV”, correspondiente al flujo volumétrico de agua de lavado real. Su unidad es [m³/h]. - “Control Variable, CV”, correspondiente a la abertura real de la válvula de control automática. Su unidad es [%].
PIC	Transductor/transmisor de presión	Válvula neumática con control automático tipo “globo”	- “Set Point, SP”, correspondiente a la presión de aire inyectado a la columna deseado por la operación. Su unidad es [psi]. - “Process Variable, PV”, correspondiente a la presión de aire inyectado real. Su unidad es [psi]. - “Control Variable, CV”, correspondiente a la abertura real de la válvula de control automática. Su unidad es [%].
LIC	Transductor/transmisor ultrasónico de nivel	Válvula neumática con control automático tipo “pinch”	- “Set Point, SP”, correspondiente al nivel o colchón de espuma de concentrado en las columnas deseado por la operación. Su unidad es [cm]. - “Process Variable, PV”, correspondiente al nivel o colchón de espuma de concentrado en las columnas real. Su unidad es [cm]. - “Control Variable, CV”, correspondiente a la abertura real de la válvula de control automática. Su unidad es [%].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los resultados obtenidos después de la implementación del sistema de control automático en las celdas columnares se describen en las Figuras 4 y 5, correspondientes a los niveles de espuma, presión de aire inyectado y flujo de agua de lavado, respectivamente. En la Figura 4 se puede observar claramente que el ajuste alcanzando por el nivel real de espuma de concentrado (PV) en relación a lo deseado (SP) fue bastante bueno y notablemente mejor que el control antiguo, pasando a tener desviaciones estándar de 1 y 2 [cm] para las columnas 45 y 46, respectivamente. En relación a la Figura 5, se puede mencionar que la presión de aire inyectado y flujo de agua de lavado real (PV) en la columna 45, también se ajustaron de buena manera en relación a diferentes valores deseados (SP). Las desviaciones medias observadas respecto a sus valores deseados correspondieron a 1 [psi] y 0,2 [m³/h], para la presión de aire inyectado y flujo de agua de lavado, respectivamente.

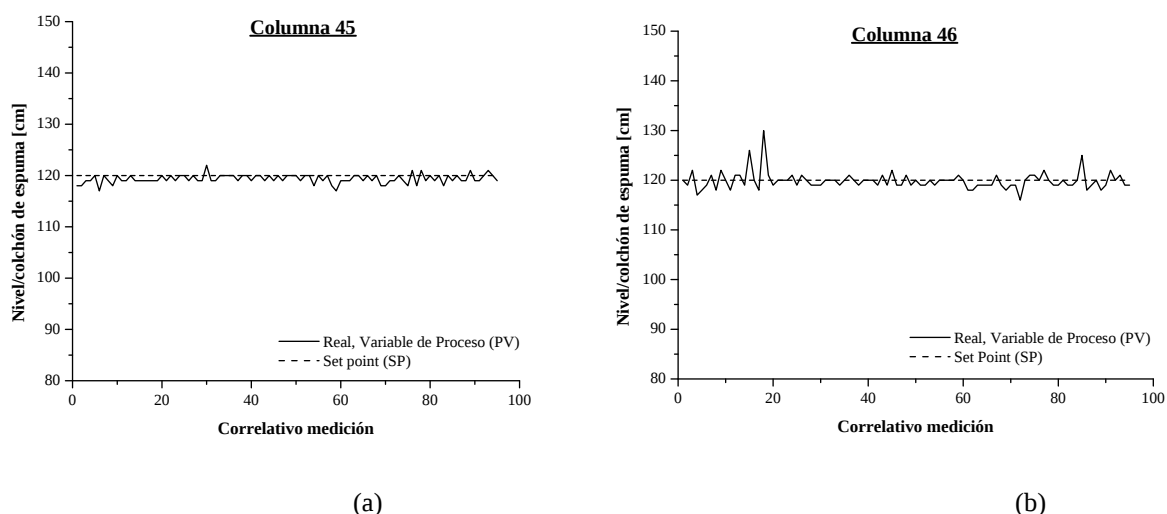


Figura 4. Niveles de espuma en (a) columna 45 y (b) columna 46 obtenidos utilizando control automático.

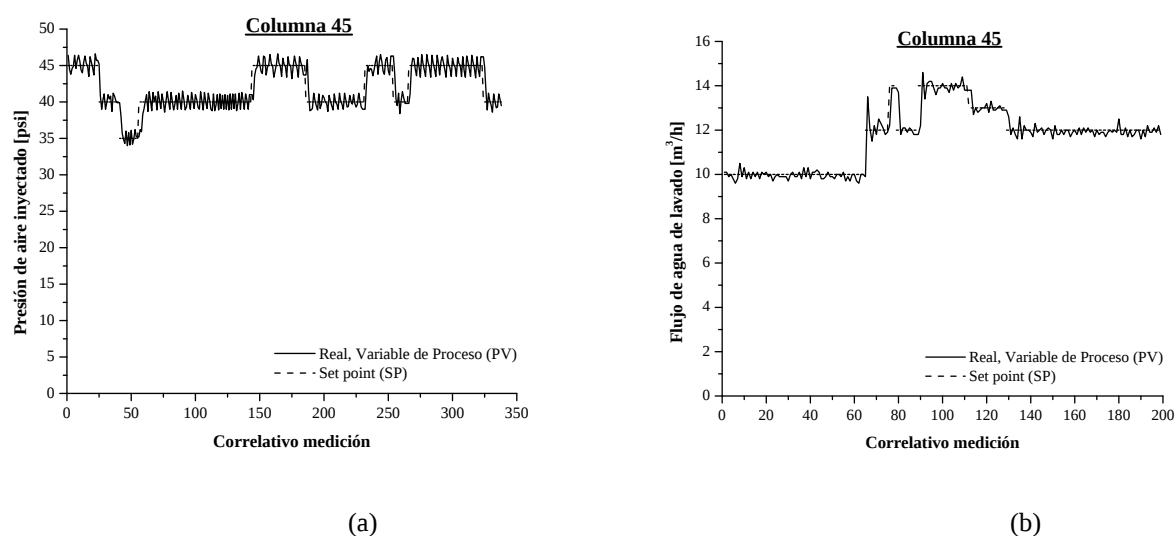


Figura 5. Variables operacionales en columna 45, (a) presión de aire inyectado y (b) flujo de agua de lavado.

4. CONCLUSIONES

Se ha implementado un sistema de control automático para las celdas de flotación columnares, correspondientes al nivel o colchón de espuma de concentrado, presión de aire inyectado y finalmente agua de lavado para espuma de concentrado. Este sistema mejoró notablemente la estabilidad de la operación, traducido en la disminución de la variabilidad y desviación estándar del nivel de espuma de concentrado y un control ajustado entre las presiones de aire inyectado y agua de lavado de concentrado deseado (SP) respecto a las reales (PV). Esta mejora en la estabilidad operacional permitió obtener un producto final con características y propiedades homogéneas en el tiempo, independiente de las propiedades del mineral alimentado.

5. REFERENCIAS

- [1]. Plan estratégico SCM Atacama Kozan 2017 – 2020: Definición de misión, 2016, p. 8.

MODELO TERMODINÁMICO DE CONVERTIDOR TENIENTE

Castillo J., Infante S., Sepúlveda R.

Dpto. de Ingeniería en Metalurgia, Universidad de Atacama. Copiapó, Chile

* e-mail: Jonathan.castillo@uda.cl

RESUMEN

El procesamiento pirometalúrgico de concentrados de cobre involucra el uso de reactores químicos que trabajan a elevadas temperaturas (1250 °C), un ejemplo de este tipo de reactores es el Convertido Teniente (CT). La operación del CT involucra una serie de variables de operación como por ejemplo enriquecimiento de oxígeno, cantidad de fundente, composición mineralógica de mezclas de concentrados, adición de carga circulante, entre otros. Predecir el comportamiento del CT es fundamental para una óptima operación, por lo cual se elaboró un modelo termodinámico para determinar un balance de masa y calor lo más realista posible, incorporando datos de operación reales y cálculos teóricos (termodinámica), el resultado es un modelo matemático que ayudará en la toma de decisión y la optimización del trabajo a los operadores del Convertidor Teniente.

Palabras Claves: Balance de masa, Balance de energía, Entalpía, Convertidor Teniente.

THERMODYNAMIC MODEL OF TENIENTE CONVERTER

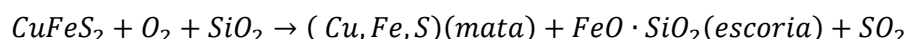
ABSTRACT

The pyrometallurgical processing of copper concentrates involves the use of chemical reactors that work at high temperatures (1250 °C), an example of this type of reactor is the Converted Lieutenant (CT). The operation of the CT involves a series of operating variables such as oxygen enrichment, amount of flux, mineralogical composition of concentrate mixtures, addition of circulating load, among others. Predicting the behavior of CT is essential for optimal operation, so a thermodynamic model was developed to determine a mass and heat balance as realistic as possible, incorporating real operation data and theoretical calculations (thermodynamics), the result is a model mathematical that helps in the decision making and optimization of the work to the Teniente Converter operators.

Keywords: Mass balance, Energy balance, Enthalpy, Teniente Converter.

1. INTRODUCCIÓN

En términos generales la vía más común para obtener cobre en estado puro a partir de menas minerales, es el tratamiento a elevadas temperaturas, esto se denomina pirometalurgia. La pirometalurgia es usada a menudo para el tratamiento de minerales sulfurados de cobre-hierro-azufre o cobre-azufre de baja ley (0,5-2% de Cu). Los minerales de cobre son concentrados vía flotación, posteriormente son fundidos a temperaturas cercanas a los 1250 °C en condiciones oxidantes, obteniendo cobre blíster [1]. La reacción típica de fusión de un compuesto sulfurado de cobre es la que se aprecia a continuación [2]:



La reacción muestra como un mineral sulfurado típico de la minería del cobre (calcopirita), se descompone a elevadas temperaturas y se obtienen tres productos, el primero de ellos es una mezcla sulfurada de cobre-hierro, que se denomina mata de cobre; el segundo es una fase vítrea-oxidada denominada escoria, y el tercer componente son los gases ricos en SO₂. Otros minerales sulfurados de cobre de importancia comercial son la calcosina, enargita, covelina y bornita. El tratamiento de concentrados de cobre vía procesos pirometalúrgicos es cercana al 70% de la producción mundial de cobre refinado [3].

A nivel mundial existen diversas tecnologías para el procesamiento pirometalúrgico de concentrados de cobre, tales como: Flash, Mitsubishi, Vanyukov, Convertidor Teniente, convertidor Noranda y el reciente SKS, a pesar de este hecho, los principios fundamentales de operación son bastante similares, se inyecta concentrado, aire u oxígeno industrial (a menudo es una mezcla de ambos), fundente, y en algunos casos combustible [4] [5].

Independiente del tipo de reactor que se emplee, debido a la gran cantidad de parámetros que se deben manejar para controlar el proceso de fusión, es necesario contar con herramientas de apoyo a la operación, tal como software, en este sentido, el presente artículo muestra la metodología para implementar y validar un modelo termodinámico de Convertidor Teniente.

2. PARTE EXPERIMENTAL

El modelo propuesto considera un esquema de cálculo que involucra un balance de masa y un balance de energía de manera secuencial, lo que da como resultado preliminar, si existe un exceso o déficit energético, en función de este resultado permite estimar la carga óptima a fundir y determinar si hay exceso o déficit energético. El esquema del modelo se muestra en la figura 1.

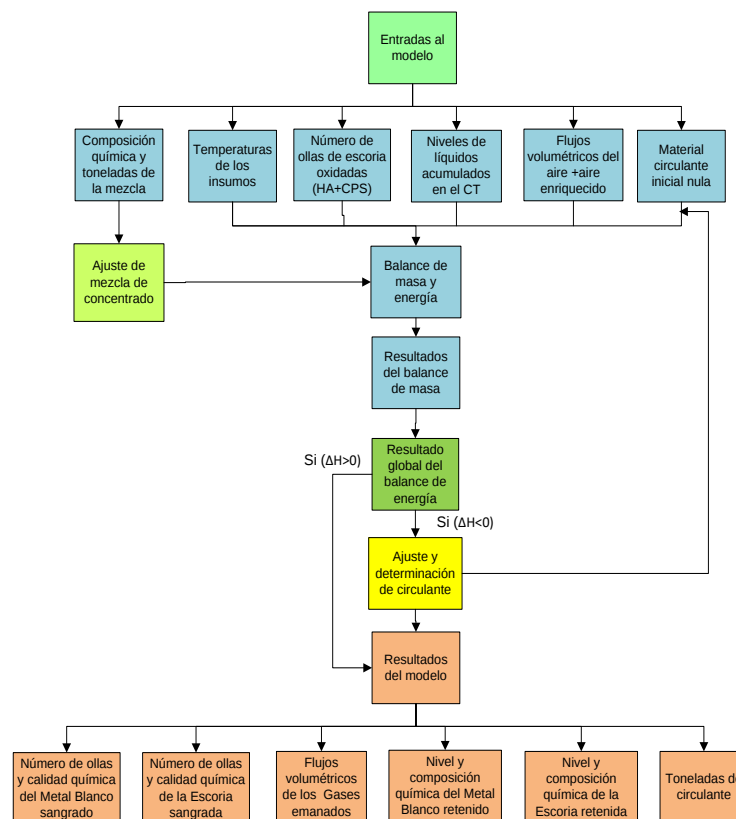


Figura 1. Esquema del modelo CT.

El modelo necesita de ciertos parámetros para comenzar a funcionar, estos se obtienen los reportes operaciones generados en planta, por lo tanto, la precisión de estos reportes será crucial para obtener resultados representativos y que puedan ser validados posteriormente. La lista de parámetros operaciones se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Parámetros operacionales utilizados en el modelo CT.

Entrada	Salidas	
Alimentación	Metal blanco	Escoria
Concentrado seco	Producción	Producción
% soplado	Ley de Cu	Ley de Cu
Flujo aire soplado		Ley SiO ₂
% enriquecimiento		
Flujo de aire enriquecido		

Posteriormente, el modelo se puede programar con ciertos supuestos, estos son: nivel de líquidos, eficiencia de aire de garr-gun, eficiencia de reacción del aire, espesor de refractarios, peso de ollas y circulante al inicio del ciclo de cálculo.

A continuación, se realiza el ajuste de mezcla en base a la composición de diversos concentrados. Junto a ingresar la composición mineralógica de los diversos concentrados, el software debe determinar la composición de las mezclas de los diferentes concentrados, ya que se debe tener una composición elemental específica en base al cobre, hierro y azufre.

Una vez recopilados todos los antecedentes necesarios, se realiza el balance de masa, el cual considera como entradas el flujo concentrado, el fundente, el material circulante (frío y caliente), y como salidas considera el metal blanco, la escoria y los gases. En forma similar, el balance de energía considera todas las contribuciones (positivas y negativas) de calor, en cuanto a las pérdidas de calor se consideran los mecanismos clásicos de convección, conducción y radiación, los cuales son estimados a partir de termografías. Obviamente el balance de masa y energía consideran los cálculos en moles de una sustancia, pero debido a que es un modelo pensado para ser utilizado en la industria, los volúmenes de material se expresan en número de ollas, donde una olla de metal blanco tiene una masa de 33 ton y una olla de escoria 40 ton.

Tanto el balance de energía, como el de masa, consideran reacciones químicas, las cuales son clasificadas en: descomposición, oxidación, secundarias, formación de escoria y reducción, estas dependerán netamente de la mineralogía de la mezcla de alimentación.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Una vez modelado el problema del Convertidor Teniente, se procedió a “alimentarlo” con datos reales, con el fin de obtener resultados y validar el modelo propuesto. Los datos se obtuvieron de la fundición de Potrerillos, perteneciente a la división Salvador de la empresa estatal chilena CODELCO. Los datos utilizados en la validación del modelo, incluyeron 23 turnos de operación (8 horas c/u), los cuales fueron seleccionados desde un universo mucho más amplio, y donde sólo se consideraron los turnos cuya operación no fue afectada por eventos anómalos, como detenciones, giro del CT, problemas de soplado, mantenciones, entre otros.

Se analizaron los resultados que entrega el modelo, las cuales son: número de ollas de metal blanco y escoria, ley de magnetita en metal blanco y escoria, ley de cobre y hierro en la escoria y carga circulante. Los resultados más relevantes se muestran en las figuras 2 y 3.

Los resultados obtenidos, muestran que el modelo predice muy bien la tendencia de los datos operacionales, a pesar que en algunos casos el error está por sobre el 10%, se aprecia que el modelo implementado logra seguir la tendencia de una operación industrial.

En cuanto a la producción (expresada en ollas de metal blanco), la figura 2 muestra que el modelo logra predecir en gran medida la cantidad de ollas de material fundido, destacándose la estimación de escorias, donde la operación muestra una importante variabilidad, y el modelo logra predecir este errático comportamiento.

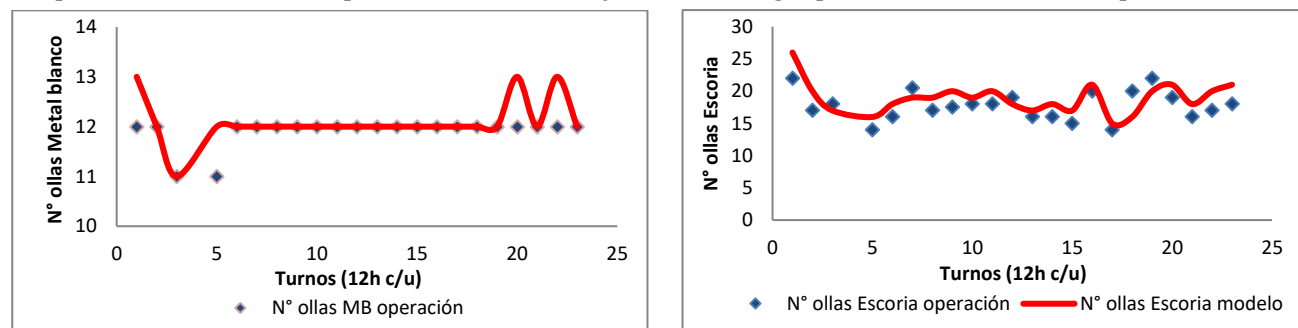


Figura 2: Modelación de la producción del CT.

Respecto a composición química, en la figura 3 se muestran los resultados de la ley cobre en escoria, que como

se puede apreciar, en la operación presenta una variabilidad enorme, aun así el modelo predice razonablemente el comportamiento real. Respecto a la ley de Fe en la escoria, el modelo predice muy bien el comportamiento, lógicamente los valores, que están alejados a una operación estable, son los que el modelo no logra predecir.

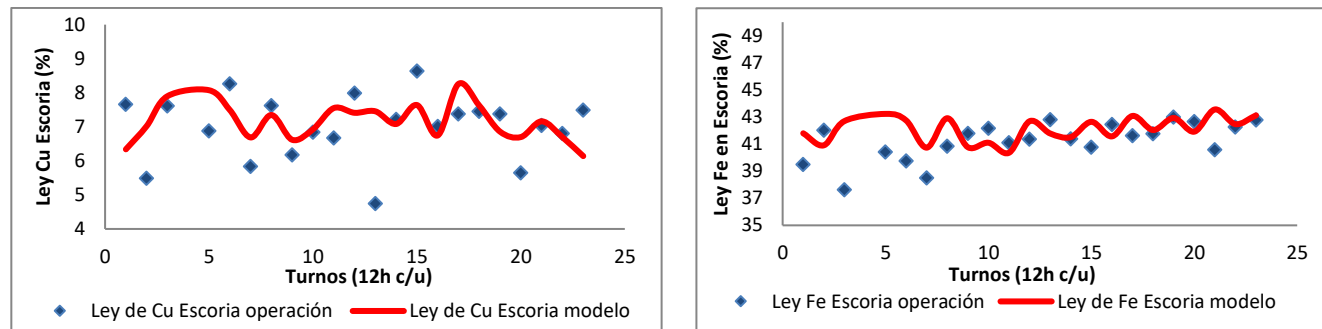


Figura 3: Modelación de composición química de productos del CT.

Para poder evaluar la precisión del modelo, se calculó el error del modelo respecto a los valores obtenidos de los reportes operacionales, los cuales se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2. Resumen de resultados

Variable	Error (%)
Ollas de mata	1,5
Ollas de escoria	11,6
Ley magnetita en mata	10,7
Ley de magnetita en escoria	14,0
Ley cobre en escoria	11,7
Carga circulante (ton)	52,8

En casi todos los resultados es error es aceptable, salvo en la ley de magnetita en escoria (14%) y por sobre todo en la predicción de la carga circulante. En el primer caso, determinar el nivel de sobre-oxidación del baño fundido (que se traduce en formación de magnetita) es un proceso que está condicionado por factores más complejos aún, como es la fluidodinámica y la forma en que se adiciona el fundente, por mencionar dos factores complejos, sumado a esta complejidad, está el hecho que el muestreo de la escoria es difícil de realizar y que resulte representativo. Por otra parte, determinar la carga circulante, es una de las mayores ventajas del modelo, ya que permite determinar la cantidad de carga para se obtenga un balance térmico óptimo, por su parte en la industria se determina la adición de circulantes por medio de la experiencia del operador, y la disposición de material, por ello, es que se estima que existe una gran diferencia entre los resultados y la operación real, este hecho queda de manifiesto incluso al revisar los reportes y ver que no hay una tendencia clara, variando en gran medida incluso en turnos consecutivos.

4. CONCLUSIONES

A partir de la implementación del modelo desarrollado, y en base a los datos obtenidos de la operación industrial de la Fundición de potrerillos, se puede concluir lo siguiente:

A pesar de la variabilidad de condiciones de operación típica de una operación industrial, se logró validar la gran mayoría de las variables en estudio, esas son: número de ollas de metal blanco, número de ollas de escoria, ley de magnetita en el metal blanco, ley de Fe y Cu en la escoria. Los resultados que no fueron validados (error superior al 10%) son: ley de magnetita en la escoria y toneladas de circulante, en el primer caso, se cree que se debe a la dificultad en la toma de muestra, ya que la escoria es una fase heterogénea, y la magnetita tiende a descender en la fase fundida, por lo tanto dificulta la toma de una muestra confiable; en el

segundo caso se asocia a que la estimación de carga circulante se hace en función de la temperatura del baño, por lo tanto existe una probabilidad de que las lecturas sean erróneas (descalibración).

Otra posible fuente de error, es que no se lleva un registro adecuado del nivel de líquidos al interior del Convertidor, por ende, una mayor cantidad de material acumulado al inicio del cálculo, significa una mayor energía disponible.

De lo anterior, se concluye que los resultados de este trabajo, son comparables a los datos de operación, por lo que el modelo matemático del Convertidor Teniente es recomendado como método de simulación y puede ser empleado como herramienta de predicción para la operación de una fundición de cobre.

5. REFERENCIAS

- [1]. Bellemans I, De Wilde E, Moelans N, and Verbeken K, “Metal losses in pyrometallurgical operations - A review,” *Advances in Colloid and Interface Science*, 2017.
- [2]. Schlesinger ME, King MJ, Sole KC, Davenport WG, Schlesinger ME, King MJ, Sole KC, and Davenport WG, “Chapter 5 – Matte Smelting Fundamentals” *Extractive Metallurgy of Copper*. Elsevier, p. 73–88.
- [3]. Zhao Z wen, Chai L yuan, Peng B, Liang Y jie, He Y, and Yan Z hao, *J. Non. Cryst. Solids* 2017;466–467 21–28.
- [4]. Moskalyk RR and Alfantazi AM, *Miner. Eng.* 2003;16 (10): 893–919.
- [5]. WANG Q meng, GUO X yi, and TIAN Q hua, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.* 2017;27 (4): 946–953.

ESTUDIO DE LA CARBORREDUCCIÓN DE BRIQUETAS DE BARITINA Y CARBÓN

Danny Guzmán¹, Marisela Navea¹, Mario Santander¹, Sebastián Carrizo¹, Bruno Zazzali¹, Paula Rojas²

1: Dpto. de Metalurgia, Universidad de Atacama. Copiapó, Chile

2: Escuela de Diseño, Universidad Adolfo Ibáñez. Santiago, Chile

* e-mail: danny.guzman@uda.cl

RESUMEN

Dentro del proceso de producción de sales de bario, la etapa de carborreducción (transformación de baritina a sulfuro de bario) es la que presenta mayor cantidad de problemas debido al alto consumo del agente reductor (carbón), la baja tasa de conversión y las elevadas temperaturas a que el proceso ocurre. El presente trabajo tuvo como objetivo estudiar el proceso carborreducción de briquetas formadas por una mezcla de concentrado de baritina y carbón coque. Se realizaron ensayos isotérmicos bajo atmósfera de aire a temperaturas de 900, 1100 y 1300°C durante 0,25; 0,50; 1,00 y 2,00 h. Las calcinas resultantes fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X y microscopia electrónica de barrido. Los resultados obtenidos indicaron que es posible obtener conversiones superiores al 80% a tiempos de 0,25 h para todas las temperaturas bajo estudio. Adicionalmente, se detectó que para tiempos superiores de carborreducción, el grado de conversión disminuye debido al agotamiento del carbón, lo cual promueve la reconversión del sulfuro de bario a sulfato de bario.

Palabras Claves: baritina, carborreducción, sulfuro de bario

STUDY OF THE CARBOTHERMIC REDUCTION OF BARITE AND COAL BRIQUETTES

ABSTRACT

In the barium salts production process, the carbothermic reduction stage (barite transformation into barium sulfide) is the most complex, due to the high consumption of the reducing agent (coal), low conversion rate and the high temperatures at which the process occurs. The objective of this work was to study the carbothermic reduction process of briquettes formed by a mixture of barite and coke coal concentrate. The isothermal tests were conducted under air atmosphere at 900, 1100 and 1300°C during 0.25, 0.50, 1.00 and 2.00 h. The calcines produced were characterized by X-ray diffraction and Scanning electron microscopy. The results indicated that it is possible to obtain conversions greater than 80% in 0.25 h for all temperatures under study. Additionally, it was detected that the conversion rate decreases with higher carbothermic reduction times. This is related with the depletion of coal, which promotes the conversion of barium sulfide into barium sulfate.

Keywords: barite, carbothermic reduction, barium sulphate

1. INTRODUCCIÓN

Las sales de bario, como el sulfato de bario (BaSO_4), hidróxido de bario (Ba(OH)_2), cloruro de bario (BaCl_2) y carbonato de bario (BaCO_3) son importantes productos químicos obtenidos a partir del mineral de baritina. Estos compuestos son ampliamente utilizados como carga en una gran variedad de industrias, como la del plástico, cerámica, pintura y farmacéutica. En la manufactura de la mayoría de las sales de bario a partir de minerales de baritina (con leyes superiores al 90 % de BaSO_4), se pueden identificar básicamente 3 etapas [1]:

Carborreducción: con el objetivo de producir una pasta compuesta principalmente por sulfuro de bario (BaS), el mineral o concentrado de baritina es carborreducido utilizando carbón coque en hornos de lecho fluidizados o rotatorios, a temperaturas entre los 800 y 1300°C.

Lixiviación/Filtración: la pasta obtenida en el proceso de carborreducción es lixiviada en agua caliente y posteriormente filtrada, con el objetivo de separar el bario presente en el BaS de las impurezas insolubles tales como sulfato de bario no transformado y compuestos de silicio.

Precipitación: finalmente, la sal deseada de bario es precipitada usando un agente químico apropiado. Por ejemplo, el BaSO₄ es precipitado usando ácido sulfúrico (H₂SO₄), el BaCl₂ es obtenido empleando ácido clorhídrico (HCl), el BaCO₃ se produce adicionando carbonato de sodio (Na₂CO₃) a la solución rica en bario, etc.

Dentro del proceso de producción de sales de bario, la etapa de carborreducción es la que la que presenta mayor cantidad de problemas, debido al alto consumo de agente reductor (carbón), la baja tasa de conversión, altos tiempos de residencia y las elevadas temperaturas a que ocurre el proceso (~1300°C) [2].

En cuanto a las investigaciones tendientes a mejorar el proceso de carborreducción, estas se han centrado principalmente en el uso de catalizadores, a este respecto Jagtap et al. [3] estudiaron el proceso de reducción de la baritina en presencia de carbonato de sodio (Na₂CO₃) y nitrato férrico (Fe(NO₃)₃). Ellos encontraron que la velocidad de reacción se incrementaba 2,75 veces cuando se utilizaba 5 % masa de Na₂CO₃ y 1,8 veces al añadir 5 % masa de Fe(NO₃)₃. Gokarn et al. [4] investigaron el efecto del metavanadato de sodio (NaVO₃). Ellos reportaron que la adición de este compuesto, producía una disminución en la temperatura de carborreducción a valores cercanos a los 920°C. En este mismo ámbito, Salem et al. [5] indicaron que la adición de 7,5 % masa de Na₂CO₃ produce una disminución en la energía de activación del proceso de carborreducción de 35,3 a 6,8 kcal/mol.

En este contexto, nuestro grupo de trabajo [6] ha investigado el efecto de la activación mecánica sobre el proceso de carborreducción de la baritina bajo atmósfera de argón (Ar). En esta investigación se empleó un molino SPEX8000D, el cual es catalogado de alta energía y no escalable a nivel industrial. Los resultados obtenidos indicaron que 1 h de molienda disminuye la energía aparente de activación para la reducción de la baritina de 519 a 276 kJ/mol, lo cual acarrea una disminución de la temperatura final del proceso de 1300 a 950°C, con una conversión del 100 %.

De modo de prevenir la reconversión del BaS a BaSO₄ durante las últimas etapas del proceso de carborreducción, producto de la infiltración de oxígeno debido al agotamiento del carbón, Kale et al. [7] propusieron el uso de briquetas. Basados en los resultados obtenidos, ellos reportaron un incremento en la eficiencia del proceso de carborreducción, lo cual se vería reflejado en una reducción de un 19% de los requerimientos de baritina, en comparación al proceso convencional de producción de BaCO₃ precipitado.

Teniendo en cuenta los antecedentes entregados anteriormente, el presente trabajo tuvo como objetivo estudiar el efecto de la formación de briquetas sobre el grado de conversión de un concentrado de baritina proveniente del sector de Puquios, Región de Atacama, Chile. Se espera que al aumentar el contacto entre los reactantes, se alcance conversiones superiores a 80% en tiempos cortos de tratamiento. Adicionalmente, como consecuencia de la disminución del área de contacto carbón-aire, se espera disminuir la pérdida de carbón producto de su oxidación a bajas temperaturas, lo cual contribuiría a alcanzar un mayor grado de conversión.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se prepararon briquetas cilíndricas de 32 mm de diámetro y 8 mm de alto formadas por 3,33 g de concentrado de baritina con una ley de 96,5% de BaSO₄ (sector Puquios, Región de Atacama, Chile), 6,66 g de carbón coque y 1 ml de almidón de maíz como aglutinante. Se aplicó una presión de 250 Kg/cm² por un tiempo de 4 minutos. El secado se realizó a temperatura ambiente, por un tiempo de 8 h. Tanto la baritina como el carbón coque utilizados presentaron una granulometría 100% -18# ASTM.

Los ensayos isotérmicos se realizaron en una horno Nabertherm LHT 04/16 SW durante 0,25; 0,50; 1,00 y 2,00 h, a temperaturas de 900, 1100 y 1300°C. La velocidad de calentamiento utilizada hasta alcanzar las temperaturas de trabajo fue de 30°C/min. Todas las pruebas se desarrollaron bajo atmósfera de aire. El grado de

conversión se determinó utilizando difracción de rayos X (DRX) empleando un equipo Shimadzu XRD 6100. Adicionalmente, los productos de la carborreducción fueron caracterizadas mediante microscopia electrónica de barrido (MEB), utilizando un microscopio Zeiss EVO MA-10 equipado con un detector de espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS) marca Oxford X-maxN 20 SDD.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

De modo de determinar el grado de conversión durante la carborreducción utilizando la técnica de difracción de rayos X, se fabricaron 4 muestras compuestas de concentrado de baritina (96.5 % pureza) y BaS (99.9% de pureza, marca Sigma Aldrich), en proporciones baritina/BaS de 0,25; 1,00; 3,00 y 4,00. Para efectos del análisis, se consideraron las intensidades integrales de la difracción de los planos (002) para la baritina y (200) para el BaS. La Figura 1 muestra el ajuste matemático entre la razón de mezcla y la razón de intensidades de difracción. Como se aprecia, los datos son representados por una línea recta, con un coeficiente de correlación de 0.981. El que los datos experimentales se hayan ajustaos a una línea recta, corrobora lo predicho por la teoría de difracción de rayos X [8], entregando solidez al análisis propuesto. De esta forma, mediante la ecuación de ajuste propuesta, se puede determinar la proporción en que se encuentran la baritina y el BaS en muestra cualquiera, conociendo únicamente la razón de las intensidades de difracción de los planos (002) de la baritina y (200) del BaS.

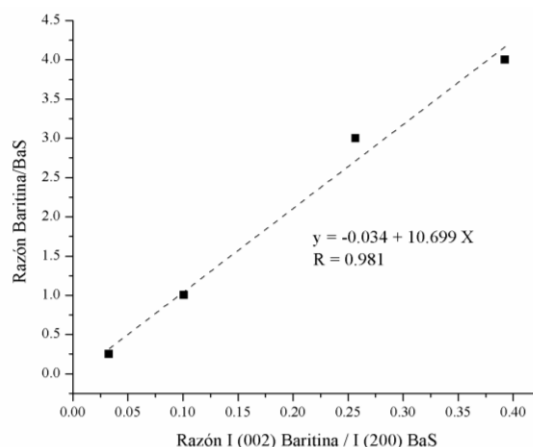


Figura 1. Ajuste entre la razón de baritina/BaS y la razón de intensidades integrales entre los planos (002) de la baritina y (200) del BaS.

La Tabla 1 presenta el grado de conversión para cada temperatura y tiempo bajo estudio. Se observa que a medida que el tiempo de proceso se incrementa, el grado de conversión disminuye para las 3 temperaturas. Lo anterior se debe a la verificación del proceso de reconversión de BaS a BaSO₄ (BaS + 2O₂ → BaSO₄), producto del agotamiento del carbón. Adicionalmente, se aprecia que para las tres temperaturas ensayadas, se alcanzan conversiones sobre un 80% para 0,25 h de tratamiento.

Tabla 1. Grado de conversión de las muestras carborreducidas

Tiempo, h	Temperatura, °C		
	900	1100	1300
0,25	82,60	81,71	86,39
0,50	51,10	64,26	78,65
1,00	59,37	63,18	51,39
2,00	45,95	32,30	1,87

De modo de ejemplificar el comportamiento de las briquetas frente al proceso de carborreducción, la Figura 2

presenta la comparación entre los difractogramas de rayos X obtenidos a partir de muestras sometidas a 1300°C durante 0,25; 1,00 y 2,00 h. Con el objeto de observar en mejor forma la relación de intensidades de los compuestos presentes, los difractogramas se encuentran normalizados considerando la intensidad de difracción del plano (200) del BaS ($2\theta = 27.9^\circ$). Se aprecia que la intensidad de los planos de baritina prácticamente son imperceptibles en la muestra con 0.25 h de tratamiento, lo cual es un claro indicio que la gran parte de este mineral ha sido transformada a BaS. A medida que el tiempo de carborreducción aumenta, se observa un incremento en la intensidad de difracción del BaSO₄, lo cual se debe a la reconversión del BaS, producto de su reacción con el oxígeno.

Las Figuras 3 presentan micrografía MEB y análisis EDS de la muestra sometida a 1300°C por 0,25 h. Se observa que las partículas presentan agujeros, posiblemente sectores de reacción baritina-carbón en estado sólido. Los análisis EDS revelaron una alta presencia de Ba y S, con una baja concentración de oxígeno. Lo cual es evidencia de conversión de la baritina a BaS. El alto contenido de carbono se debe a que los polvos observados fueron montados sobre una cinta de grafito.

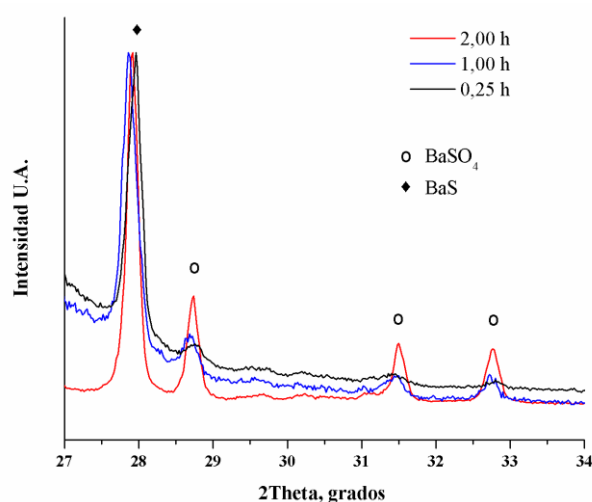


Figura 2. Difractogramas de rayos X comparativos de briquetas sometidas al proceso de carborreducción durante 0.25, 1.00 y 2.00 h a 1300 °C.

Por otro lado, la Figuras 4 presentan micrografía MEB y análisis EDS de la muestra sometida a 1300 °C por 2,00 h. No se aprecian los agujeros característicos de la muestra con 0.25 h de tratamiento. La superficie de las partículas es mucho más lisa, presentando numerosas grietas, las cuales presumiblemente fueron originadas por el cambio de volumen que implica la reconversión del BaS a BaSO₄. Los análisis de EDS muestran un incremento de la concentración de oxígeno, en comparación con la muestra tratada durante 0.25 h (Figura 3 (b)), corroborando los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X.

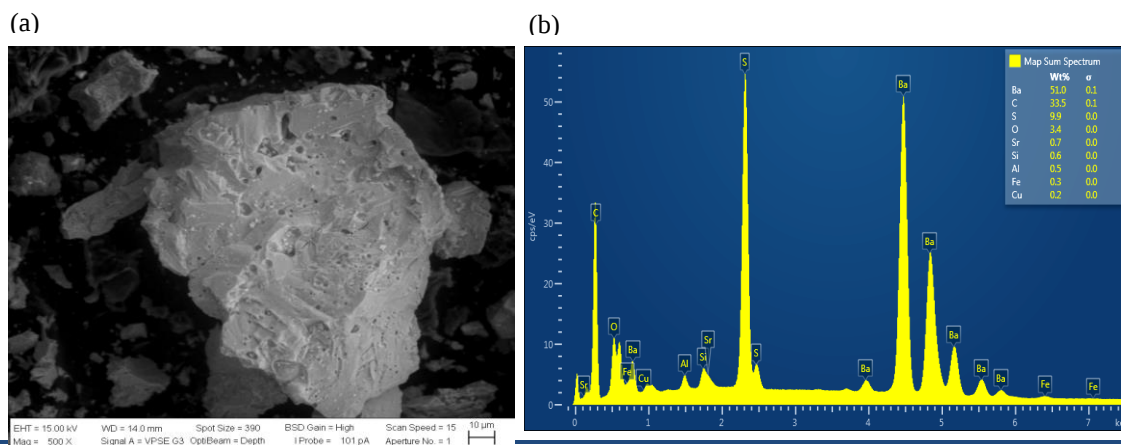
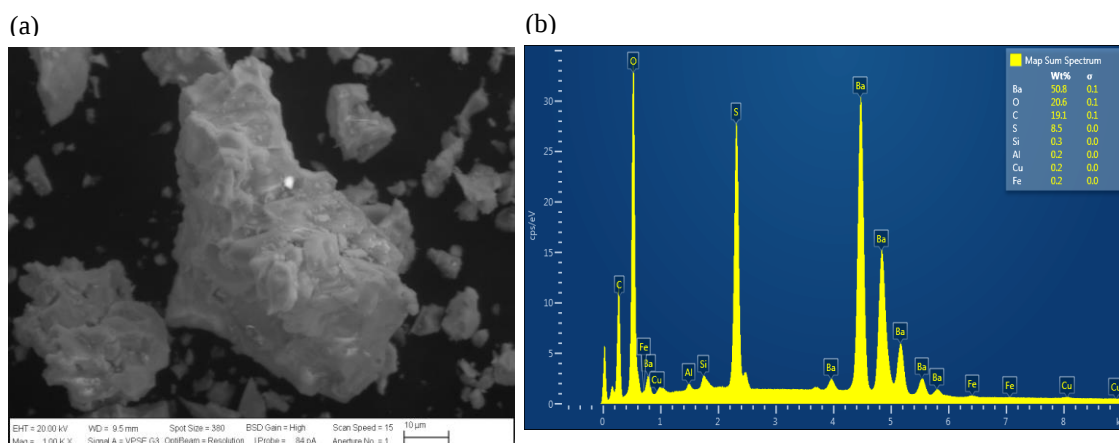


Figura 3. (a) Micrografía MEB de muestra carborreducida a 1300°C por 0,25 h y (b) análisis EDS.**Figura 4.** (a) Micrografía MEB de muestra carborreducida a 1300°C por 2,00 h y (b) análisis EDS.

4. CONCLUSIONES

En base a los resultados obtenidos, es posible concluir que cuando se trabaja con briquetas de baritina y carbón (razón baritina: carbón; 2:1) a temperaturas tan bajas como 900°C, es posible alcanzar conversiones sobre el 80%, en tiempos relativamente cortos (0,25 h). El alto grado de conversión obtenido, puede explicarse en parte, considerando el íntimo contacto alcanzado entre la baritina y carbón producto del briquetado. Adicionalmente, se determinó que durante el proceso de carborreducción es necesario controlar rigurosamente la temperatura y tiempo de proceso, de modo de evitar la reconversión del BaS a BaSO₄, producto del agotamiento del carbón y la consiguiente reacción del BaS con el oxígeno existente en el aire.

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer al proyecto FONDEF D13R20004 por financiar el desarrollo de este trabajo. Además a los proyectos FONDEQUIP EQM130125 y EQUV-003, por subsidiar los análisis de microscopia electrónica de barrido y difracción de rayos X. Adicionalmente, M. Naveas quiere agradecer a la Universidad de Atacama por financiar su beca de postgrado.

5. REFERENCIAS

- [1]. McKetta J. Encyclopedia of Chemical Processing and Design, New York (USA): Marcel Dekker, 1977.
- [2]. Jamshidi S. y Salem A. Thermochim. Acta. 2010; 503-504 (1): 108-114.
- [3]. Jagtap S., Pande A. y Gokarn A. Ind. Eng. Chem. Res. 1990; 29 (5): 795-799.
- [4]. Gokarn A., Pradhan S., Pathak G. y Kulkarni S. Fuel 2000; 79 (7): 821-827.
- [5]. Salem A., Tavakkoli Osgouei Y. y Jamshidi S. Iran. J. Chem. Eng. 2010; 7 (2): 58-67.
- [6]. Guzmán D., Fernández J., Ordoñez S., Aguilar C., Rojas P.A. y Serafini, D. Int. J. Miner. Process 2012; 102-103: 124-129.
- [7]. Kale B.B., Kulkarni S.S. y Gokarn A.N. Environmental and Waste Management, Jamshedpur (India): Eds. A. Bandyopadhyay, N.G. Goswami and P.R. Rao, 1998.
- [8]. Suryanarayana C., Grant Norton M. X-Ray Diffraction: A Practical Approach, New York (USA): Plenum Press, 1998.

INFLUENCIA DE LA MINERALOGÍA DE ALTERACIÓN EN EL COMPORTAMIENTO HIDRÁULICO Y MECÁNICO DEL MINERAL EN EL PROCESO DE HEAP LEACHING

Álvaro Marchant^{1*}, Oscar Jerez²

1: Departamento de Ciencias de la Tierra, Universidad de Concepción, Concepción, Chile

2: Instituto de Geología Económica Aplicada, Universidad de Concepción, Concepción, Chile

* e-mail: Alvaro.marchant.s@gmail.com

RESUMEN

El flujo de soluciones durante el proceso de heap leaching genera cambios en las propiedades mecánicas e hidráulicas de las pilas de lixiviación. Este trabajo busca relacionar la mineralogía de alteración con estos parámetros mediante una caracterización mineralógica por microscopía óptica, difracción de rayos X y ensayos estándar usados en mecánica de suelos, aplicados a sondajes de aire reverso provenientes de un pórfido cuprífero. Los resultados indican que la intensidad de la alteración cuarzo-sericítica ejerce un control sobre la distribución de conductividades hidráulicas y plasticidad, la presencia de arcillas expansivas en estos materiales está directamente relacionada al cambio de volumen observado en los ensayos de permeabilidad y el uso de soluciones salinas disminuye el potencial de expansión de estas especies, lo que aumenta la conductividad hidráulica por la disminución de la obstrucción de microporos.

Palabras Claves: Conductividad hidráulica, Pilas de lixiviación, Alteración hidrotermal, Arcillas, Plasticidad.

INFLUENCE OF ALTERATION MINERALOGY ON THE HYDRAULIC AND MECHANIC BEHAVIOUR OF THE ORE IN THE HEAP LEACHING PROCESS

ABSTRACT

The flow of solutions during the heap leaching process generates changes in the mechanical and hydraulic properties of the heaps. This article tries to establish relationships between the alteration mineralogy and this properties through a mineral characterization by optical microscopy and X-ray diffraction along with standard soil mechanic tests on reverse circulation drillholes samples from a porphyry copper deposit. The results show that the intensity of the quartz-sericite alteration controls the distribution of the hydraulic conductivity and plasticity, the presence of swelling clays in this materials is directly related to volume changes in permeability test and the use of saline solutions decreases the swelling capabilities of this minerals, which increases the hydraulic conductivity through a decay in micro-pore obstruction.

Keywords: Hydraulic conductivity, Heap leaching, Hydrothermal alteration, Clays, Plasticity.

1. INTRODUCCIÓN

Durante el proceso de heap leaching, el flujo de soluciones genera cambios en las propiedades mecánicas e hidráulicas de las pilas de lixiviación, los cuales están condicionados por la interacción de estas soluciones con las partículas del material constituido principalmente por minerales de ganga. Este estudio busca estimar cómo se relaciona la mineralogía de alteración con las propiedades mecánicas e hidráulicas, mediante una caracterización mineralógica y ensayos estándar usados en mecánica de suelos.

2. PARTE EXPERIMENTAL

El material estudiado consiste en chip de roca de 15 sondajes de aire reverso, provenientes de dos sectores de la zona supérgena de un depósito del tipo pórfido de cobre (en este estudio nombrados X e Y). Estos fueron caracterizados mineralógicamente mediante microscopía óptica en secciones pulidas-transparentes de briquetas de la fracción entre 5# y 35# ASTM del sondaje. Esta fue complementada mediante difracción de rayos X en roca total, cuantificada mediante el software TOPAS de Bruker, y en la fracción argílica (<2 µm) para identificar la mineralogía de arcilla presente. La proporción entre las familias de arcillas fue calculada mediante

la comparación entre las intensidades de sus peaks característicos [1].

Paralelamente, fueron realizadas pruebas de plasticidad en la fracción <10# ASTM para establecer el Límite Líquido (LL), Límite Plástico (LP) e Índice de Plasticidad (IP). El LL fue determinado mediante el penetrómetro de cono según la norma BS 1377-2 [2] y LP según el método de la norma ASTM D 4318-10 [3]. Se utilizó el permeámetro de carga variable Humboldt HM-5891A, recomendado para materiales finos, para determinar la conductividad hidráulica (k) sin compactación previa en agua destilada. Además se realizaron ensayos de permeabilidad con soluciones de NaCl (0.5 y 2 M) y agua de mar en 4 y 3 muestras respectivamente.

Finalmente, se utilizó el analizador de tamaños por difracción láser Fritsch Analysette 22 con unidad de dispersión húmeda para conocer la distribución granulométrica del material, en una cantidad cercana a 1 g en agua destilada.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El análisis microscópico de las muestras indica que éstas poseen alteraciones hidrotermales características de las zonas intermedias a profundas de un pórfido de cobre tales como; potásica (rica en biotita), clorítica y cuarzo-sericita (Figura 1) y una alteración supérgena moderada a pervasiva sobreimpuesta que reemplaza la mineralogía hipógena, aportando minerales de arcilla e hidróxidos de hierro. Además es posible identificar minerales asociados a estas alteraciones como anhidrita y calcita.

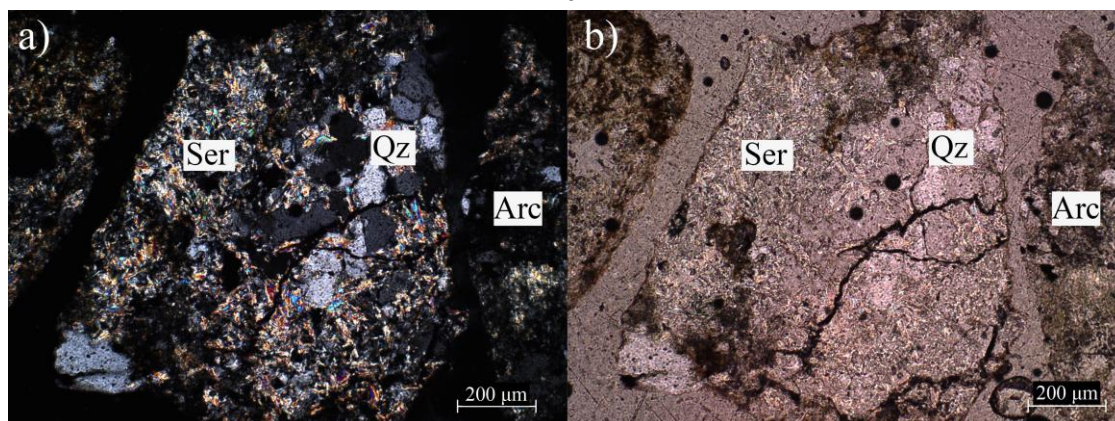


Figura 1. Alteración cuarzo-sericita. a) Nícoles cruzados. b) Nícoles paralelos. Ser: Sericita. Qz: Cuarzo. Arc: Arcillas.

El estudio cuantitativo por difracción de rayos X en roca total muestra un predominio de cuarzo y muscovita (sericita) en la mayoría de las muestras analizadas, indicando que la alteración dominante en el material es la cuarzo-sericítica. Es posible observar una diferencia en la intensidad de la alteración entre los dos sectores del depósito estudiado. El sector X posee una alteración predominantemente cuarzo-sericítica moderada, en comparación al sector Y, donde ésta es intensa. Los difractogramas de la fracción argílica indican una amplia presencia de las 4 principales familias de arcilla correspondientes a caolines, illitas/micas, cloritas y esmectitas (arcillas expansivas).

Los resultados de los ensayos de plasticidad indican un material de media a baja plasticidad con LL entre 18 y 27 %, LP entre 12 y 17 % e IP entre 5 y 10 %. Junto con la distribución granulométrica obtenida por difracción láser es posible clasificar el material como arcillas y limos de baja a media plasticidad según el sistema unificado de clasificación de suelos USCS [4] con bajo potencial de expansibilidad. La conductividad hidráulica se encuentra entre 1.68×10^{-6} y 1.06×10^{-4} cm/s, característico para materiales de esta clasificación.

Los principales controles sobre los Límites de Atterberg son el contenido de partículas menores a 2 μm, la mineralogía de arcilla, el catión de intercambio de la solución y la presencia de materia orgánica [5]. En este caso, sólo los dos primeros son de importancia debido a que todas las pruebas son realizadas en agua destilada y no ha sido detectada materia orgánica en el material. La Figura 2a muestra las diferencias entre el LL, LP e IP de ambos sectores. Preliminarmente esto podría ser explicado por las diferencias de porcentaje de partículas tamaño arcilla en cada sector (figura 2b).

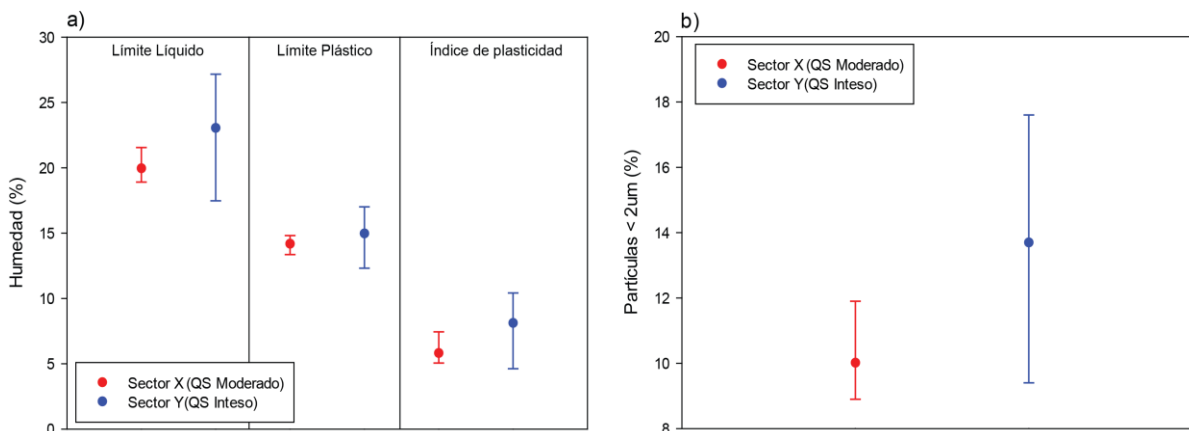


Figura 2. a) Distribución de Límites de Atterberg e Índice de plasticidad. b) Contenido de partículas menores a 2 μm de muestras provenientes del sector X e Y. QS: Alteración cuarzo-sericítica.

Para evaluar la influencia de la mineralogía de arcilla en la plasticidad, fueron comparados sondajes con contenidos similares de partículas menores a 2 μm (Tabla 1). En el grupo formado por las muestras M-6, M-7 y M-11 se observa un aumento de la plasticidad a medida que crece el contenido de esmectita. Por otra parte las muestras M-2 y M-4, con porcentajes de esmectita semejantes, el incremento de plasticidad puede ser explicado por el aumento del caolín. Pese a esto, no es posible hacer un modelo del rol de cada especie en el control de la plasticidad en el total del material, pero si es posible destacar la importancia de estos dos minerales.

Tabla 1. Límites de Atterberg y mineralogía de arcilla para muestras con contenido similar de partículas <2 μm.

Muestra	< 2 μm (%)	LL	LP	IP	Esmectita (%)	Ilita/Mica (%)	Caolín (%)	Clorita (%)
M-6	12.6	17.5	12.9	4.6	0	10.1	1.4	1.1
M-7	12.4	23.5	15.1	8.4	0.4	6.2	4.9	1.0
M-11	12.5	27.5	17.0	10.2	2.6	5.5	2.7	1.7
M-2	16.2	20.4	14.0	6.4	0.9	7.2	4.4	3.7
M-4	16.5	26.3	16.2	10.2	0.8	4.3	8.8	2.6

De similar manera que en la plasticidad, es posible notar discrepancias en las conductividades hidráulicas entre ambos sectores (Figura 3a). Este contraste se atribuye a las diferentes distribuciones granulométricas promedio de los sectores, las que a su vez responden a distintas intensidades de la alteración cuarzo-sericítica observada entre ambos (Figura 3b).

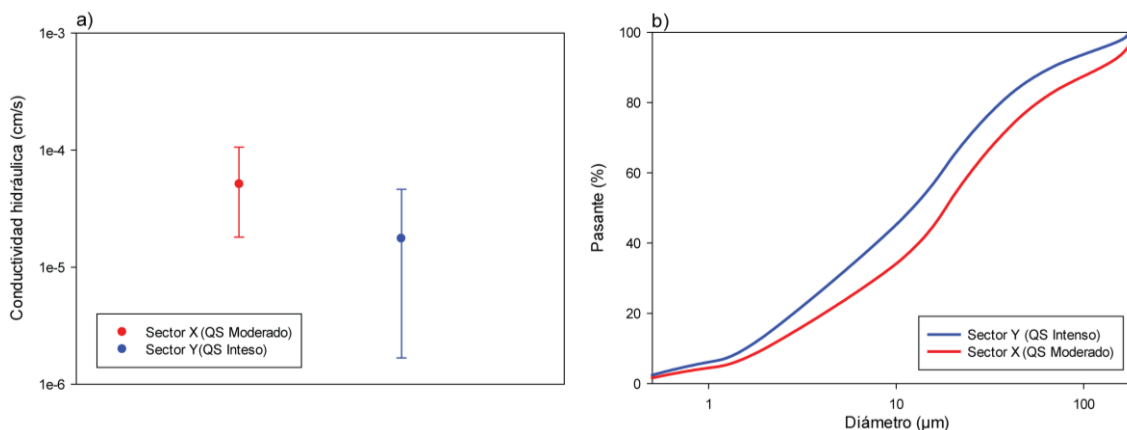


Figura 3. a) Distribución de conductividad hidráulica. b) Distribución granulométrica promedio de las muestras provenientes del sector X e Y. QS: Alteración cuarzo-sericítica.

Debido a los antecedentes mineralógicos ya descritos, la reducción de volumen por consolidación durante el ensayo de permeabilidad estaría condicionada por la presencia de minerales con capacidad de expansión tales como arcillas expansivas (esmeclitas) y anhidrita. Debido a la duración del ensayo, el efecto de la anhidrita no sería observable debido a que la transformación de esta especie a yeso ocurre en el mediano y largo plazo, por lo que solo tiene influencia el hinchamiento físico de las esmeclitas [6]. La Figura 4 muestra la relación entre el contenido de esmeclita y la reducción de volumen observada en los ensayos.

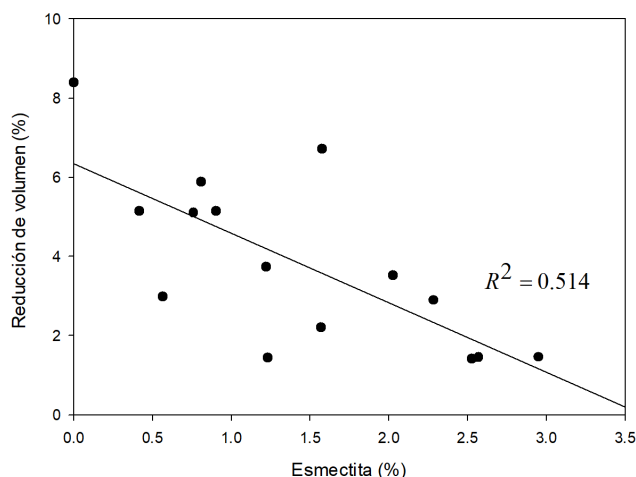


Figura 4. Relación entre la reducción de volumen durante el ensayo de permeabilidad y el contenido de esmeclita.

Complementario a los ensayos de permeabilidad en agua destilada, se desarrollaron ensayos con soluciones de NaCl (Figura 5a) y agua de mar (Tabla 2). Los resultados muestran un aumento en la conductividad hidráulica a medida que aumenta la concentración de NaCl y en agua de mar, con respecto al uso de agua destilada. Este aumento tiene origen en la disminución del potencial de expansión de la esmeclita y en consecuencia la obstrucción de microporos, esto debido a una reducción en el espesor de la doble capa eléctrica de las partículas de esmeclita, por una rápida caída de la fuerza de repulsión causada por la alta concentración de cationes en la solución. Ésta pérdida se hace más notoria con el aumento de la concentración catiónica y valencia del catión [7]. El efecto también se ve reflejado en una mayor reducción de volumen por consolidación durante el ensayo (Figura 5b).

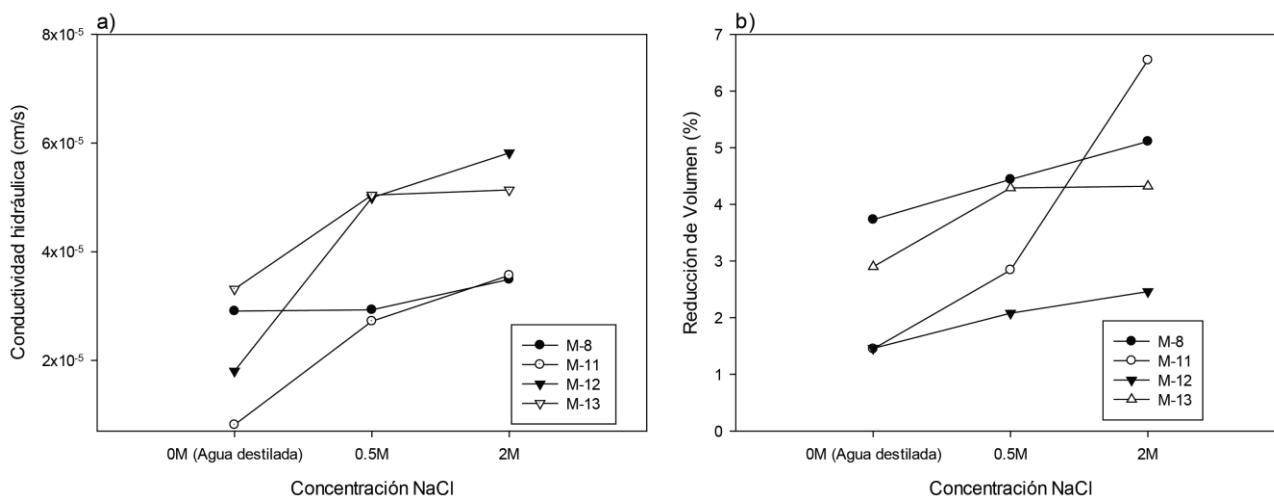


Figura 5. a) Conductividad hidráulica medida en agua destilada y soluciones de NaCl. b) Reducción de volumen durante el ensayo de permeabilidad en agua destilada y soluciones de NaCl.

Tabla 2. Conductividad hidráulica en cm/s en agua destilada y en agua de mar.

Solución	M-8	M-12	M-13
Agua destilada	2.93×10^{-5}	4.99×10^{-5}	5.04×10^{-5}
Agua de mar	3.72×10^{-5}	6.20×10^{-5}	5.76×10^{-5}

4. CONCLUSIONES

Los resultados muestran que existe una relación entre la intensidad de la alteración cuarzo-sericítica y la distribución granulométrica del material, presentando granulometrías más finas a medida que esta alteración es más intensa. Esto condiciona los resultados de plasticidad como también la conductividad hidráulica de las muestras estudiadas.

El rol de cada especie mineralógica en el control de la plasticidad en muestras con amplia variabilidad en el contenido de arcillas resulta complejo, debido a la gran cantidad de factores que influyen en ésta propiedad. Pese a esto, es posible destacar el rol del caolín y la esmectita en los sondeos estudiados cuya presencia aumenta la plasticidad.

La presencia de arcillas expansivas tiene influencia directa en los cambios de volumen observados en los ensayos de permeabilidad. La presión de expansión de la esmectita durante la saturación de la muestra actúa en contra de la consolidación, reduciendo la variación de volumen.

El uso de soluciones salinas puede aumentar la conductividad hidráulica en el proceso de lixiviación de un material con arcillas expansivas, esto debido a la disminución del espesor de la doble capa eléctrica y por lo tanto, una inhibición de la capacidad de aumentar su volumen y obstruir microporos.

La aplicación de test estándar de mecánica de suelos, acompañada de una caracterización mineralógica adecuada, aplicadas en un gran número de muestras, puede generar una metodología predictiva del comportamiento hidráulico y mecánico de pilas de lixiviación a bajo costo, permitiendo la identificación de zonas problemáticas y la incorporación de estos parámetros en los modelos geometalúrgicos.

5. REFERENCIAS

- [1]. Johns W, Grim R, Bradley, W. Quantitative estimations of clay minerals by diffraction methods. Journal of Sedimentary Petrology. 1954; 24 (4): 242-251.
- [2]. Norma BS 1377-2. Methods of test for soils for civil engineering puposes. Classification tests. Milton Keynes (UK): British Standars Institution. 1990.
- [3]. Norma ASTM D 4318-10. Standard Test Methods for Liquid Limit, Plastic Limit, and Plasticity. Pennsylvania (EE.UU.): American Society for Testing and Materials, 2010.
- [4]. Norma ASTM D 2487-11. Standard Practice for Classification of Soils for Engineering Purposes (Unified Soil Classification System). Pennsylvania (EE.UU.): American Society for Testing and Materials, 2011.
- [5]. Lal R, Shukla, M. Principles of soils physics. New York (EE.UU.): Marcel Dekker, Inc., 717 pp.
- [6]. Del Campo J, M. Análisis del fenómeno de la expansividad de materiales en túneles construidos en anhidrita: Consecuencias y experiencias. Materiales de Construcción. 2012; 62 (308): 583-595.
- [7]. Mitchell J, Soga, K. Fundamentals of soil behaviour. 3ra Edición. New York (EE.UU.): John Wiley & Sons., 592 pp.

LIXIVIACIÓN DE ORO DESDE CONCENTRADOS POLIMETÁLICOS DE ALTA Y BAJA LEY, UTILIZANDO TIOSULFATO EN MEDIO AMONICAL

Patricio Navarro^{1*}, Daniel Espinoza¹, Cristian Vargas¹

1: Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Santiago de Chile. Santiago, Chile

*e-mail: patricio.navarro@usach.cl

RESUMEN

Se estudió la lixiviación de oro con tiosulfato, en un medio amoniacal. Los concentrados con los cuales se trabajó contenían 44,1 y 71,4 (g/t) de oro respectivamente, las principales especies mineralógicas presentes corresponden a blenda (ZnS), calcopirita (CuFeS₂), galena (PbS), pirita (FeS) y ganga. Las pruebas fueron realizadas en un reactor agitado, con tiempo máximo de contacto de 50 horas. Se estudiaron los parámetros pH, concentración de tiosulfato y concentración de Cu(II). Se alcanzaron las mayores disoluciones de oro a pH 10,5; 74,1 (g/l) de tiosulfato y 3,18 (g/l) de ión cúprico, con recuperaciones de oro de 84% para el concentrado de baja ley y 82% para el de alta ley.

Palabras claves: lixiviación, concentrado, oro, tiosulfato, amoniacal.

LEACHING OF GOLD FROM POLYMETHALIC CONCENTRATES OF HIGH AND LOW GRADE USING THIOSULFATE IN AMMONIACAL MEDIUM

ABSTRACT

The leaching of gold with thiosulfate in an ammoniacal media was studied. The concentrates contained 44.1 and 71.4 (g/t) of gold respectively, the main mineralogical species present correspond to sphalerite (ZnS), chalcopirite (CuFeS₂), galena (PbS), pyrite (FeS) and gangue. The tests were carried out in a stirred reactor, with a maximum contact time of 50 hours. The parameters pH, thiosulfate and Cu (II) concentration were studied. The gold dissolved mostly at pH 10.5; 74.1 (g/l) of thiosulfate and 3.18 (g/l) of cupric ion, with gold recoveries of 84% for the low-grade concentrate and 82% for the high grade.

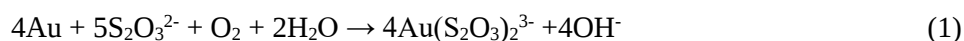
Keywords: leaching, concentrate, gold, thiosulfate, ammonia

1. INTRODUCCIÓN

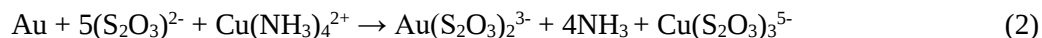
La cianuración, como proceso industrial para la disolución de oro, ha sido utilizada por un extenso periodo de tiempo, debido a la alta eficiencia de extracción a partir de una gran variedad de minerales y/o concentrados, bajos costos de producción y a la simpleza del proceso. Por otra parte, el cianuro presenta algunos problemas, como una elevada toxicidad, lo cual se traduce en problemas ambientales, produciendo incompatibilidad con normas ambientales que regulan los residuos de las plantas mineras alrededor del mundo. Además, el cianuro presenta bajas velocidades de disolución con respecto a otros agentes lixiviantes, baja disolución de minerales refractarios no es selectivo y forma complejos con una gran variedad de iones metálicos, como los llamados cianicidas, elevando su consumo [1-4].

Uno de los agentes lixiviantes que minimiza los problemas mencionados anteriormente es el tiosulfato, produciendo incrementos en la velocidad de disolución del oro al ser utilizado en medio amoniacal.

La disolución de oro en soluciones con tiosulfato puede ser catalizada por el cobre [5-6], el cobre (II) es un oxidante muy efectivo para la disolución del oro, siempre que este sea utilizado en medio amoniacal, a través de la especie cuprotetramina [7]. La reacción de disolución de oro con tiosulfato y oxígeno en soluciones alcalinas ocurre muy lentamente y puede ser expresada a través de la ecuación 1.



La reacción anterior puede ser catalizada en presencia de Cu (II) y amoníaco, siendo la nueva estequiometría:



En tabla 1, se presentan complejos de oro en diferentes medios, con sus respectivas constantes de estabilidad.

Tabla 1. Constantes de estabilidad para diferentes complejos de oro

Especies	Log K	Estructura
$\text{Au}(\text{CN})_2^-$	38,3	Lineal
$\text{Au}(\text{SCN})_2^-$	17,0	Lineal
$\text{Au}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_2^+$	23,3	Lineal
AuCl_4^-	25,6	Cuadrada Plana
$\text{Au}(\text{NH}_3)_2^+$	26,0	Lineal
$\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	28,0	Lineal
$\text{Au}(\text{SCN})_4^-$	32,0	Cuadrada Plana

Diversos investigadores han reportado diferentes condiciones de trabajo, por ejemplo, pH en el rango de 10 a 11 [8-9], además se ha corroborado que la presencia de cuprotetramina puede incrementar la velocidad de la reacción con respecto al uso de oxígeno como oxidante [10-12], sin embargo, concentraciones muy elevadas de Cu (II), pueden provocar la oxidación parcial del tiosulfato, produciendo una disminución de este, disminuyendo la eficiencia de disolución de oro. También, no es adecuada una muy elevada concentración de tiosulfato, dado que puede ocurrir su oxidación a politionatos, afectando la velocidad del proceso. [13]

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

2.1.1 Concentrado

Para las pruebas de lixiviación se emplearon dos tipos de concentrado: uno de baja ley de oro con un contenido de 44.1 g/t, y otro de alta ley, con un contenido de 71.4 g/t, se encontró la presencia de plata, cobre, cinc, plomo, hierro entre otros, y se destaca la presencia de las siguientes especies mineralógicas, pirita, blenda, galena, calcopirita, indicios de covelina, trazas de calcosina, bornita y cuprita. Por su parte el oro se encuentra en forma de electrum, mientras que la plata está distribuida tanto en el electrum como en otras especies, formando parte de proustita, pirargirita y argentita.

2.1.2 Soluciones Lixiviantes

Para la preparación de las soluciones de oro se utilizó agua destilada desmineralizada y reactivos químicos de grado analítico, tales como: tiosulfato de amonio $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3]$ y sulfato de cobre pentahidratado $[\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$, dosificando estos reactivos en diferentes concentraciones iniciales, variando el pH de la solución, manteniéndolo en un rango cercano a pH 10.

2.2 Metodología Experimental

Para todas las pruebas realizadas, las condiciones experimentales generales corresponden a una masa de concentrado de 500 (g), 1 (l) de solución con concentración de reactivos propios de cada experiencia. Todas las pruebas se llevaron a cabo en reactores agitados mecánicamente, el tiempo de lixiviación fue de 50 (h) a temperatura ambiente de 25°C. Se tomaron muestras de sólidos y líquido, a diferentes tiempos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1 Caracterización de los Concentrados

Se determinó la ley de oro para los diferentes tamaños de partículas, tanto para concentrado A (ley baja) y concentrado B (ley alta), encontrándose un 43,94% y 40,22% sobre malla 200 Tyler; 23,63% y 27,75% bajo malla 200 y sobre malla 400; 32,43% y 32,03% bajo malla 400. Por otra parte, el oro se encuentra como oro libre (11,24% bajo malla 400), asociado con calcopirita y blenda (11,12% sobre malla 100, 11,8% sobre malla 250), y asociado a la ganga (10,32% sobre malla 250; 20,89% sobre malla 400, 34,64% bajo malla 400). Las principales especies mineralógicas corresponden a blenda (ZnS), calcopirita (CuFeS₂), galena (PbS), pirita (FeS) y ganga. La tabla 2 presenta la composición química de ambos concentrados.

Tabla 2. Composición química para concentrados A y B.

Composición Química							
Concentrado	Au (g/t)	Ag (g/t)	Zn %	Cu %	Pb %	Fe %	Cd %
A	44,1	408,5	30,4	1,4	14	7,9	0,17
B	71,4	454,7	26,6	2,1	11,8	12,1	0,15

3.2 Cinéticas de disolución de oro

En figura 1 se muestran los resultados de las cinéticas de disolución de oro para el concentrado de baja y alta ley. Se puede apreciar que las mayores disoluciones son obtenidas a una concentración inicial de 74,1 (g/l) de tiosulfato; 3,18 (g/l) de cobre y pH de 10,5; con recuperaciones de 84 y 82% para concentrado A y B, luego de 50 horas de proceso. Para concentraciones menores de tiosulfato y pH alrededor de 10, disminuye la disolución de oro debido a la menor concentración inicial de tiosulfato y la posible mayor degradación debido al pH de trabajo.

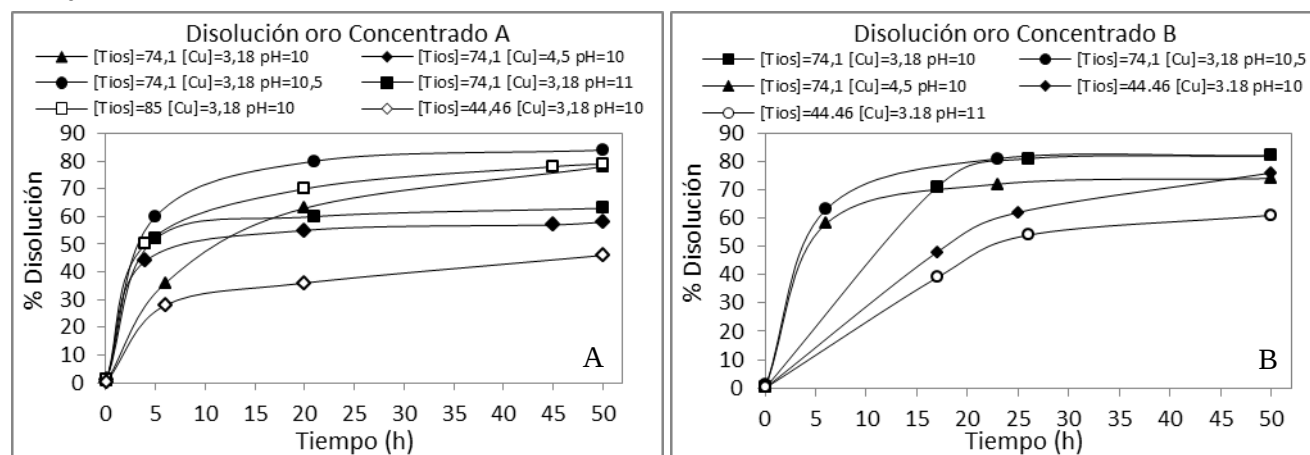


Figura 1. Cinética de disolución para los concentrados A y B, para todas las pruebas realizadas con diferentes concentraciones de reactivos.

3.3 Efecto de la concentración de Tiosulfato y de Ion Cúprico

En figura 2A, se presentan las curvas cinéticas para ambos concentrados con diferentes concentraciones iniciales de tiosulfato, las concentraciones de cobre y el pH fueron mantenidos constantes. Para ambos concentrados las mayores recuperaciones de oro alcanzaron valores alrededor de 80%, con concentraciones de 74,1 g/l de tiosulfato. En figura 2B, se mantuvo constante la concentración de tiosulfato y pH, variándose la concentración inicial de ion cúprico. Con la mayor concentración de cobre inicial se alcanzó una menor

disolución de oro en ambos casos, lo cual se atribuye a una mayor velocidad de oxidación del tiosulfato, ya que el cobre actúa como un elemento catalizador de esa reacción, lo cual hace disminuir la concentración residual de tiosulfato.

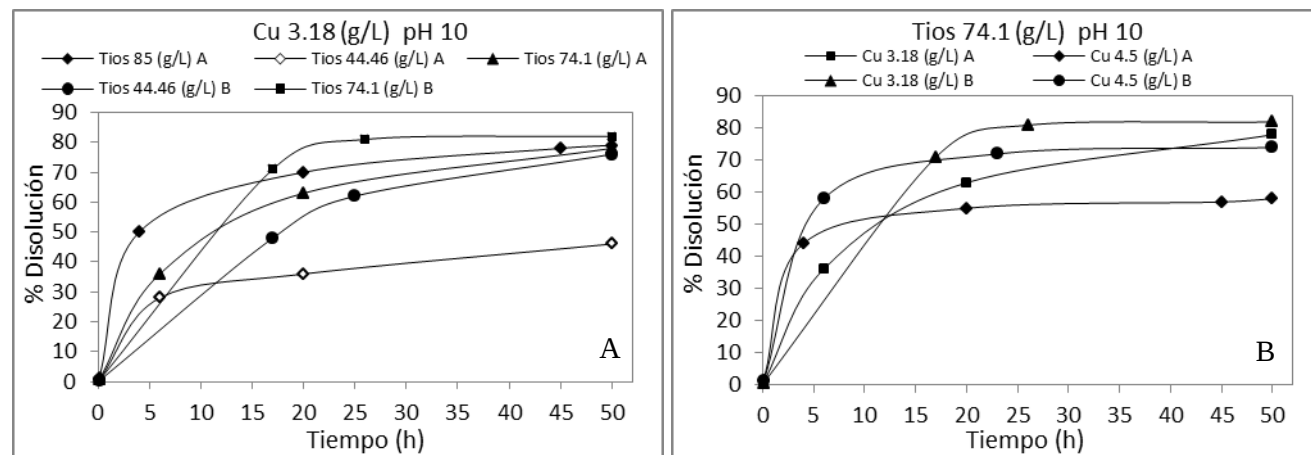


Figura 2. Cinética de disolución para el concentrado A y B, manteniendo fija en 3,18 (g/l) la concentración de cobre y pH 10, variando concentración de tiosulfato (Figura A). Concentración fija en 74,1 (g/l) de tiosulfato y pH 10, variando la concentración de cobre (Figura B).

3.4 Efecto del pH

En figura 3, se presentan las cinéticas de disolución para los concentrados A y B, variando el pH de la solución lixiviante. Se observa que inicialmente la velocidad de disolución de oro es mayor en ambos casos a pH 10,5.

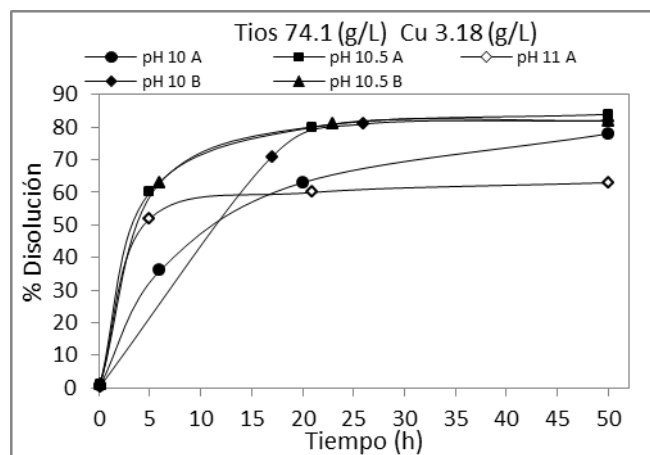


Figura 3. Cinética de disolución para los concentrados A y B, manteniendo fija en 3,18 (g/l) la concentración de cobre y 74,1 (g/l) la concentración de tiosulfato, variando el pH de la solución.

De igual forma, luego de 50 horas de proceso se alcanzaron los mayores porcentajes disolutivos de oro bajo la condición mencionada. Se estima que a este pH se minimiza la descomposición del tiosulfato, lo cual puede aumentar a pH menores y por otra parte se evita la precipitación de algún hidróxido metálico a pH mayores, los cuales podrían producir baja en la disolución, producto de su adhesión a la superficie de las partículas, actuando como una capa protectora.

4. CONCLUSIONES

Del estudio realizado es posible concluir lo siguiente.

- Es factible la disolución de oro desde concentrados polimetálicos sulfurados, con tiosulfato en medio amoniacal con ión cúprico como agente oxidante.
- Para ambos concentrados se encontró que la dosificación ideal de tiosulfato es de 74,1 (g/l); 3,18 (g/l) de ión cúprico y pH 10,5.
- Concentraciones de ión cúprico superiores a 3,18 (g/l) disminuyeron la disolución de oro, al igual que pH mayores a 10,5.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores del trabajo agradecen a la Universidad de Santiago el apoyo brindado a través de los proyectos Basales USA 1555-35 y USA 1555-LD.

6. REFERENCIAS

- [1] Marsden J, House I. The Chemistry of Gold Extraction, 2nd Ed. Society for Mining, Metallurgy and Exploration Inc. (SME), 2006, p. 276-281.
- [2] Zipperian D, Raghavan S, Wilson P. Hydrometallurgy. 1998; 19: 361-375.
- [3] Senanayake G. Hydrometallurgy. 2005; 77: 287-293.
- [4] Navarro P, Vargas C, Villarroel A, Alguacil F.J. Hydrometallurgy. 2002; 65: 37-42.
- [5] Guan Y, Han K. J. Electrochem. Soc. 1994; 141: 91-97.
- [6] Aylmore M, Muir D. Miner. Eng. 2001; 14 (2): 135-174.
- [7] Breuer P, Jeffrey M, "A Review of the Chemistry, Electrochemistry and Kinetics of the Gold Thiosulfate Leaching Process". En: Hydrometallurgy 2003 – Vol. I: The Minerals, Metals and Materials Society (TMS), 2003, p. 139-154.
- [8] Gámez S, De la Torre E. Revista Politécnica. 2015; 36(2): 42-48.
- [9] Senanayake G. Hydrometallurgy. 2012; 115-116: 1-20.
- [10] Grosse A, Dicinoski G, Shaw M, Haddad P. Hydrometallurgy. 2003; 69: 1-21.
- [11] Zelinsky A, Novgorodtseva O. Hydrometallurgy. 2013; 138: 79-83.
- [12] Ha V, Lee J, Huynh T, Jeong J, Pandey B,. Hydrometallurgy. 2014; 149: 118-126.
- [13] Rath R, Hiroyoshi N, Tsunekawa M, Hirajima T. European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection. 2003; 3(3): 344-352.

MODELACIÓN DE UNA BURBUJA OXIDANTE EN LA ETAPA DE DESULFURIZACIÓN DE COBRE BLISTER

Jorge Manríquez^{1*}, Cristián Vargas¹, Juan P. Droguett¹

1: Dpto. de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Santiago de Chile. Santiago, Chile

* e-mail: jorge.manriquez@usach.cl

RESUMEN

Se modeló el ascenso de una burbuja de aire y aire enriquecido en cobre blister utilizando el software COMSOL Multiphysics 5.3a, con el objetivo de comprender el comportamiento de la transferencia de masa por efecto convectivo. La geometría consta de dos subdominios, uno asignado al cobre blister que contiene inicialmente de 1 [%] de azufre disuelto y 0,5 [%] de oxígeno disuelto y otro una burbuja de aire y aire enriquecido 30 y 40% de oxígeno. Para modelar la transferencia de las especies se utilizaron las interfaces de Ingeniería Química donde se definieron las ecuaciones gobernantes, y las condiciones iniciales y de contorno. Para el flujo de fluido se utilizaron las ecuaciones de conservación de momentum más la ecuación de continuidad en régimen laminar ya que presentó mejor resolución para la velocidad de ascenso. Para el transporte de masa en la burbuja se emplearon las ecuaciones de Stefan – Maxwell para especies concentradas, y para el transporte de masa en el cobre fundido se utilizó la ley de Fick para especies diluidas.

Los resultados del modelo informan los perfiles de velocidad y concentraciones de oxígeno y dióxido de azufre en la burbuja y concentraciones de azufre y oxígeno disuelto en el cobre blister fundido.

Luego del post procesado y análisis de resultados, se concluye que la desulfurización del cobre blister está controlada por la transferencia de oxígeno dentro de la burbuja desde su seno hasta la interfase de reacción. El efecto convectivo debido al ascenso de la burbuja en el baño fundido conlleva a una baja tasa de remoción de azufre y disolución de oxígeno del baño en las superficies superior y lateral de la burbuja, mientras que favorece la remoción de azufre y disolución de oxígeno en la parte inferior donde se forma una estela. Con el aumento del enriquecimiento de oxígeno, el tiempo en que se agota el oxígeno aumenta y esta mayor masa de oxígeno remueve más azufre del baño y disuelve más oxígeno.

Palabras Claves: Modelación, Cobre Blister, Desulfurización, Burbujas.

MODELING OF A OXIDIZING BUBBLE IN THE BLISTER COPPER DESULFURIZATION STAGE

ABSTRACT

The rise of an air and air enriched bubble in blister copper was modeled using COMSOL Multiphysics 5.3a software, with the aim of understanding the behavior of mass transfer by convective effect. The geometry consists of two subdomains, one assigned to blister copper that initially contains 1 [%] of dissolved sulfur and 0.5 [%] of dissolved oxygen and another one of air and air bubble enriched 30 and 40% of oxygen. To model the transfer of the species, the Chemical Engineering interfaces were used where the governing equations and the initial and contour conditions were defined. For the fluid flow, the equation of conservation of momentum plus the equation of continuity in laminar regime were used since it presented better resolution for the ascent velocity. For mass transport in the bubble Stefan - Maxwell equations for concentrated species were used, and for the transport of mass in molten copper the Fick Law for diluted species was used.

The results of the model report the velocity profiles and concentrations of oxygen and sulfur dioxide in the bubble and concentrations of sulfur and oxygen dissolved in the blister copper.

After the post-processing and analysis of results, it is concluded that the desulfurization of blister copper is controlled by the transfer of oxygen inside the bubble from its bulk to the reaction interface. The convective effect due to the rise of the bubble in the molten bath leads to a low rate of sulfur removal and oxygen dissolution of the bath on the upper and lateral surfaces of the bubble, while favoring the removal of sulfur and oxygen dissolution in the lower part where a wake is formed. With the increase of oxygen enrichment, the time in which the oxygen is depleted increases and this greater mass of oxygen removes more sulfur from the bath and dissolves more oxygen.

Keywords: Modeling, Blister Copper, Desulfurization, Bubbles.

1. INTRODUCCIÓN

El burbujeo o inyección de gases es una de las operaciones más importantes en la pirometalurgia del cobre. Existen varios estudios de transferencia de masa entre cobre fundido y burbujas de gas, que se clasifican en dos grupos. El primero se refiere al estudio una sola burbuja de gas que asciende a través del cobre fundido el cual esta aparentemente limitado por transferencia de masa dentro de la burbuja [1]; y el segundo grupo se preocupa de enjambres de burbujas o chorros de gas inyectado llamados plumas, donde dentro del reactor esta puede localmente alcanzar el equilibrio, sin afectar el seno del cobre fundido [2].

Es el caso de la pirorrefinación de Cobre blister proveniente de la fusión de concentrados y posterior conversión de la mata a blister, en donde en una primera etapa se inyecta aire o aire enriquecido para oxidar el azufre menor al 1 %, lo que implica que este se encuentra disuelto y no formando sulfuro cuproso (Cu_2S). Esta etapa está definida por el sistema $\text{Cu} - \text{S} - \text{O}$, donde el azufre y oxígeno se encuentran disueltos en el cobre líquido. El oxígeno contenido en la burbuja de aire reacciona con el azufre disuelto según.



Donde el oxígeno ingresa al baño como aire por dos toberas y cuyo flujo de ingreso resulta en un régimen de burbujas que al contacto con el azufre disuelto forman SO_2 gas, el cual es insoluble con el cobre ascendiendo como burbuja sobre el baño hasta los gases de salida dejando el horno. El oxígeno sin reaccionar puede disolverse en el cobre hasta saturarse según:



Alcanzando las 7.000 a 13.000 ppm dependiendo de la temperatura de operación y a su equilibrio con azufre y dióxido de azufre. Lo anterior puede ser esquematizado por la siguiente figura 1.

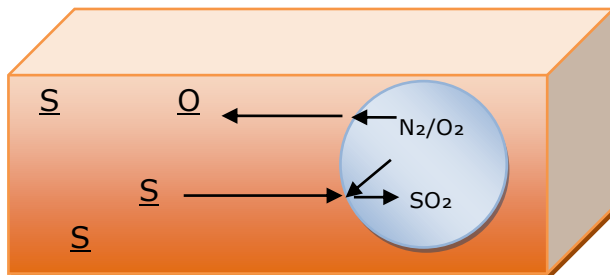


Figura 1. Volumen de Control dentro del Cobre Fundido.

La Figura 1 es un volumen de control dentro del cobre blister fundido, que muestra una sola burbuja de aire que reacciona con el azufre disuelto y forma dióxido de azufre gaseoso. El oxígeno contenido en la burbuja reacciona en la interfase y genera un perfil de concentración de oxígeno gaseoso desde el seno de la burbuja hasta la interfase donde puede reaccionar con el azufre disuelto y formar dióxido de azufre gaseoso o bien disolverse dentro del cobre blister como oxígeno atómico. El azufre disuelto reacciona en la interfase y genera un perfil de concentración de azufre disuelto desde el seno del cobre fundido hasta la interfase donde reacciona con el oxígeno gaseoso formando dióxido de azufre estableciendo un perfil de concentración desde la interfase hasta el seno de la burbuja. El volumen de control no limita con la superficie del horno ni existen otros puntos de nucleación de burbujas, por lo cual la reacción de azufre y oxígeno disueltos no se considera [3].

2. ECUACIONES GOBERNANTES Y CONDICIONES DE SIMULACIÓN

Se modela el ascenso de una burbuja de aire – aire enriquecido con 21%, 30% y 40% de oxígeno, de 3,8 [cm] de diámetro que asciende a una velocidad $U = 24,6$ [cm/s] en cobre líquido con un contenido inicial de azufre y oxígeno disueltos de $2.468,75$ [mol/m³] y $493,75$ [mol/m³] respectivamente, valores que son determinados por ecuaciones y datos bibliográficos. Las propiedades de transporte y termodinámicas son empleadas usando la base de datos del programa para aire y cobre [4], usando una temperatura de proceso de 1523 K. Para una óptima resolución y presentación de resultados, se diseñó una malla triangular libre con dos distribuciones consistente de 13.380 elementos, con una calidad mínima de 0,56 y promedio de 0,89.

Para modelar la transferencia de masa en la burbuja, esto es, transferencia de oxígeno desde el seno de la burbuja hacia la interfase y transferencia de dióxido de azufre desde la interfase hasta el seno de la burbuja, se empleó el Módulo de Transporte de Especies Concentradas, cuya ecuación es.

$$\rho \frac{\partial w_i}{\partial t} + \nabla \cdot j_i + \rho(u \cdot \nabla) w_i = R_i \quad (3)$$

Los términos corresponden a la variación temporal, difusión, convección y reacción química de la especie dentro de la burbuja. No se considera convección ni reacción química pues es heterogénea, ocurre en la interfase y no dentro de la burbuja. El término difusivo no sigue ley de Fick ya que el nitrógeno y el oxígeno no están diluidos por lo cual se emplea la ecuación de Stefan – Maxwell.

$$j_i = - \left(\rho D_i^F \nabla w_i + \rho w_i D_i^F \frac{\nabla M_n}{M_n} \right) \quad (4)$$

Donde D_i es el coeficiente de difusión (m^2/s) y M_n es el promedio de los pesos moleculares de las especies.

Para modelar la transferencia de azufre y oxígeno en el cobre líquido, se emplea el Modulo de Transporte de Especies Diluidas que ocupa la ley de Fick. Las Difusividades (D_i) y coeficientes de transferencia de masa (k_m) se rescatan de la bibliografía [5].

Tabla 1. Coeficientes de Transferencia de Masa y Difusividades de las Especies Involucradas.

Propiedades	$\underline{Q}$ en $Cu(l)$	$\underline{S}$ en $Cu(l)$	O_2 - aire	SO_2 - aire	N_2 - aire
k_m [m/s]	$5,7 \times 10^{-4}$	$4,1 \times 10^{-4}$	$1,85 \times 10^{-1}$	$1,43 \times 10^{-1}$	-
D_i [m^2/s]	$9,7 \times 10^{-9}$	$5,0 \times 10^{-9}$	$3,22 \times 10^{-4}$	$3,39 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$

Los valores anteriores se emplean para las ecuaciones de transporte y para la condición de borde más resaltante en la modelación que es la transferencia de masa en la interfase dada por.

$$r_s = \frac{k_g^{SO_2}}{RT} (p_{SO_2}^e - p_{SO_2}^b) = k_l^s (C_s^b - C_s^e) \quad (5)$$

$$Y \quad r_o = \frac{k_g^{O_2}}{RT} (p_{O_2}^b - p_{O_2}^e) - \frac{k_g^{SO_2}}{RT} (p_{SO_2}^e - p_{SO_2}^b) = k_l^o (C_o^e - C_o^b) \quad (6)$$

Donde k son los coeficientes de transferencia de masa, e es equilibrio y b es seno de la fase (bulk).

Para modelar el efecto del ascenso de la burbuja a la velocidad especificada en la transferencia de masa se usó la ecuación de conservación de momentum más la ecuación de continuidad estas son:

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} + \rho(u \cdot \nabla) u = \nabla \cdot \left[-p \cdot I + \mu \cdot \nabla u - \frac{2}{3} \mu (\nabla \cdot u) \cdot I \right] + F \quad (7)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \cdot u) = 0 \quad (8)$$

Los términos corresponden a la variación temporal, momentum viscoso, momentum convectivo y fuerzas externas que generan la velocidad de flujo de fluido como una diferencia de presión o descenso gravitacional. ρ es la densidad (kg/m^3), μ la viscosidad ($Pa \cdot s$) y u la velocidad (m/s).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La siguiente Figura 2 presenta el efecto de la concentración de oxígeno inicial en el consumo del mismo, a los 0,20 [seg] de simulación de la desulfurización.

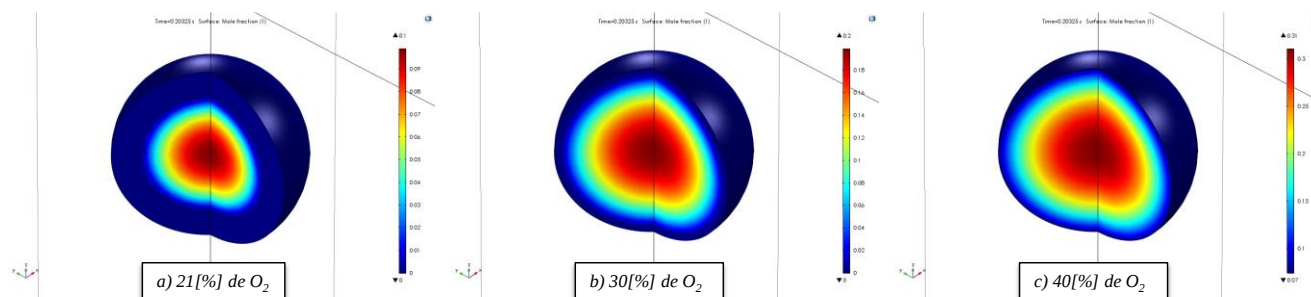


Figura 2. Efecto del enriquecimiento en el consumo de O_2 , $d_{\text{burbuja}} = 3,8$ cm.

El oxígeno una vez que ingresa con su respectiva concentración dentro de la burbuja, se consume en la interfase llegando en esta zona a una concentración igual a cero lo que indica que la velocidad de reacción química es alta. Después de esta condición inicial, se presenta un perfil descendente de oxígeno desde el seno de la burbuja hasta la interfase de reacción burbuja - baño. A los 0,20 [seg] de simulación el consumo de oxígeno es significativo y es mayor cuando la concentración inicial es mayor, lo que conlleva a que los tiempos de agotamiento aumenten con el enriquecimiento, siendo de 0,29; 0,35 y 0,43 [seg] para 21, 30 y 40 % de O_2 , respectivamente. Debido al alto consumo del oxígeno gaseoso, un enriquecimiento mayor favorece la desulfurización, ya que ésta ocurre a una tasa constante, pero por un mayor tiempo.

La Figura 3 presenta el efecto de la concentración de oxígeno inicial en la generación de SO_2 , a los 0,20 [seg] de simulación de la desulfurización.

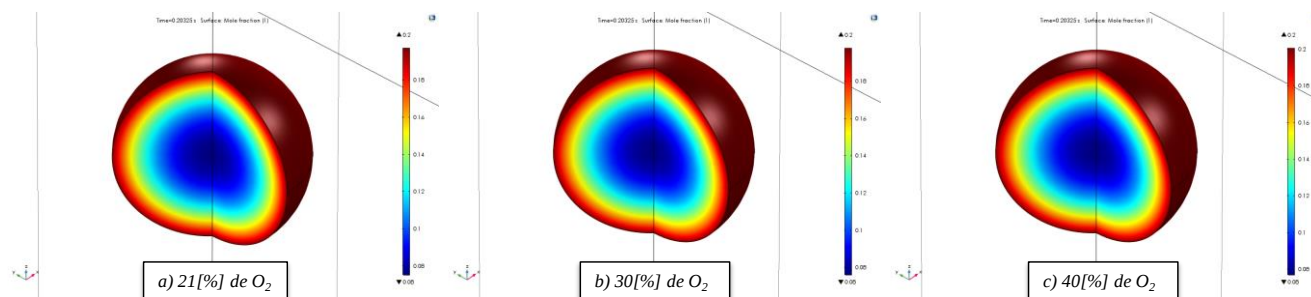


Figura 3. Efecto del enriquecimiento en la generación de SO_2 , $d_{\text{burbuja}} = 3,8$ cm.

Se genera un perfil ascendente de dióxido de azufre desde el seno de la burbuja hasta la interfase de reacción burbuja - baño. Al tiempo que se consume el oxígeno se genera dióxido de azufre hasta que alcanza su valor máximo y ocupando el volumen del oxígeno completamente consumido. El perfil de concentración de dióxido de azufre es independiente del enriquecimiento de oxígeno ya que la generación está determinada por transferencia de masa de oxígeno.

La Figura 4 presenta el efecto de la concentración inicial de oxígeno en la burbuja en la remoción de azufre del cobre fundido, a los 0,20 [seg] de simulación de la desulfurización. El perfil de concentración de azufre disuelto es independiente del enriquecimiento de oxígeno ya que su remoción está determinada por transferencia de masa de oxígeno. En el polo superior no hay transferencia de masa de azufre. La zona de mayor remoción de azufre se encuentra en la estela bajo el polo inferior de la burbuja donde alcanza un mínimo 2.450 [mol/m³]. Este valor es menor al inicial, es decir, se ha removido S. Esta es la zona de mayor desulfurización. En la parte lateral de la burbuja la desulfurización es muy leve y la concentración de azufre es levemente menor a la inicial 2.468 [mol/m³].

La Figura 5 presenta el efecto de la concentración inicial de oxígeno en la burbuja en la disolución de oxígeno en el cobre fundido, a los 0,20 [seg] de simulación de la desulfurización.

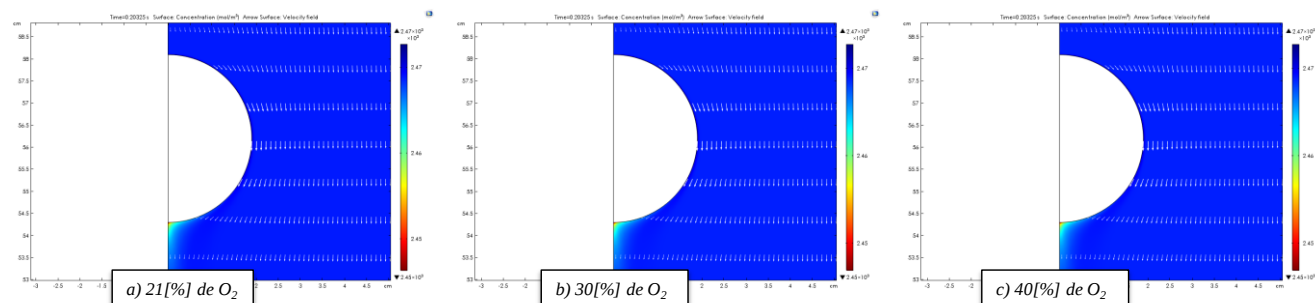


Figura 4. Efecto del enriquecimiento en la remoción de S del baño fundido, $d_{\text{burbuja}} = 3,8 \text{ cm}$.

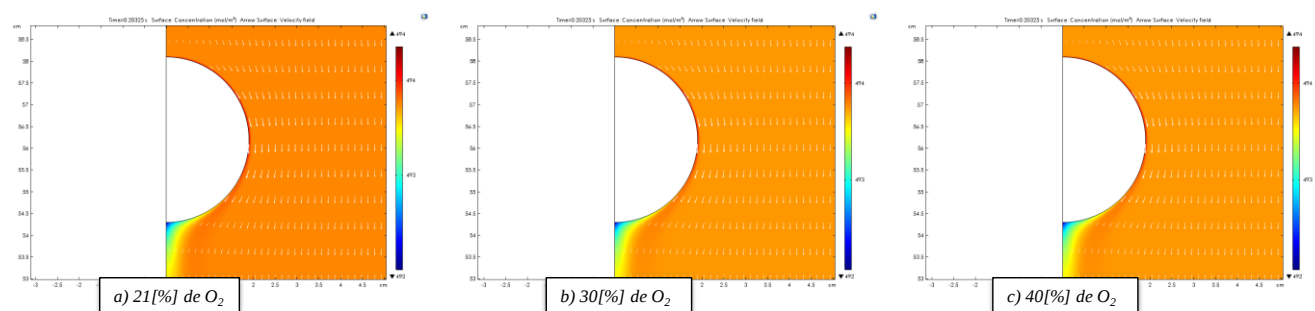


Figura 5. Efecto del enriquecimiento en la disolución de oxígeno en el baño fundido, $d_{\text{burbuja}} = 3,8 \text{ cm}$.

El perfil de concentración de oxígeno disuelto es independiente del enriquecimiento de oxígeno ya que la disolución de oxígeno está determinada por transferencia de masa de oxígeno en la burbuja. En el polo superior no hay transferencia de masa de oxígeno. La zona de mayor disolución de oxígeno se encuentra en la estela bajo el polo inferior de la burbuja donde alcanza un máximo de $494 \text{ [mol/m}^3\text{]}$.

4. CONCLUSIONES

El efecto convectivo debido al ascenso de la burbuja en el baño fundido conlleva a una baja tasa de remoción de S y disolución de O del baño en el polo superior y superficie lateral de la burbuja, mientras que favorece la remoción de S y disolución de O en el polo inferior donde se forma una estela.

El enriquecimiento no tiene un efecto sobre la tasa de desulfurización, disolución de oxígeno y generación de dióxido de azufre ya que el proceso está controlado por transferencia de masa de oxígeno dentro de la burbuja.

No obstante, lo anterior, con el aumento del enriquecimiento, el tiempo en que se agota el oxígeno aumenta y esta mayor masa de oxígeno remueve más azufre del baño y disuelve más oxígeno y esto favorecería la reacción química de azufre con oxígeno disueltos donde se favorezca la nucleación y crecimiento de burbujas.

Aumentando el número de burbujas la desulfurización aumenta.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su gratitud a la Universidad de Santiago de Chile por el patrocinio otorgado a través del proyecto DICYT (050614MF) y de los proyectos basales USA 1555-35 y USA 1555-25.

6. REFERENCIAS

- [1]. Alyaser A.H., Brimacombe J.K. Metall. Mater. Trans. B. 1995; 26 (1): 25-35.
- [2]. Krag P, Imrie W, Berkoe J, "Anode Furnace Practice for High-Sulphur Blister", En: EDP Congress 1994, Proceedings of TMS Annual Meeting; February 27th-March 3rd, 1994, p. 255-267.
- [3]. Coudurier L, Wilkomirsky I, Fundamentos de los Procesos Metalúrgicos. Editorial: Concepción: Universidad de Concepción, Depto. Metalurgia, 1971, p.324.
- [4]. COMSOL Multiphysics 5.3a, 2018, License Number: 2089347, Version: 5.3a, Stockholm, Sweden.
- [5]. Fukunaka Y, Nishikawa K, Sohn H.S., and Asaki Z. Metall. Mater. Trans. B. 1991; 22 (1): 5-11.

ESTUDIOS DEL COMPORTAMIENTO DE MINERALES SULFURADOS DE RENIO FRENTE AL USO DE TOSTACIONES CON REDUCCIONES CARBOTÉRMICAS

Ivana Orozco¹, Vanesa Bazan², Elena Brandaleze³

1: Facultad de Ingeniería, Instituto de Investigaciones Mineras, Universidad Nacional de San Juan San Juan, Argentina

2: CONICET, Instituto de Investigaciones Mineras, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de San Juan, San Juan, Argentina

3: Facultad de Ingeniería, Departamento de Metalurgia, Universidad Tecnológica Nacional de San Nicolás, Buenos Aires, Argentina.

* e-mail: iorozco@unsj.edu.ar

RESUMEN

La obtención de renio a nivel industrial se realiza con técnicas pirometalúrgicas, como la tostación. Actualmente la manufactura del renio procede de la tostación de sulfuros polimetálicos provenientes de procesos operacionales previos, como la flotación. Sin embargo debido a los inconvenientes medio ambientales que presenta la tostación de sulfuros se busca la aplicación de nuevos procesos, como la tostación con reducción carbotérmica [1,2]. La cual tiene el fin de obtener una calcita con alto contenido en la recuperación de renio y con bajos costos de operación. Esperando lograr buenas respuestas medio ambientales, es decir sin liberación a la atmósfera de gases contaminantes, como el SO₂ (Anhídrido Sulfuroso).

Operacionalmente la tostación con reducción carbotérmica, utiliza un agente captador de azufre como son CaO (Óxido de Calcio), CaCO₃ (Carbonato de Calcio) o Na₂CO₃ (Carbonato de Sodio) y un agente reductor como el C (Carbón); impidiendo la liberación de SO₂ (Anhídrido Sulfuroso) a la atmósfera [2, 3, 4]. Este trabajo tiene como objetivo el uso de la tostación con reducción carbotérmica para dejar retenido el renio en la calcita. Este fin se logra mediante un estudio exhaustivo de las variables operacionales de la tostación, como son temperaturas, tiempos, relaciones molares de C (Carbón) y CaO (Óxido de Calcio) con respecto al Renio. Destacando que cuando se logran las mejores recuperaciones de Re se obtienen respectivamente las óptimas condiciones operacionales. [6,7]

Los ensayos de tostación con reducción carbotérmica se aplicaron a minerales sulfurados de Molibdeno-Cobre-Renio. En función de ello se diagramaron: variación de temperatura, evaluada desde 300 °C a 600 °C, variación de tiempos desde 10, 20, 30, 45, 60 hasta 90 min. Para una razón molar constante del CaO y del C con respecto al elemento al Re (Re:CaO:C), igual a 1:0,5:1.

Es importante destacar que para la tostación con reducción carbotérmica debe analizarse en conjunto las variables de temperaturas, tiempos y relaciones molares. Concluyendo que de acuerdo a estas variaciones se determinó las condiciones óptimas operacionales como: relación molar de 1:0,5:1 con respecto al Re (renio), temperatura de trabajo correspondiente a los 400 °C y un tiempo óptimo de tostación de 30 minutos. Obteniendo recuperaciones con valores del 90% de Re (renio) en la calcina.

Palabras Claves: renio, tostación, sulfuros.

STUDIES OF THE BEHAVIOR OF SULPHIDES MINERALS OF RHENIUM FRONT TO THE USE OF ROASTING WITH CARBOTHERMAL REDUCTION

ABSTRACT

Obtaining an industrial level is done with pyrometallurgical techniques, such as roasting. Currently, rhenium manufacturing comes from the roasting of polymetallic sulphides from previous operational processes, such as flotation. However, due to the environmental drawbacks of roasting sulfides, the application of new processes, such as carbonated reduction roasting, is sought [1]. This has the purpose of obtaining a calcite with high content of rhenium and with low operating costs. Expecting to achieve good environmental responses, ie without releasing pollutant gases into the atmosphere, such as SO₂ (Sulfur Anhydride).

Operationally the toasting with carbothermal reduction, uses a sulfur capture agent such as CaO (Calcium Oxide), CaCO₃ (Calcium Carbonate) or Na₂CO₃ (Sodium Carbonate) and a reducing agent such as C (Carbon); preventing the release of SO₂ (Sulfur Anhydride) into the atmosphere [2].

The objective of this work is to use carbonaceous reduction to retain the rhenium in the calcite. This goal is achieved through an exhaustive study of the operational variables of roasting, such as temperatures, times, molar ratios of C (Carbon) and CaO (Oxide of Calcium) with respect to the Rhenium. Emphasizing that when the best recoveries of Re are achieved, optimal operational conditions are obtained respectively.

Trials of roasting with carbothermic reduction applied to molybdenum-copper - rhenium sulfide minerals. Based on this, they plotted: temperature variation, evaluated from 300 °C to 600 °C, variation of times from 10, 20, 30, 45, 60 to 90 min. For a constant molar ratio of CaO and C with respect to the element to Re (Re: CaO: C), equal to 1: 0.5: 1.

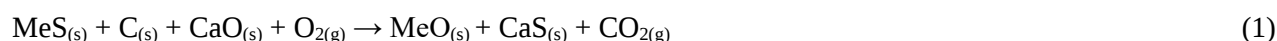
It is important to note that for roasting with carbothermal reduction the variables of temperatures, times and molar ratios must be analyzed together. Concluding that according to these variations the optimal operational conditions were determined as: molar ratio of 1: 0.5: 1 with respect to Re (rhenium), working temperature corresponding to 400 °C and an optimal roasting time of 30 minutes. Obtaining recoveries with values of 90% of Re (rhenium) in the calcine.

Keywords: *Rhenium, roasting, sulfhides.*

1. INTRODUCCIÓN

Con el avance de las nuevas tecnologías, ha surgido la necesidad de encontrar elementos con propiedades y características prometedoras; un ejemplo de ello es el Renio. El renio es un metal que industrialmente cuenta con distintos métodos de obtención. El más utilizado, es mediante la tostación de la molibdenita. Esto es posible, dado que las propiedades químicas del renio permiten que a temperaturas superiores a los 400 °C volatilice en forma de heptaóxido de renio (Re_2O_7), el cual abandona el horno de tostación junto con los gases de chimenea (SO_2). El mecanismo de obtención del renio en la metalurgia extractiva viene asociado a la producción del molibdeno, siendo él un subproducto del mismo.

Sin embargo los métodos pirometalúrgicos convencionales generan altas concentraciones en los valores de contaminación ambiental provocadas por las emanaciones de SO_2 , entonces surge el desarrollo de nuevas tecnologías llamadas limpias, como por ejemplo la tostación con reducción carbotérmica, estudiado por LLOVERAS et al [1] y por PADILLA et al [2]. Siendo un factor de estudio en la obtención de renio mediante métodos pirometalúrgico innovadores. Según lo estudiado por PADILLA et al [2,3], la reacción global que gobierna la tostación con reducción carbotérmica en presencia de oxígeno se detalla en la ecuación 1. En ella se muestra un agente captador de azufre, siendo seleccionado el CaO y el agente reductor como el C.



En el presente trabajo se estudia el uso de tostaciones con reducción carbotérmica aplicada a la obtención de renio en presencia de altas concentraciones de cobre y molibdeno, sin la liberación de ningún tipo de gases contaminantes a la atmosfera.

2. PARTE EXPERIMENTAL

La muestra en estudio es un concentrado sulfurado denominado M₃, proveniente de flotaciones diferenciales. Se caracterizaron por análisis químicos y mineralógicos, antes y después de la tostación con reducción carbotérmica.

La composición mineralógica se determinó en muestras sulfuradas mediante técnicas de difracción de rayos X, identificando fases cristalinas mayoritarias presentes. El equipo utilizado es un difractómetro Philips X'Pert WP 1011. El estudio estructural se lleva a cabo por microscopía óptica utilizando un microscopio Olympus GX 51 con analizador de imágenes Leco IA32 y microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis EDS con un equipo FEI Quanta 200.

La composición química, se cuantifico mediante técnicas volumétricas con ataque de digestión ácida y posterior lectura con espectrofotometría de absorción atómica, en el equipo Perkin Elmen PinAAcle 900T y técnicas espectroscópicas de ICP-OES en el equipo Perkin Elmen 7300 DV. La determinación de azufre total, se realizó mediante gravimétrica de precipitación para minerales sulfurados.

En función de los resultados obtenidos, de los análisis químicos y mineralógicos se diagramaron los siguientes ensayos de tostación con reducción carbotérmica como: variaciones de temperatura, desde 300 °C a 600 °C; variación de tiempo se corrieron las muestras para los tiempos de 10, 20, 30, 45, 60 hasta 90 min, con un

aumento progresivo 50°C. Tanto las variaciones de temperatura como de tiempos se realizaron para la razón molar constante del CaO y del C con respecto al elemento Re (Re:CaO:C), igual a 1:0,5:1.

La caracterización química y mineralógica de los productos obtenidos se obtuvo procediendo de la misma manera que se indica en el ítem anterior.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El análisis mineralógico del concentrado determinó la disposición del molibdeno como molibdenita (MoS_2), la cual se encuentra en gran porcentaje como partículas libres; en cuanto al hierro lo encontramos en menor proporción como piritita (FeS_2) y calcopiritita (CuFeS_2). Se muestra el análisis de difracción de rayos X correspondiente a M_3 representado en la Figura 1. El estudio estructural por microscopía óptica (SEM+EDS) para el Re, Mo y Cu se muestran a continuación en las Figura 2, 3, 4 y 5.

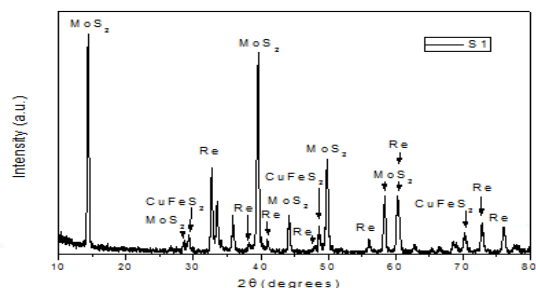


Figura 1: Análisis de DRX del concentrado M_3

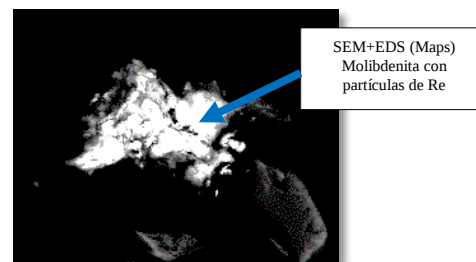


Figura 2: Análisis de SEM/EDS del concentrado M_3

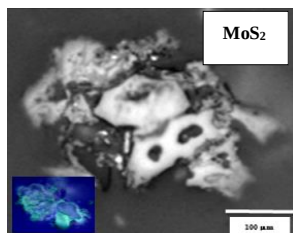


Figura 3: Análisis de SEM/EDS del concentrado M_3

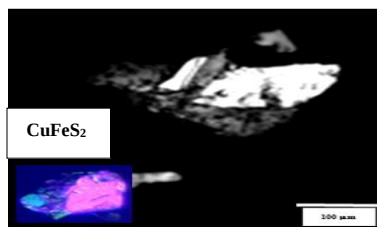


Figura 4: Análisis de SEM/EDS del concentrado M_3

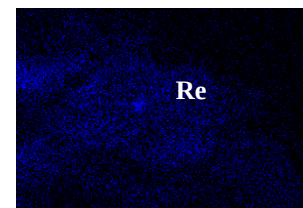


Figura 5: Análisis de SEM/EDS del concentrado M_3

La composición química de la muestra sin tostar se puede observar en la Tabla 2. El concentrado obtenido revela valores acordes a los esperados de su origen, concentraciones altas de Mo, Cu y Fe; pero bajas en Re.

Tabla 2. Análisis químico del concentrado

	Cu	Fe	Re	Mo	Al	Pb	Si	Mn	Ca	Mg	Zn
	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g
M_3	9124	13240	1009	52170	4276	N/D	1364	72,9	2567	1557	163,1

De los ensayos de tostación diagramados se obtuvieron los resultados expuestos en la Figura 6 y 7. La Figura 6 estudia el comportamiento del Re en función de las temperaturas. En ella se destaca que la tasa de oxidación es mayor para la temperatura de 400 °C. En cambio para temperaturas superiores a 400 °C las concentraciones de Re disminuyen considerablemente, producto de la formación de los diferentes compuesto del Re para cada temperatura de tostación [5,6,7]. Es importante remarcar la formación de compuestos en paralelo al Re, producidos por la tostación del Cu y Mo. Los cuales se generan en el rango de trabajo para las variables de temperaturas y tiempo de tostación, mostrando importantes oscilaciones.

Según bibliografía citada el comportamiento del Re durante la tostación, conduce a la oxidación del sulfuro de renio (ReS_2) a heptaóxido de renio (Re_2O_7), siendo la reacción fuertemente exotérmica y espontánea. Donde el

heptaóxido de renio (Re_2O_7) es un compuesto muy volátil, que comienza a volatiliza a partir de los 350 °C. La volatilización del renio ocurre principalmente hacia el final de la eliminación del azufre, y es paralela al inicio de formación de trióxido de molibdeno (MoO_3), se forma solo a temperaturas sobre 600 °C. Según [6,7]. La posible reacción química involucrada a temperaturas inferiores para el Re es:



En función de los resultados obtenidos en la Figura 6 y por la ecuación química (2) se selecciona la temperatura de trabajo óptima en 400 °C, dado que el metal de interés indudablemente es el Re.

Para la Figura 7 se estudia el comportamiento del Cu y Mo en función de las temperaturas, estos elementos según el estudio mineralógico y químico son mayoritarios en la muestra en estudio, por lo tanto deben considerarse. Se observa como el Cu a medida que aumenta la temperatura su recuperación aumenta; pero para el Mo la respuesta es diferente, para temperaturas superiores a los 450 °C la recuperación disminuye.

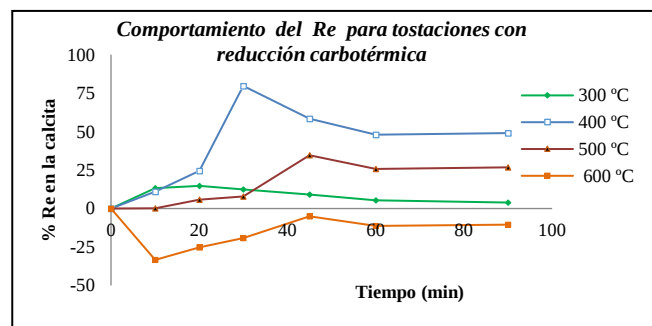


Figura 6. Comportamiento del Re a diferentes temperaturas, desde 300 °C a 600 °C una relación molar de Re:CaO:C = 1:0,5:1 y tiempo total de 90 min.

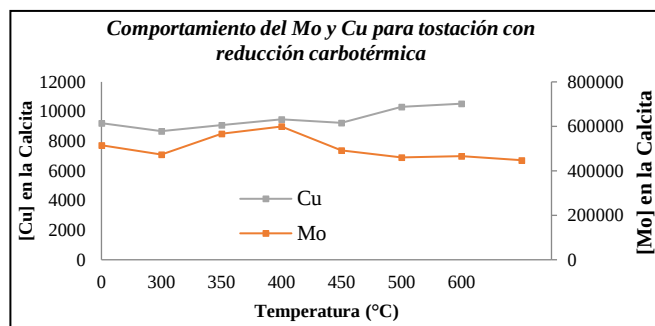
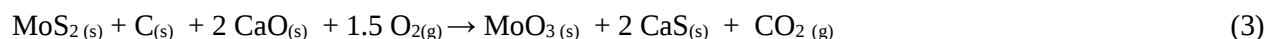
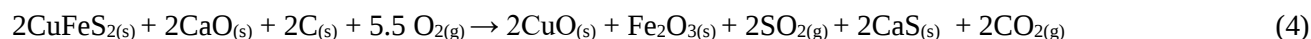


Figura 7. Comportamiento del Mo y Cu a diferentes temperaturas, desde 300 °C a 600 °C una relación molar de Re:CaO:C = 1:0,5:1 y tiempo 90 min.

Para la reducción carbotérmica los comportamientos mostrados en las Figuras 7 son justificables según la bibliografía citada por la importancia de la secuencia de reacciones de reducción carbotérmica depende de la temperatura a la que se efectúa la reducción y del sulfuro metálico en sí [3,4]. Para el caso del Mo la tostación carbotérmica del MoS_2 conduce a la oxidación del sulfuro de molibdeno a MoO_3 , siendo la reacción fuertemente exotérmica. En ausencia de oxígeno, en el sulfuro toma lugar la reacción de retroceso y el trióxido de molibdeno se reducen a dióxido de molibdeno MoO_2 . Cuando la concentración de MoO_3 disminuye, el dióxido de molibdeno se oxida a trióxido. La ecuación química (3) de reducción para el molibdeno es:



Simultáneamente, otros minerales sulfurados como la calcopirita son oxidados por el oxígeno del aire. Presentan la siguiente reacción química:



Es importante considerar la concentración de molibdeno y cobre en el concentrado, dado que las reacciones de formación de molibdatos entre cobre y trióxido de molibdeno durante la tostación están restringido por el área superficial directa de contacto; característico de las reacciones sólido-sólido. No obstante, la reacción entre óxidos básicos y el vapor de trióxido de molibdeno, no está restringida y puede correr en forma rápida. También llevándose con ellos el renio.

En la Figura 8 puede observarse el DRX para la calcita obtenida para las condiciones de temperatura 400 °C, relación molar de Re:CaO:C = 1:0,5:1 y tiempo de tostación de 30 min. El análisis de DRX informa que se logra obtener ReO_3 en la calcita, correspondiéndose con la ecuación química 6. Según la bibliografía citada el C interviene en la reacción expuesta en la ecuación 2 como captador del oxígeno, mientras que el CaO es un importante componente de la reacción para la obtención del ReO_3 , ya que la función del CaO es de retener al azufre, se puede inferir que la variable operacional condicionante es la temperatura de tostación, correlacionándose con el diagrama de estabilidad, mostrado en la Figura 9.

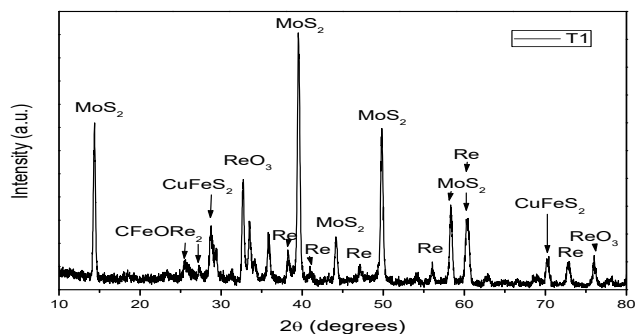


Figura 8: Análisis de DRX de la calcita M_3

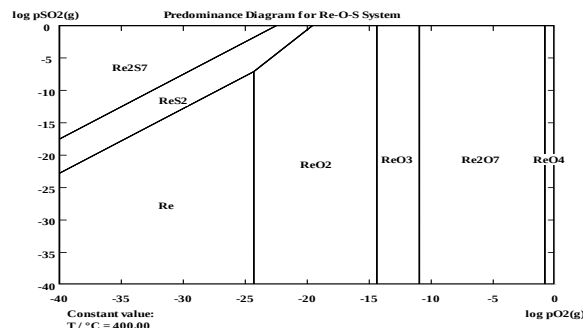


Figura 9: Diagrama de estabilidad del sistema Re-S-O para una presión parcial de pO_2 0.001.

4. CONCLUSIONES

Para el proceso de tostación con reducción carbotérmica las variables operacionales son temperaturas, tiempos y relaciones molares. Sin embargo es importante destacar que la variable condicionante es la temperatura, donde juega un papel significativo durante la reducción directa de sulfuros metálicos. Esto se concluye según se demuestra en los ensayos experimentales presentados, en conjunto con su análisis teórico indican que un aumento en la temperatura incrementa drásticamente la velocidad de reducción, modificando la especie química que se forma para el Renio.

Entonces se concluye que de acuerdo a las variaciones corridas se obtuvieron ternas de datos conformadas por: relación molar; temperatura y tiempo. Se determinó que las condiciones óptimas operacionales fueron de: relación molar de 1:0,5:1 con respecto al Re, temperatura de trabajo correspondiente a los 400 °C y un tiempo óptimo de tostación de 30 minutos. Para temperaturas superiores a los 500 °C se produce la volatilización del metal Re como óxido, bajo la forma de Re_2O_7 , para ambas tostaciones el comportamiento es el mismo.

El C interviene en la reacción expuesta en la ecuación 2 como captador del oxígeno, mientras que el CaO es un importante componente de la reacción para la obtención del ReO_3 , ya que la función del CaO es de retener al azufre. Esto hace pensar que el uso de una cantidad de CaO mayor al estequiométrico no incide mayormente en la velocidad de reducción de los sulfuros analizados mientras que el uso de carbón en exceso es necesario para generar la reducción.

Es importante considerar la concentración de molibdeno y cobre, donde las reacciones de formación de molibdatos entre cobre y trióxido de molibdeno durante la tostación pueden captar el renio con ellos, desfavoreciendo el objetivo de estudio.

5. REFERENCIAS

- [1] Lovera D, Núñez J, Pablo, Zegarra N, J. "Reducción carbotérmica de la calcopirita sin emisión contaminante". Revista del Instituto de Investigaciones de la Facultad de Geología, Minas, Metalurgia, y Ciencias Geográficas. 2000; 3: 07-12.
- [2] Padilla R.. "Reducción carbotérmica de sulfuros metálicos", Revista del Instituto de Investigaciones de la Facultad de Geología, Minas, Metalurgia, y Ciencias Geográficas. 2002; 5: 59-65.
- [3] Padilla R, Ruiz M. C., Sohn H. Y. "Reduction of molybdenite with carbon in the presence of lime". Metallurgical and Materials Transaction. 1997; 28: 265-274.
- [4] Orozco I., Bazán V., Diaz A, P. Sarquis. "Reducción carbotérmica de minerales sulfurados". En: 11° Congreso Binacional de Metalurgia y Materiales. SAM / CONAMET. Rosario(Argentina), 2011, p. 123-130.
- [5] NUÑEZ P., ZEGARRA J., PUENTE L. "Reducción carbotérmica de la calcopirita sin emisión contaminante". Revista del Instituto Investigaciones Facultad de Geología, Minas Metalurgia, y Ciencias Geográficas. 2000; 3: 70-82.
- [6] Juneja J., Singh Sohan, Bose D. "Investigations on the extraction of molybdenum and rhenium values from low grade molybdenite concentrate". Hydrometallurgy. 1996; 41: 201-209.
- [7] Abisheva Z., Zagorodnyaya A., Bekturganov N. "Review of technologies for rhenium recovery from mineral raw materials in Kazakhstan. En: Hydrometallurgy. 2011; 109: 1-8.

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE AGENTES PRECIPITANTES DEL URANIO

Ivana Orozco¹, Santiago Avendaño¹, Andrea Díaz¹

1: Facultad de Ingeniería, Instituto de Investigaciones Mineras, Universidad Nacional de San Juan San Juan, Argentina

* e-mail: iorozco@unsj.edu.ar

RESUMEN

De acuerdo con las necesidades de recursos energéticos en los últimos años y a las restricciones en las importaciones de uranio; surge la necesidad de llevar a cabo procesos de beneficios de minerales de uranio existentes en la Argentina. Una técnica ventajosa resulta ser la lixiviación alcalina, posteriormente su precipitación.

El presente trabajo tiene como objetivo realizar una investigación aplicada sobre las condiciones óptimas que permitan la máxima recuperación de uranio a partir de licores obtenidos de lixivitaciones alcalina. Para lograr esto, se desarrolla un diseño experimental que plantea las condiciones operacionales para las cuales se obtiene la máxima precipitación de uranio a partir de los licores alcalinos. Se investiga tres mecanismos diferentes de precipitación a saber.

El primero utiliza un agentes oxidantes fuertes como el peróxido de hidrogeno en exceso [1,2]. Donde estequiométricamente, se utilizó 0,9 g de H₂O₂ (peróxido de hidrogeno) en condiciones ácidas, obteniendo la precipitación de uranio como UO₂*2H₂O. Se alcanzó una respuesta en la recuperación para el agente precipitante del H₂O₂ del 87%.

En el segundo mecanismo se adiciona un agente precipitante como es el NaF (fluoruro de sodio) en medio alcalino [3], sin modificación del pH de los licores lixiviados, generando un compuesto insoluble como es el NaUF₆. Para las condiciones operacionales estudiadas se alcanzó una respuesta en la recuperación para el agente NaF del 95%.

El tercer mecanismo utiliza NH₄OH (hidróxido de amonio) para precipitar uranio [4] como (NH₄)₂U₂O₇, diuranato de amonio o ADU, en condiciones levemente alcalinas, obteniendo las óptimas condiciones operacionales, para las cuales se alcanzó una recuperación del 90%.

Si comparamos las recuperaciones de los tres agentes precipitantes estudiados, el que brindo mejor respuesta fue el segundo método, es decir, con el uso del agente precipitante del Fluoruro de sodio (NaF). Se destaca eficientemente con una recuperación de uranio del 95 %, para las condiciones de trabajo de concentración de 0,35M NaF y temperatura de 25 °C, con tiempos de agitación de 30 minutos.

Palabras Claves: uranio, precipitación, agentes precipitantes.

STUDY OF THE BEHAVIOR OF PRECIPITATING AGENTS OF URANIUM

ABSTRACT

In accordance with the needs of energy resources in recent years and the restrictions on uranium imports; The need arises to carry out processes of benefits of uranium minerals existing in Argentina. An advantageous technique turns out to be alkaline leaching, then its precipitation.

The objective of this work is to carry out an applied research on the optimal conditions that allow the maximum recovery of uranium from liquors obtained from alkaline leaching. To achieve this, an experimental design is developed that establishes the operational conditions for which the maximum precipitation of uranium from alkaline liquors is obtained. Three different precipitation mechanisms are investigated viz.

The first uses strong oxidizing agents such as hydrogen peroxide in excess [1, 2]. Where stoichiometrically, 0.9 g of H₂O₂ (hydrogen peroxide) was used in acidic conditions, obtaining the precipitation of uranium as UO₂*2H₂O. A recovery response was achieved for the H₂O₂ precipitating agent of 87%.

In the second mechanism, a precipitating agent such as NaF (sodium fluoride) is added in an alkaline medium [3], without changing the pH of the lixiviated liquors, generating an insoluble compound such as NaUF₆. For the operational conditions studied, a recovery response was achieved for the 95% NaF agent.

The third mechanism uses NH₄OH (ammonium hydroxide) to precipitate uranium [4] such as (NH₄)₂U₂O₇, ammonium diuranate or ADU, under slightly alkaline conditions, obtaining the optimal operational conditions, for which a 90% recovery was achieved.

If we compare the recoveries of the three precipitating agents studied, the one that gave the best response was the second method, that is, with the use of the precipitating agent of sodium fluoride (NaF). It stands out efficiently with a recovery of uranium of 95%, for the working conditions of concentration of 0,35M NaF and temperature of 25 °C, with stirring

times of 30 minutes.

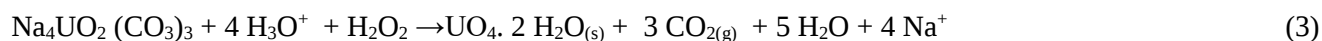
Keywords: uranium, precipitation, precipitating agents.

1. INTRODUCCIÓN

La lixiviación alcalina está adquiriendo un mayor desarrollo. Debido a su comportamiento poco corrosivo y no contaminante, ha desarrollado un papel importante cuando se aplica lixivaciones in situ. Los reactivos alcalinos utilizados son $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$, según bibliografía citada [1]. Por ende para condiciones de pH alcalino el uranio se encuentra estable en solución. Las reacciones químicas preponderantes en condiciones alcalinas son las ecuaciones 1 y 2.



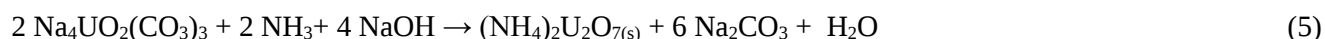
Para llevar a cabo la precipitación del uranio el primer reactivo que se investiga es el peróxido de hidrogeno. El cual si se analiza en exceso estequiométrico, la ecuación química que representa el mecanismo de precipitación es ejemplificado por la ecuación 3. La reacción química 3 se logra cuando se obtienen las condiciones de pH débilmente ácida. La concentración de ácido a agregar se establece según lo indica la estequiometría de la reacción. Una segunda condición es la concentración en exceso de H_2O_2 , se determina con el análisis estequiométrico de la siguiente reacción, según bibliografía [3].



Cuando se utiliza fluoruro de sodio como agente precipitante se destaca un segundo mecanismo de precipitación. Se adiciona NaF [6] en medio alcalino, sin modificación del pH de los licores lixiviados, generando el compuesto insoluble NaUF_6 . La reacción química que gobierna el mecanismo de precipitación, según la bibliografía citada, es:



Cuando la precipitación de uranio se lleva a cabo utilizando amoníaco en disolución acuosa en una concentración 8N, a 50°C [7] y a pH levemente ácido [8]. Las variables importantes son la relación volumétrica entre la solución de uranio y el agente precipitante. La reacción química es representada en la ecuación 5:



Este trabajo aborda cada uno de los mecanismos de precipitación citados anteriormente, analizando los comportamientos y recuperaciones del uranio con respecto a los agentes precipitantes estudiados.

2. PARTE EXPERIMENTAL

La muestra sólida de cabeza fue caracterizada mineralógica y químicamente previa al proceso de lixiviación alcalina. La metodología aplicada en la cuantificación química de U, Fe, Al, Na, K, Mo, V, Mn, Ca y Mg, consistió en una disgregación total de la muestra a analizar, realizando un ataque multiácido (HF , HCl ; HNO_3 , HClO_4) y la cuantificación de analitos se llevó a cabo por Espectrometría de Emisión (ICP – OES), en un equipo Perkin Elmen 7300 DV. Los difractogramas de rayos X fueron obtenidos usando un difractómetro Rigaku Geigerflex operado a 30 kV y 25 mA.

Con los resultados obtenidos de la caracterización química y mineralógica la muestra sólida de cabeza se trató mediante lixiviación alcalina. Se utilizaron los siguientes reactivos lixiviantes Na_2CO_3 y NaHCO_3 . La relación entre ambos reactivos fue de 100 kg $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{t}$ de mineral y 50 kg NaHCO_3/t de mineral.

Los licores de uranio obtenidos de la lixiviación alcalina continúan el proceso metalúrgico mediante precipitación en Bach con agitación y variación de temperatura para diferentes tiempos de contacto. Los agentes precipitantes en estudio son tres respectivamente, un agente oxidante fuerte como el peróxido de hidrogeno, un agente precipitante como el fluoruro de sodio y por último otro agente precipitante como el hidróxido de amonio.

El primer proceso utiliza un agentes oxidantes fuertes como el peróxido de hidrogeno en exceso. Donde estequiométricamente, se utilizó 0,9 g de H_2O_2 (peróxido de hidrogeno), obteniendo la precipitación de uranio como $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Las variables de trabajo son condiciones de pH débilmente ácidas, para valores

comprendidos entre 2,5 y 4 y tiempos de reacción con exposición del mineral de 1, 2, 3 y 4 hrs. Las temperaturas de trabajo son de 25 °C, 50 °C y 60 °C para una velocidad de agitación constante de 400 rpm. En el segundo mecanismo se adiciona un agente precipitante como es el NaF (fluoruro de sodio) en medio alcalino, sin modificación del pH de los licores lixiviados, generando un compuesto insoluble como es el NaUF₆. Para ello se trabajó con 30 minutos de agitación, con distintas concentraciones del agente precipitante de 0,03125M; 0,0625; 0,125M; 0,250M, 0,300M y 0,350M respectivamente y a temperaturas de 25 y 75 °C. El tercer mecanismo utiliza NH₄OH (hidróxido de amonio) para precipitar uranio como (NH₄)₂U₂O₇, diuranato de amonio o ADU, en condiciones levemente alcalinas, para un valor de pH 7,5. Se agitó durante 60 minutos, a temperaturas de 25; 60; 80 y 90 °C y variando la relación entre el volumen de muestra y el volumen de agente, a saber R= 2:1; R= 4:1 y para R= 6:1.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los resultados del análisis mineralógico de la muestra sólida de cabeza se presentan en la Figura 1, en general la muestra está compuesta mayormente por pechblenda y otros sulfuros asociados, como piritita. La pechblenda aparece generalmente en forma masiva, diseminada en granos en la matriz de la arenisca o como relleno en microfracturas de piritita o material carbonáceo. Exhibe texturas coloformes en bandas concéntricas asociadas a un fracturamiento radial. La piritita es el sulfuro predominante en la arenisca, con cristales dispersos en la matriz de formas subhedrales-anhedrales y también como agregados framboidales. Para el análisis con difracción de rayos x según se observa en la Figura 2, la muestra original donde se identifica óxidos de uranio, cuarzo, calcita y sulfatos no se observan por estar presentes en concentraciones menores al 5%.

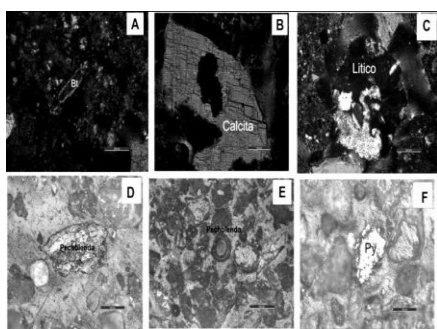


Figura 1: Microscopia electrónica.

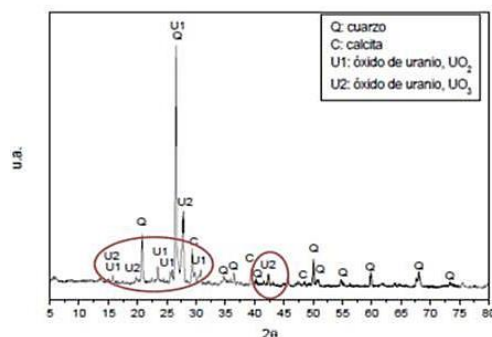


Figura 2: Difracción de Rayos X.

La composición química de la muestras de cabeza y posteriormente lixiviada se muestra en la Tabla 1 respectivamente, los analitos determinados son: U, Fe, Al, K, V, Mn, Ca, Mg y Mo.

Tabla 1. Análisis químico de muestra de cabeza y muestra lixiviada

	U ₃ O ₈	Fe	K	Al	V	Mn	Ca	Mg	Mo
	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g
Muestra de cabeza	407,25	100040	290,12	543,57	95,90	302,04	28020	5884	37,02
Muestra lixiviada	325,80	86,69	110,70	1,801	4,44	2,23	12,55	126,50	12,43

Para la precipitación de uranio con H₂O₂ se obtuvieron los resultados mostrados en la Figura 3. Para cada terna de datos se analizaron las recuperaciones de uranio, obteniendo las óptimas condiciones operacionales de pH: 4, T: 25°C y tiempo de agitación de 3hr. Se alcanzó una recuperación del 87%. Es importante considerar la influencia del pH para obtener la mejor recuperación de UO₄ · 2 H₂O. Sin embargo el parámetro más destacable e importante además del pH es la concentración en exceso de H₂O₂.

Para el segundo precipitado se analiza las recuperaciones de uranio con la temperatura (Figura 4), obteniendo de cada terna de datos las condiciones óptimas operacionales de concentración de NaF: 0,25M, T: 75°C y tiempo de 30 min. Para las condiciones citadas se alcanzó una respuesta en la recuperación del 97%. Se observa en la Figura 4 que a baja temperaturas (25°C), la recuperación es favorecida a concentraciones elevadas de NaF; pero no sucediendo lo mismo para temperaturas altas, es decir de 75 °C la recuperación es independiente

de la concentración, cuando ella supera los valores de 0,25M. Sin embargo para las condiciones citadas la volatilización de la muestra es bastante importante, sería aconsejable trabajar a 25 °C y concentraciones superiores a los 0,25M de NaF.

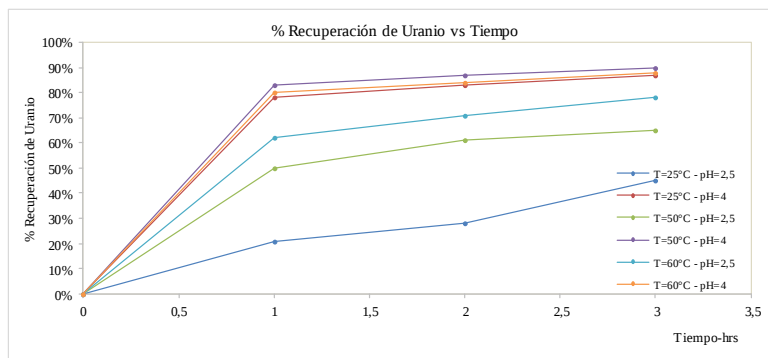


Figura 3. % Recuperación de Uranio en función del tiempo, para valores de pH de 2,5 y 4.

En el último mecanismo de precipitación también se estudió las recuperaciones de uranio, obteniendo las óptimas condiciones operacionales para el agente precipitante del NH_4OH , alcanzó una recuperación del 90%, mostrado en la Figura 5. Donde a medida que aumenta tanto la relación muestra/agente precipitante como la temperatura la recuperación de uranio disminuye, se puede inferir que la concentración de NH_4OH no es suficiente para precipitar el uranio presente en solución. Además es importante destacar que se aprecia en cada ensayo pérdida de muestra con el aumento de la temperatura generando volatilización. Ergo las condiciones óptimas de trabajo son $T=25^\circ\text{C}$, $R=2:1$ y tiempo de 60 min.

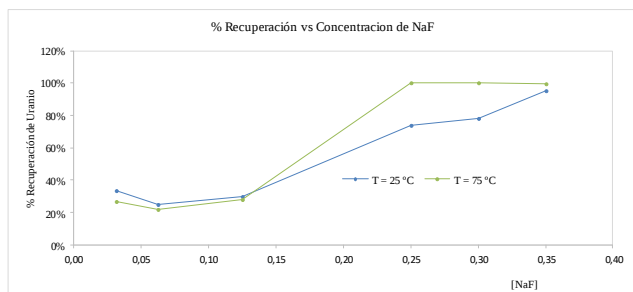


Figura 4. % Recuperación de Uranio en función de la temperatura, para distintas concentraciones de NaF.

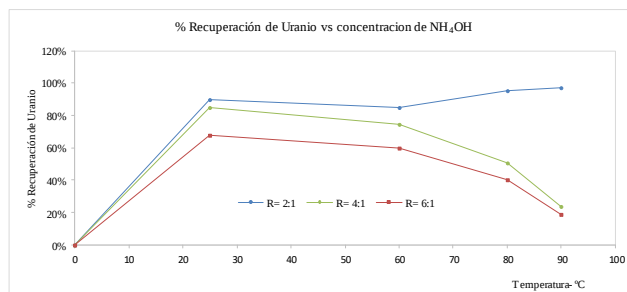


Figura 5. % Recuperación de Uranio en función de la temperatura, para distintas relaciones volumétricas de muestra/ NH_4OH

En la Tabla 2 se detallan la selección de los óptimos valores de la recuperación de uranio de las tres alternativas planteadas, con el objeto de evaluar cuál de ellas ofrece mejores resultados. No se muestran los mayores porcentajes de recuperación obtenidos, sino aquéllos que se consideraron las mejores condiciones de operación.

Tabla 1. Análisis químico de muestra de cabeza y muestra lixiviada

Agentes Precipitantes	U_3O_8	Fe	K	Al	V	Mn	Ca	Mg	Mo
Condiciones	μg/g	μg/g	μg/g	μg/g	μg/g	μg/g	μg/g	μg/g	μg/g
H_2O_2 para pH=4, T=25 °C, y t= 3hr	282,94	1,38	1,55	0,13	N/D	0,79	0,98	1,04	N/D
NaF para [NaF]=0,35M, T=25 °C y t=30 min	308,96	0,85	1,71	0,20	N/D	0,26	0,14	0,58	N/D
NH_4OH para T=25 °C, R=2:1 y t=60 min	292,70	2,30	1,62	0,17	N/D	0,45	0,23	0,47	N/D

Una vez planteados los tres mecanismos de precipitación con los respectivos agentes precipitantes: peróxido de hidrógeno (H_2O_2), fluoruro de sodio (NaF) e hidróxido de amonio (NH_4OH), detallado anteriormente sus resultados en las Figuras 3 a 5. Se puede inferir distintos análisis y discusiones que se desarrollan a continuación.

Si bien para la precipitación con peróxido de hidrógeno las máximas recuperaciones se obtienen a temperaturas elevadas, se elige como óptimo el ensayo realizado a 25°C . Esto es debido a que a mayores temperaturas se observa evaporación de la muestra y del agente precipitante. El porcentaje de recuperación para los distintos pH de 2,5 y 4 fue muy diferente, el óptimo alcanzado es para el pH= 4. Este se debe a que el peróxido de hidrógeno oxida a condiciones de pH= 4 mejor que al pH de 2,5, por otro lado siempre se debe trabajar en concentraciones en exceso para el H_2O_2 y asegurar la oxidación del uranio a UO_2 .

Para la precipitación con fluoruro de sodio se observa una recuperación del 97% para ensayos a 75°C y $[\text{NaF}]=0,35\text{ M}$; sin embargo, se opta por trabajar a 25°C y a la misma concentración del agente precipitante debido a que las recuperaciones son similares en estas condiciones, alrededor del 95%. Evitando trabajar a elevadas temperaturas por las razones expresadas anteriormente.

Utilizando hidróxido de amonio como agente precipitante, la recuperación de uranio a 90°C fue del 97%, utilizando una relación volumétrica de 2:1, pero nuevamente se prefiere trabajar a 25°C y utilizando la misma relación volumétrica por las ventajas que suponen trabajar a baja temperatura.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se concluye que si bien se utilizan tres mecanismos diferentes de precipitación de uranio desde los licores lixiviados alcalinamente, se obtienen respuestas similares para diferentes comportamientos de precipitación. De lo cual se puede inferir la selección de las distintas alternativas planteadas, distinguiendo el segundo mecanismo de precipitación con fluoruro de sodio (NaF).

Claramente se concluye que las recuperaciones obtenidas con el segundo método de precipitación son francamente satisfactorios para las condiciones operacionales de trabajo que se resumen en pH= 7,5; temperatura de 25°C , $[\text{NaF}]=0,35\text{M}$ y tiempos de agitación de 30 minutos. Estas condiciones se determinan analizando los valores obtenidos durante la precipitación de soluciones para la estructura química del uranio como NaUF_6 , planteada en la ecuación 4.

Por otro lado según la bibliografía citada se obtiene un precipitado importante condicionado por las variables óptimas operacionales, indicadas anteriormente. Además, el precio del metal no justifica un mayor costo de inversión en un sistema de intercambio calórico y en los mayores costos de operación que suponen trabajar a temperaturas elevadas.

5. REFERENCIAS

- [1] Miller W. M., Newell Stannard J. Environmental Toxicity of Aquatic Radionuclides: Models and Mechanisms. Michigan (Canada): Ann Arbor Science Publishers, 1976.
- [2] Merritt R. C. The Extractive Metallurgy of Uranium. Colorado (E.E. U.U): School of Mines Research Institute, 1971.
- [3] Smirnov A.L., Skripchenko S. Yu., Rychkova V.N., Pastukhov A.M., Shtutsa M. G., “Uranium stripping from tri-n-butyl phosphate by hydrogen peroxide solutions”. Revista Hydrometallurgy. 2013; 137: 18-22.
- [4] Moraes C.A., Gomiero L.A., Scassiottifilho W., Rangel H., “Uranium stripping from tertiary amine by sulfuric acid solution and its precipitation as uranium peroxide”. Revista Minerals Engineering. 2005; 18: 1331-1333.
- [5] Fernandez R., Batuecas Rodriguez T., Vera Palomino J., “Ataque alcalino y beneficio de minerales del grupo de la uranita”. Comisión general de energía atómica (CENEA). 1956.
- [6] Wilfred W. Scott. Standard Methods of Chemical Analysis. Fifth Edition, Volume II. Londres (Inglaterra): Van Nostrand Company, Inc.,. 1945.
- [7] Krishnamoorthy T. S., Mahadevan N., Sankar Das M. Precipitation of Ammonium Diuranate – A Study. Bombay (India): Analytical Chemistry Division, Bhabha Atomic Research Centre Trombay, 1989, p. 666-701.
- [8] Elshafeea H. Y. Abow Slama, Ebraheem E., Sam A. K, “Precipitation and purification of uranium from rock phosphate”. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2014; 299: 815-818.

MEDICIÓN Y COMPARACIÓN DE LA DESCARGA DE MOLINO SAG DE LABORATORIO UTILIZANDO LEVANTADORES DE PULPA RADIALES Y CURVOS

Ana M. Rivera¹, Luis Valderrama¹, Alexis Guzmán¹, Alvaro Soliz¹, Osvaldo Pavéz¹

1: Dpto. de Ingeniería en Metalurgia, Universidad de Atacama, Copiapó, Chile

* e-mail: ana.rivera@uda.cl

RESUMEN

Pocos estudios se han concentrado en el aspecto de eficiencia del sistema de descarga de los molinos SAG. Para aportar a este aspecto, se realizó una serie de pruebas de medición de descarga en base a la contabilidad de partículas simuladas a través de bolas de acero utilizando un molino SAG de laboratorio a escala. La granulometría de la carga interna del molino se simuló utilizando diversos tamaños de bolas de acero. Para determinar la influencia de los diseños de los levantadores de pulpa y la velocidad de giro del molino en la capacidad de descarga, se realizaron pruebas utilizando dos tipos de diseño de levantadores, unos radiales y otros curvos y variando la velocidad de giro del molino en tres niveles, a 70, 76 y 82 % de la velocidad crítica. La parrilla utilizada para la totalidad de las experiencias constaba de un 11% de área abierta y con tamaños de slot de 4 mm. La alimentación fue simulada con bolas de acero de 3 y 4 mm de diámetro que posteriormente eran contabilizadas para determinar la descarga. Los resultados de las experiencias mostraron que la configuración de levantadores de pulpa de diseño curvo presentó un aumento considerable en la descarga del molino.

Palabras Claves: Molinos SAG, parrilla, levantadores de pulpa, área abierta, descarga.

MEASUREMENT AND COMPARISON OF LABORATORY SAG MILL DISCHARGE USING RADIAL AND CURVED PULP LIFTERS

ABSTRACT

Few studies have focused on the efficiency aspect of the SAG mill discharge system. To contribute to this aspect, a series of discharge measurement tests were performed based on simulated particles counting through steel balls using a scale laboratory SAG mill. The internal load granulometry of the mill was simulated using different sizes of steel balls. To determine the influence of the pulp lifters designs and the mill rotational speed in the discharge capacity, tests using two types of lifters designs (radial and curved) were conducted, and the mill rotational speed was varied at three levels; 70, 76 and 82% of the critical speed. The grill used for all the experiences consisted of 11% open area and slot sizes of 4 mm. The feed was simulated with 3 and 4 mm diameter steel balls that were subsequently counted to determine the discharge. The results of the experiments showed that the configuration of curved design pulp lifters presented a considerable increase in the mill discharge.

Keywords: SAG mills, grills, pulp lifters, open area, discharge.

1. INTRODUCCIÓN

Los aspectos de mayor influencia en la etapa de descarga de molinos autógenos, semiautógenos y molinos de bolas con descarga por parrilla, son el diseño y posición de los slot en la parrilla, el porcentaje de área abierta y la capacidad de dirigir la pulpa hacia el muñón de descarga de los levantadores de pulpa.

La pulpa después de pasar a través de los medios de molienda se ve enfrentada a la parrilla, que es la etapa de clasificación de tamaño de las partículas. La fuerza motriz para el transporte de pulpa desde el interior del molino a las aberturas de la parrilla es por la diferencia de presión que dirige a la pulpa a través de la parrilla. Si las partículas que forman parte de la pulpa cumplen con el tamaño de abertura, pasan a través de la parrilla llegando a los cajones de descarga formados por los levantadores de pulpa. Estos son los encargados de dirigir la pulpa al muñón de descarga, para así ir descargando el molino. Si la parrilla proporciona una alta resistencia al flujo de pulpa, entonces el molino comienza a acumular una cantidad excesiva de pulpa llegando a un nivel que supera la eficiencia de molienda, y el molino podría “dejar de moler”. Y si los levantadores no son muy eficientes en el proceso de evacuación de la pulpa, aumenta el nivel de llenado del molino, aumentando con esto también los fenómenos de flowback (flujo de retorno) y carryover (flujo atrapado en los cajones) en la etapa de descarga.

En esta etapa de descarga es destacable el trabajo continuo de investigación que ha realizado S. Morrell, I. Sthephenson y S. Latchireddi [1, 3, 4, 5]. En 1995, Morrell y Stephenson [5] realizaron un set de experimentos a escala laboratorio donde midieron el hold up del molino variando flujos de alimentación, diseños de parrillas, velocidades del molino y volúmenes de carga de medios molidores. Para estas pruebas utilizaron un molino de velocidad variable de 0.3×0.15 m (diámetro $\times$ longitud), con levantadores de pulpa y parrilla transparente. Los medios de molienda dentro del molino fueron solo bolas de acero de 6 mm con un nivel de carga de hasta un 30% del volumen total del molino.

Este estudio presentó una relación lineal entre área abierta y caudal. Sin embargo, el rango de área abierta que ellos cubrieron era del 0.5% al 2% del área total de parrilla, lo cual es mucho menor comparada con el rango normal de operaciones.

En el año 2003, Latchireddi y Morrel [1, 2] realizaron una investigación abocada al estudio de los mecanismos de descarga de un molino semiautógeno de laboratorio, esta investigación dividida en dos partes, una basada en la descarga solamente por parrilla y la otra incluyendo levantadores de pulpa radiales y curvos, todo esto con un rango mayor de diseños y de áreas abiertas de parrilla para determinar explícitamente una relación entre la influencia de carga y diseño de parrilla sobre el hold up en los molinos de descarga por parrilla.

En base a este estudio se pudo concluir que la carga juega un papel importante en el hold up del molino, y esto está influenciado por la velocidad del molino y área abierta de parrilla. La influencia de la velocidad del molino, sobre la variación en los intersticios de la carga, es sumamente dependiente del volumen de la carga debido a la gran variación de la densidad dentro del molino que se produce por el movimiento de la carga.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Una vista esquemática del diseño experimental usado en las pruebas de laboratorio es mostrado en la Fig. 1.

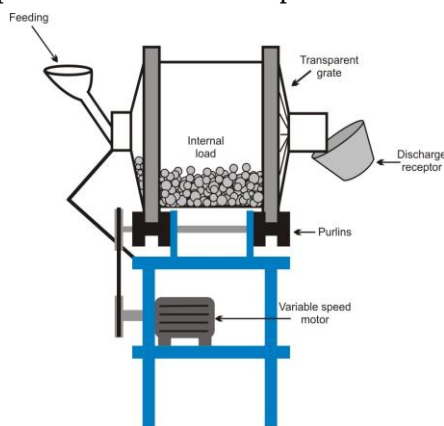


Figura 1. Vista esquemática de la unidad de pruebas de laboratorio.

El molino de laboratorio utilizado para las experiencias tiene un diámetro interno de 0.575 m, un largo de 0.320 m y fue ensamblado con 36 levantadores en su coraza. Las tapas de alimentación y descarga fueron hechas de acrílico transparente, para lograr observar el movimiento de la carga en los cajones de descarga y en el interior del molino. La carga del molino fue constituida con diversos tamaños de bolas de acero que simulaban la carga de medios de molienda (Jb 18%), colpas (10%) y mineral que ocupa los intersticios. La distribución de tamaños de bolas utilizadas en las experiencias se puede observar en la Tabla 1.

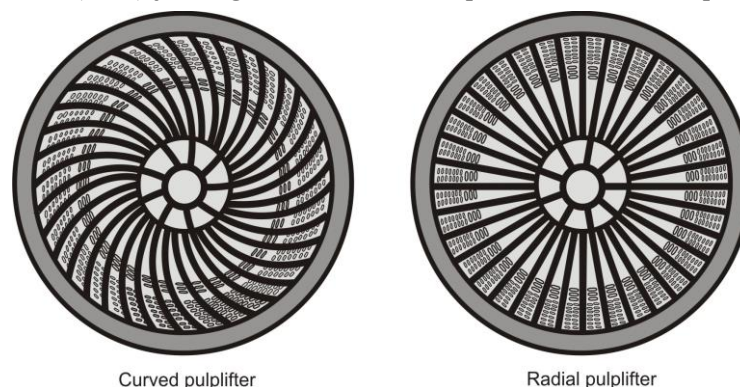
Tabla 1. Distribución de tamaños de las bolas que forman la carga interna del molino de laboratorio.

Nivel de Bolas 18%		
Tamaño de bolas (mm)	Cantidad	Nivel de llenado que aporta
5	25.593	3.36
6	25.593	5.81
7	25.593	9.22
Nivel de colpas 10%		
5	17.373	2.28
6	10.032	2.28
7	4.402	1.59
8	2.061	1.11
10	1.544	1.62
12	317	0.58
14	230	0.66
Intersticios		
3	35.000	
4	35.000	

La alimentación fue compuesta por bolas de 3 y 4 mm que era introducida al molino a través de un conducto ubicado en el centro de la tapa de alimentación. La descarga fue recepcionada en recipientes ubicados al final del muñón de descarga.

Se utilizó un motor de velocidad variable para realizar las pruebas a diversas velocidades críticas de giro. Las velocidades con las que se realizaron las experiencias fueron de 70, 76 y 82% de la velocidad crítica del molino.

La configuración de parrillas utilizadas se puede observar en la Fig 2. Estas parrillas constan con un área abierta del 11%, el tamaño de slot es de 4 mm y 36 levantadores de pulpa. La primera está formada por levantadores de pulpa curvos (PLC) y la segunda está formada por levantadores de pulpa radiales (PLR).

**Figura 2.** Esquema de configuración de levantadores de pulpa radiales (PLR) y curvos (PLC)

Para comenzar cada experiencia la parrilla determinada se fija al molino, posteriormente se instala la tapa de descarga, luego el molino es llenado con el volumen de carga determinado. Se enciende el molino haciendo girar en sentido izquierdo y utilizando el tacómetro se regula la velocidad del molino a la cual se va a realizar la prueba recibiendo en un recipiente la totalidad de las bolas descargadas. Regulada la velocidad se detiene el

molino y se reingresan las bolas descargadas. La prueba tiene una duración de 150 segundos de giro continuo, donde la descarga es recibida en unos recipientes que son cambiados cada 10 segundos, obteniendo 15 recipientes con descargas de bolas. Terminada la prueba, se clasifican por tamaño las bolas descargadas y se masan determinando la cantidad de bolas de cada tamaño que salieron. Con los resultados obtenidos en esta prueba preliminar se determina la cantidad de bolas de 3 y 4 mm que deben formar parte de la alimentación al molino. Posteriormente se vuelve a repetir los pasos anteriores, pero ahora ingresando la alimentación de bolas de 3 y 4 mm determinada cada 10 segundos (15 recargas). Cada prueba se realiza tantas veces corrigiendo la cantidad de bolas de la recarga de alimentación hasta que se logre el estado estacionario, es decir que la cantidad de bolas descargadas tenga una diferencia menor de un 5% a la cantidad de bolas ingresadas en las alimentaciones (esto se debe lograr en 3 pruebas consecutivas).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Son diversas las variables operacionales que influyen en la capacidad de descarga de un molino como son área abierta de parrilla, velocidad de giro del molino, configuración de levantadores de pulpa, nivel de carga, características de la pulpa, etc. Esta investigación fue dirigida principalmente a determinar y comparar la descarga del molino SAG solo variando el diseño de levantadores de pulpa utilizados en la parrilla y la velocidad de giro.

Las pruebas tuvieron una duración de 150 segundos, donde se recopiló la descarga cada 10 segundos. Para asunto de cálculo, las descargas se consideraron desde los 30 segundos, debido a la inestabilidad que puede presentar el sistema cuando inicia su funcionamiento.

Los resultados de las bolas descargadas, pueden ser observados en la figura 3.

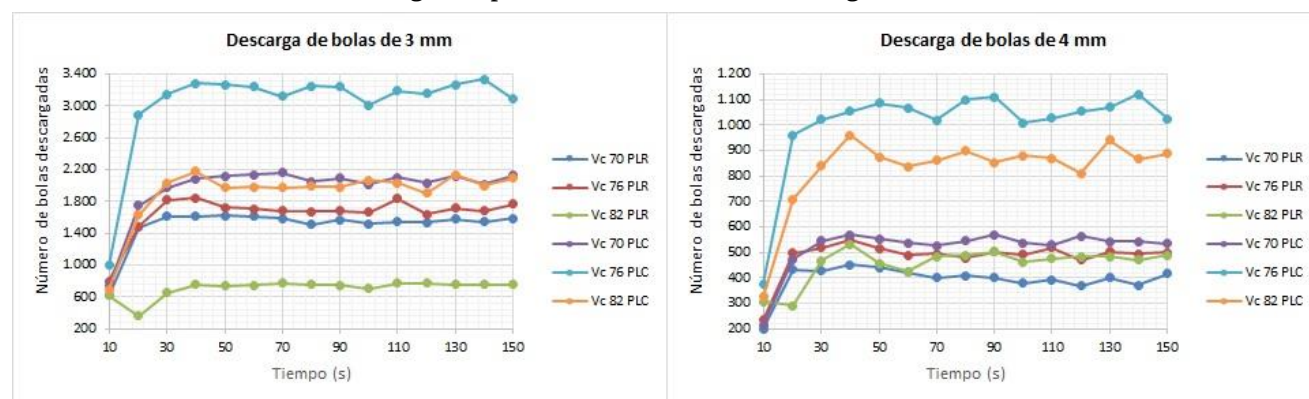


Figura 3. Gráficas de las descargas de bolas a través de la prueba

Como se puede observar en la Fig 3. La velocidad de giro del molino que provoca un notorio aumento en la descarga de ambos tamaños de bolas es la de 76% de la velocidad crítica en ambas parrillas utilizadas.

En la parrilla formada por los levantadores de pulpa radiales, se puede observar que la descarga de bolas de 3 mm disminuye un 56,75 % al aumentar la velocidad de 76% a un 82% de la velocidad crítica, en cuanto a las bolas de 4 mm no se observa una diferencia significativa entre las descargas a las diversas velocidades.

Al comparar ambas configuraciones de levantadores de pulpa, se observa que al ir aumentando la velocidad de giro del molino, también aumenta la diferencia en la descarga. En la parrilla formada por los levantadores de pulpa curvos, en ambos tamaños de bolas descargadas, el aumento es notorio a la velocidad de 76%.

El diseño de los levantadores de pulpa es una variable muy importante en la etapa de descarga, como se puede observar en la Fig. 4, donde se graficó el promedio de las descargas a cada velocidad probada, se ve claramente que la parrilla conformada con los levantadores de pulpa de diseño curvo en la descarga de bolas de 3 y 4 mm es superior.

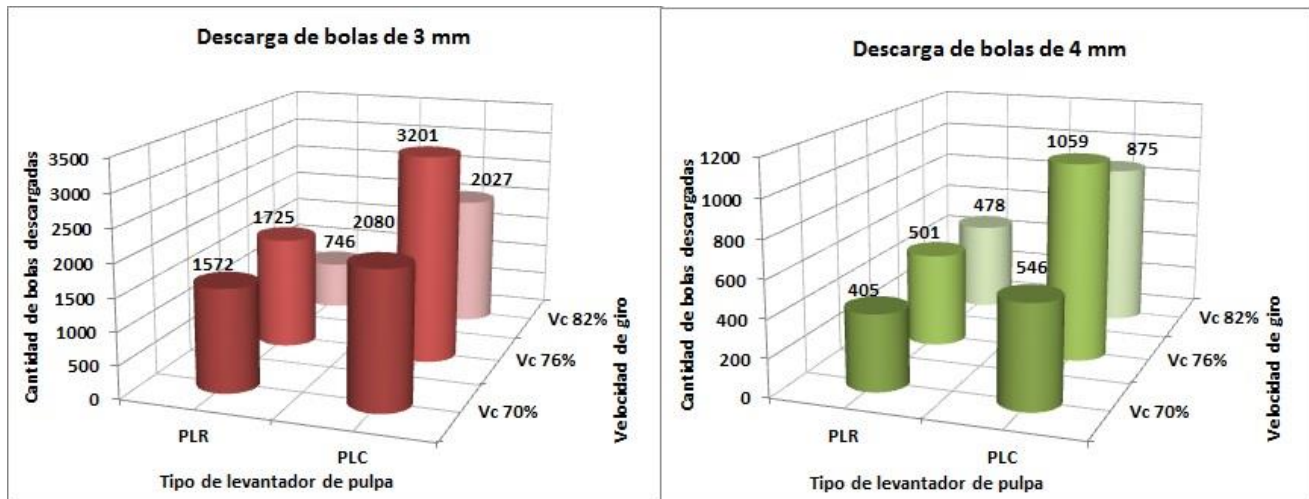


Figura 4. Gráficas del número de bolas promedio descargadas con levitadores de pulpa radial y curva a 70, 76 y 82% de la velocidad crítica del molino.

4. CONCLUSIONES

La velocidad de operación del molino es una de las variables más importantes en el proceso de descarga, como se puede observar, la mayor descarga para ambos tipos de levitadores de pulpa y ambos tamaño de bolas ocurre a la velocidad del 76% de la velocidad crítica.

En cuanto al diseño de levitadores de pulpa, en todos los casos se logró una mayor descarga con los levitadores de pulpa curvos, llegando a un aumento del 171, 74 % de descarga en bolas de 3 mm a una velocidad crítica del 82% y un aumento del 111,20 % de descarga en bolas de 4 mm a una velocidad crítica del 76%.

5. REFERENCIAS

- [1] Latchireddi S, Morrell S. Miner. Eng. 2003; 16: 625-633.
- [2] Latchireddi S., Morrell S. Miner. Eng. 2003; 16: 635-642.
- [3] Morrell S. Miner. Eng. 2004; 17.
- [4] Morrell S. Miner. Eng. 2008; 21.
- [5] Morrell S., Stephenson I. Int. J. Miner. Process. 1996; 46.

TITULO DEL MANUSCRITO

NombreA ApellidoA¹, NombreB ApellidoB^{1*}, NombreC ApellidoC²

1: Dirección de Afiliación 1 (*colocar dirección completa*)

2: Dirección de Afiliación 2 (*colocar dirección completa*)

* e-mail: nombre@correo.com (*colocar la dirección email del autor de correspondencia*)

RESUMEN

El presente documento establece las instrucciones detalladas para la preparación del manuscrito para arbitraje en la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (RLMM). El Resumen no debe ser mayor a 300 palabras.

Palabras Claves: Instrucciones para autor, Formato, Plantilla MS-Word, Estilos.

TITLE OF THE MANUSCRIPT

ABSTRACT

The present document presents the detailed instructions for the edition of the manuscripts submitted to the Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (RLMM). The abstract should be no longer than 300 words.

Keywords: Guide for Authors, Format, MS-Word Template, Styles.

1.- INTRODUCCIÓN

Los trabajos remitidos a la RLMM son manejados bajo estricta confidencialidad durante su revisión, y deben ser trabajos de investigación "originales" que no hayan sido publicados previamente y que no se encuentren en un proceso de revisión por alguna otra revista. Si el trabajo es aceptado, éste no debe ser publicado en otra revista en la misma forma, ni en cualquier otro idioma diferente al usado en la preparación del artículo, sin la expresa autorización de la RLMM.

Desde el año 2006, el Comité Editorial de la RLMM asume el reto de lograr reducir los tiempos asociados al proceso de revisión de los trabajos remitidos, planteándose como objetivo inicial que la fase de arbitraje no supere un lapso de seis (6) meses para notificar a los autores de la aceptación o no de sus artículos remitidos.

El proceso de arbitraje es realizado por al menos por dos (2) especialistas en el área de pertinencia del trabajo remitido (aunque usualmente se remite a 3 árbitros), quienes evaluarán el trabajo sobre la base de originalidad y mérito. Los árbitros pueden ser nacionales o internacionales, y no estarán adscritos a la o las instituciones a las que se encuentran afiliados los autores del trabajo.

Si se establece que se requiere una revisión del manuscrito remitido, se le brindará a los autores un lapso máximo de dos (2) meses a partir de la fecha en la cual reciban los comentarios de los árbitros o evaluadores, para realizar la revisión del manuscrito y concretar su re-envío online, a través del portal www.rlmm.org, a la RLMM para su consideración final. Un manuscrito revisado pero remitido por los autores luego de los tres (3) meses establecidos, podrá ser considerado como un nuevo artículo.

Asimismo, es importante para el Comité Editorial de la RLMM reducir el tiempo dedicado a las actividades de edición (formato) del manuscrito. Por esta razón se recomienda a los autores hacer uso de las instrucciones de formato indicadas en el presente documento, a fin de poder difundir en versión electrónica el artículo en su versión final (revisada).

Completado este proceso, los autores recibirán un correo de aceptación, por parte del respectivo Editor de Área, donde se indicará, de ser factible, el volumen en el cual será publicado su trabajo, realizándose primeramente una publicación "on-line" del trabajo antes de su aparición en la versión impresa de la revista.

Es importante notar que la RLMM **cobra un cargo correspondiente a 10 US\$ por página editada de cada artículo regular a ser publicado**. El monto recaudado será utilizado para mantener al día el pago de nuestro servidor, nuestros costos de publicación digital y para financiar parcialmente la publicación de la RLMM en la base de datos ScieLo (indispensable para mantener nuestra categoría de Revista tipo A en COLCIENCIAS).

El pago en US\$ se puede realizar a través de nuestra cuenta de PayPal cuyos datos se encuentran en nuestra página web:

<http://www.rlmm.org/ojs/index.php/rlmm/about/payment>

Exclusivamente para el caso de autores Venezolanos, el cobro se realizará en moneda local (Bs.) a la tasa de cambio oficial, mediante depósito en cuenta correspondiente (favor solicitar detalles al momento del pago).

El pago es obligatorio para poder proceder a la publicación de los artículos y se solicitará una vez que el artículo sea aceptado. Consideramos que este nuevo cargo por páginas se hace indispensable para que la RLMM pueda seguir siendo publicada en el futuro con la misma celeridad y calidad que la ha caracterizado en estos últimos años.

2.- PARTE EXPERIMENTAL

Márgenes de 2,00 cm por cada lado, excepto el superior que debe ser de 2,50 cm, en papel tamaño carta.

Usar letra Times New Roman y escribir todo el texto a espacio simple. Los artículos pueden ser escritos en español, portugués o inglés.

La primera página del manuscrito debe contener: título del trabajo, autores, afiliación y dirección, correo electrónico del autor "a quien corresponda", resumen y palabras claves, tal y como se ejemplifica en el inicio de este documento.

El título del artículo debe ser escrito en el idioma utilizado para el texto general del mismo, usando el siguiente formato: mayúsculas, tamaño 12 y centrado.

Debajo y centrado deben aparecer nombre y apellido de los autores. De ser necesario, indicar con superíndices numéricos arábigos si existe más de una afiliación. La afiliación de todos los autores debe incluir el nombre de la institución de cada autor y su dirección completa, y obviando cualquier correo electrónico.

Debajo de la afiliación, colocar el correo electrónico del autor de correspondencia (corresponding author). Identificar con un asterisco en la línea de autores el nombre del autor o autores a quienes pertenecen los correos electrónicos (máximo dos autores).

El resumen del trabajo no debe ser mayor de 300 palabras escrito en dos de los idiomas mencionados, correspondiendo el primer resumen al idioma usado para el manuscrito (ej. español e inglés o portugués e inglés). Una lista de 3-4 palabras claves debe aparecer a continuación de cada resumen en los idiomas seleccionados.

Antes del texto de resumen, debe colocarse la palabra "Resumen" o "Abstract" en el formato mostrado, según sea el caso. En la siguiente línea iniciar el texto del resumen con un párrafo justificado. Luego del texto del resumen, colocar las palabras claves, en *itálicas* tal y como se muestra en esta plantilla.

2.1.- Texto principal

Todo el texto debe ser escrito en tamaño 11, párrafos justificados y sin sangría, con un espaciado entre párrafo de 4 pts, a excepción de los espaciados entre párrafos y títulos o subtítulos que se indican en la siguiente sección.

Toda abreviatura, acrónimo y símbolo debe ser definido en el texto en el momento que es presentado por primera vez.

2.1.1.- Títulos

Todos los títulos de las secciones principales (títulos de 1 nivel) serán numerados con números arábigos, a saber: 1. Introducción, 2. Parte Experimental, 3. Resultados y Discusión, 4. Conclusiones, 5. Agradecimientos y 6. Referencias. Deben estar en negritas, mayúsculas, tamaño 11, alineados a la izquierda.

Títulos de 2 niveles (Ej. 3.1 Materiales, 3.2 Ensayos, etc.) deben estar en negritas, minúsculas con la primera letra en mayúscula, alineados a la izquierda, con el color indicado.

Subtítulo de Tercer Nivel (Ej. 3.2.1 Análisis Térmico, 3.2.2 Análisis Morfológico, etc.), deben estar en itálicas sin negrita, minúsculas con la primera letra en mayúscula, justificados.

3.- RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1.- Figuras y Tablas

Los autores deben ubicar las Figuras y Tablas inmediatamente después de ser citadas en el texto, tal y como desean que aparezcan en la versión final del artículo y centradas. Se recomienda que las figuras y tablas ocupen un ancho máximo de 8,00cm, ya que será ubicadas en un formato de 2 columnas al momento de la diagramación final del artículo aceptado para su publicación.

Las figuras deben presentar sus respectivos títulos en tamaño 10 y numerados con números arábigos de acuerdo a orden de aparición, ubicado en la parte inferior para las figuras (ver Figura 1). Similarmente en el caso de las tablas, pero colocando el título en la parte superior de ésta. El tamaño de letra de los rótulos, leyendas, escala y títulos de ejes de las figuras, deben estar entre 10-11 pts una vez definido el tamaño definitivo.

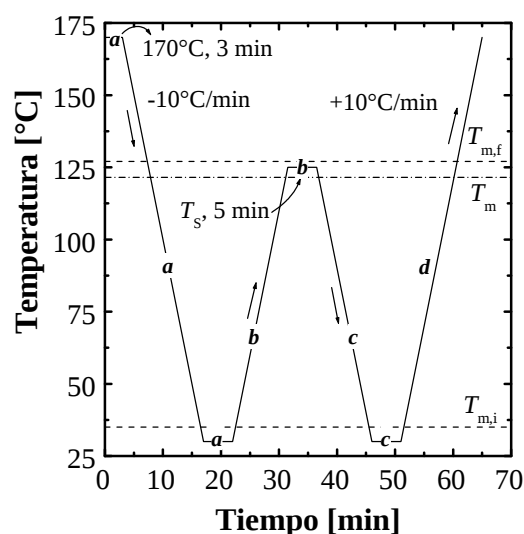


Figura 1. Tratamiento térmico de autonucleación aplicado en un equipo DSC a un PELBD.

En las tablas (ver Tabla 1), el encabezado de las columnas debe ir en itálica y en tamaño 10, el texto restante de la tabla en igual tamaño y sin itálica (incluyendo título de la tabla), y las notas al pie de tabla en tamaño 9. Igualmente numeradas por orden de aparición.

Tabla 1. Características de las resinas de PET empleados en el trabajo.

Propiedades	PET-1	PET-2	PET-3
Tipo	Copol.	Copol.	Homopol.
Contenido de ácido isoftálico [% mol] ^a	2,32	2,28	-
Contenido de dietilenglicol [% mol] ^a	2,57	2,52	1,85

a: Determinación realizada por Resonancia Magnética Nuclear de protones (RMN-H1) en solución.

No se deben usar líneas verticales para definir columnas. Sólo se permite el uso de líneas horizontales, trazándose al menos 3 líneas con el ancho de la tabla que delimite el alto de la misma y que separe el encabezamiento de las columnas del resto del texto de la tabla (ver Tabla 1).

Se prefiere el uso del sistema de unidades SI. Si el texto es escrito en español o portugués, usar como separador decimal la “coma” y no el “punto”.

Cuidar la resolución de las figuras u objetos para garantizar su calidad al visualizar en pantalla e imprimir. Para las fotos se recomienda una resolución igual o superior a 300 dpi, y que las mismas sean insertadas a partir de archivos de imágenes con los siguientes formatos JPG, GIF o TIF (*evitar el formato BMP*).

En las figuras se debe cuidar el grosor de los ejes y trazados de curvas (superior a 0,5 pto), así como tamaño de los símbolos (igual o superior a 7 pto). Se debe evitar la presentación de figuras obtenidas por digitalización vía escáner, ya que puede traer problemas de calidad.

Colocar las figuras, fotos u otros objetos desvinculados de los programas que le dieron origen, lo cual permite un archivo con un menor tamaño y minimizar los riesgos de alguna modificación involuntaria de su contenido.

En la elaboración de figuras o ilustraciones es recomendable **no editar** usando las opciones de dibujo que ofrece el MS-Word. Si se hace, se sugiere al final agrupar todos los elementos que forman la figura y hacer un “copiado y pegado especial” como imagen en el mismo programa y colocar en “línea con el texto” lo cual evita que la figura flote y se desplace del lugar deseado en el texto (para esto último, hacer clic en la figura y seleccionar en el menú Formato, la opción “Imagen...” e ingresar a la ficha “Diseño”). De no seguirse las recomendaciones anteriores, no hay garantía de conservar la edición realizada a la figura, durante los ajustes finales de formato que requiera realizar el equipo de trabajo de la revista.

En caso de que las figuras contengan elementos a color, sólo se garantizan los mismos en la visualización digital del artículo, más no en la reproducción del número impreso cuando salga en circulación, por lo que se recomienda usar colores que sean emulados en una escala de grises que permita su distinción al imprimir en calidad láser en blanco y negro.

3.2.- Ecuaciones y estructuras químicas

Las estructuras químicas deben ser editadas con el uso de algún programa adecuado de dibujo para tales fines.

3.2.1.- Ecuaciones

Van centradas en la columna, identificadas con un número entre paréntesis numerando de forma correlativa desde 1 a medida que aparecen en el texto:

$$F = m \cdot a \quad (1)$$

Se debe definir con claridad el nombre de cada una de las variables que constituyen la ecuación y se prefiere el uso de exponentes fraccionarios para evitar el símbolo de raíz. Cuidar que el tamaño de las letras y símbolo no sea superior a 11 pto.

4.- CONCLUSIONES

Ingresar las conclusiones del trabajo en formato de párrafos. Evitar conclusiones largas y el uso de viñetas.

5.- AGRADECIMIENTOS

Colocar agradecimiento de ser necesario. Esta sección es opcional.

6.- REFERENCIAS

Cuando la cita implique la conveniencia de mencionar el nombre del autor o autores, indicar con un número arábigo entre corchete en línea con el texto antecedido por el apellido o apellido según los casos siguientes:

Un autor (Ej. Pérez [1] evaluó los...)

Dos autores (Ej. Liu y Gómez [2] evaluaron los...)

Más de dos autores: Indicar sólo el apellido del primer autor seguido de término latín “et al.” en itálica (Ej. Pérez et al. [3] evaluaron los...).

Cuando la cita corresponde a un concepto general, fundamento, planteamiento, etc., que no requiere la mención al autor o autores, la cita se hace usando sólo el número entre corchete al final de la idea (típicamente al final de una oración o párrafo).

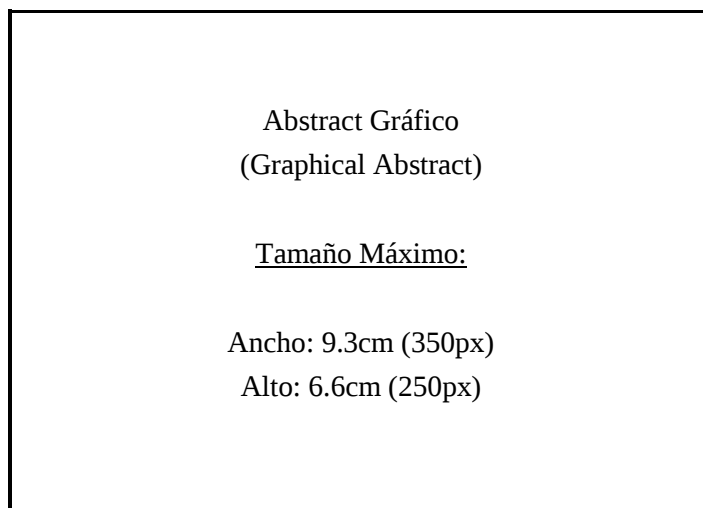
En el caso de una figura tomada sin modificación alguna de un trabajo ya publicado, no es suficiente con citar una referencia, ya que se puede estar violando “Derechos de Autor” (este es particularmente importante en caso de que la fuente bibliográfica sea un artículo científico). Es necesario que el título de la figura haga mención al “permiso de reproducción” otorgado por la editorial responsable de la publicación de donde se ha tomado la cita, permiso el cual debió ser oportunamente gestionado por los autores del manuscrito a ser remitido a la RLMM.

Seguir el formato indicado a continuación de acuerdo al tipo de referencia a:

- [1]. Fillon B, Wittman JC, Lotz B, Thierry A. J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. 1993; 31 (10): 1383-1393.
- [2]. Brydson JA. *Plastics Materials*, 7ma Ed. Oxford (Inglaterra): Butterworth Heinemann Ltd., 1999, p. 151-159 (o Cap. 1, según convenga).
- [3]. Yoshimura M, Suda H, “Hydrothermal Processing of Hydroxyapatite: Past, Present, and Future”. En: Brown PW, Constantz B (eds.), *Hydroxyapatite and Related Compounds*. Boca Raton (EE.UU.): CRC Press Inc., 1994, p. 45-72.
- [4]. Zhang M, Huang J, Lynch DT, Wanke S, “Calibration of Fractionated Differential Scanning Calorimetry Through Temperature Rising Elution Fraction”. En: *Proceedings del 56th Annual SPE Technical Conference (ANTEC) 1998*. Georgia (EE.UU.): Society of Plastics Engineers, 1998, p. 2000-2003.
- [5]. Santana OO. *Estudio de las Fractura de Mezclas de Policarbonato con Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno*, Tesis Ph.D. Barcelona (España): Universitat Politècnica de Catalunya, 1997.
- [6]. Norma ASTM D 790-02, *Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials*, Vol. 8.01, Filadelfia (EE.UU.): American Society for Testing and Materials, 2003.
- [7]. Takahashi M, Adachi K, Menchavez RL, Fuji M, J, *Mat. Sci.* 2006 [On-Line]; 41 (7): 1965 – 1972 [citado 10-May-2006]. ISSN (on-line): 1573-4803
- [8]. Othmer K. *Encyclopedia of Chemical Technology* [en línea]. 3rd ed. New York: John Wiley, 1984 [citado 3-ene-1990]. Disponible a través de: DIALOG Information Services, Palo Alto (California, USA).

Resumen Gráfico (Graphical Abstract)

Para la versión online de la RLMM, se les pide a los autores que incorporen un Resumen Gráfico (Graphical Abstract) de su trabajo. Este resumen gráfico debe ser: una figura original (no utilizada en su totalidad en la escritura del manuscrito), a color, cuyo tamaño horizontal esté entre 300 a 350px (7.9 a 9.3cm), y con un tamaño vertical entre 200 a 250px (5.3 a 6.6cm). Se les invita a los autores a visitar los últimos números de la RLMM, donde podrán observar diferentes tipos y modelos de resúmenes gráficos.



ENVÍO DEL MANUSCRITO

Para la versión sometida a arbitraje, el Autor de Correspondencia DEBERÁ remitir vía la página web: www.rlmm.org (previo registro como usuario) su manuscrito en formato .PDF (siguiendo las instrucciones según esta plantilla). Adicionalmente es OBLIGATORIO que el Autor ingrese todos los autores del manuscrito (llenando todos los campos requeridos por el sistema por cada autor adicional), y que de igual forma anexe la lista de sugerencias de posibles árbitros para su trabajo como "Archivo Adicional" utilizando la planilla titulada "RLMM-PostulacionArbitros.doc", que puede ser descargada de la página web de la revista.

Mientras el proceso de Arbitraje esté en curso, todas las versiones corregidas del manuscrito deberán ser enviadas en formato .PDF; si el manuscrito es aceptado para su publicación en la RLMM, el Editor o el Editor de Sección de turno se comunicará con el Autor de Correspondencia para pedirle la versión final aceptada del manuscrito en formato .DOC (la cual será utilizada para el proceso de diagramación final) y cualquier otro archivo adicional, tal como la planilla de "Transferencia de Copyright".

Con respecto al tamaño de los archivos subidos, los Autores deberán trabajar con manuscritos cuyo tamaño no exceda los 6 MB.

DERECHOS DE AUTOR Y PERMISOS DE REPRODUCCIÓN

El autor que representa el trabajo remitido (autor de correspondencia) debe remitir al Comité Editorial una comunicación de conformidad debidamente firmada, en donde hace transferencia a la RLMM de los "Derechos de Autor" (Copyright) del trabajo remitido una vez que éste es aceptado por la RLMM. Para ello, debe descargar, del sitio WEB de la RLMM la planilla de "Transferencia de Derechos de Autor" y subirla como "Archivo Adicional" en el sistema online en formato PDF o formato de imagen (JPG o TIFF).

La reproducción de cualquier material publicado por la RLMM se puede realizar, siempre y cuando se haya solicitado el permiso correspondiente a la revista.

INFORMACIÓN SOBRE LA REVISTA

1. TEMÁTICA Y ALCANCE

La Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, **RLMM** (LatinAmerican Journal of Metallurgy and Materials), es una publicación científica, dedicada al campo de la Ciencia e Ingeniería de Materiales. La **RLMM** fue creada en el año 1981 ante la necesidad de mantener informados a los investigadores, profesionales y estudiantes de los avances científicos básicos y tecnológicos alcanzados en Iberoamérica en Ciencia e Ingeniería de Materiales. Su principal interés es la publicación de trabajos arbitrados originales de investigación y desarrollo en ciencia e ingeniería de los materiales (metales, polímeros, cerámicas, biomateriales, nuevos materiales y procesos y materiales compuestos).

- a. **Artículos Regulares:** Son contribuciones libres por parte de autores que desean divulgar los resultados de sus investigaciones y desarrollos en la **RLMM**. Estos artículos son arbitrados por pares (ver Proceso de Revisión por Pares).
- b. **Artículos invitados:** Son artículos que escriben reconocidos expertos iberoamericanos por invitación especial del Comité Editorial de la **RLMM**. Estos artículos también son arbitrados por pares (ver Proceso de Revisión por Pares).
- c. Artículos publicados en números especiales de la **RLMM** denominados **SUPLEMENTOS** y que son dedicados a publicar proceedings de congresos específicos. Estos artículos son arbitrados por comisiones "ad hoc" nombradas por los organizadores de dichos eventos.

2. PROCESO DE REVISIÓN POR PARES

Los trabajos remitidos a la **RLMM** son manejados bajo estricta confidencialidad durante su revisión, y deben ser trabajos de investigación "originales" que no hayan sido publicados previamente y que no se encuentren en un proceso de revisión por alguna otra revista. Los trabajos son enviados a un mínimo de tres árbitros cuyas instituciones de adscripción sean diferentes a las de todos los autores del artículo.

En el momento de enviar su artículo, el autor de correspondencia también deberá enviar una planilla (cuyo formato se encuentra en las normas para autores) con una lista de sugerencias de posibles árbitros para su trabajo.

Si el trabajo es aceptado, éste no debe ser publicado en otra revista en la misma forma, ni en cualquier otro idioma diferente al usado en la preparación del artículo, sin la expresa autorización de la **RLMM**.

El Comité Editorial de la **RLMM** hace lo posible para que la fase de arbitraje no supere (salvo en casos excepcionales) un lapso de seis (6) meses para notificar a los autores de la aceptación o no de sus artículos remitidos.

Si se establece que se requiere una revisión del manuscrito remitido, se le brindará a los autores un lapso de tres (3) meses a partir de la fecha en la cual reciban los comentarios de los árbitros, para realizar la revisión del manuscrito y concretar su re-envío a la **RLMM** para su consideración final. Un manuscrito revisado pero remitido por los autores luego de los tres (3) meses establecidos, será considerado como un nuevo artículo.

Asimismo, es importante para el Comité Editorial de la **RLMM** reducir el tiempo dedicado a las actividades de edición (formato) del manuscrito. Por esta razón es necesario que los autores hagan uso de las instrucciones de formato indicadas en la siguiente sub-sección, a fin de poder difundir en versión electrónica el artículo en su versión final (revisada) en un plazo de tres (3) meses, a partir de la fecha de envío a los autores de las observaciones realizadas por los árbitros y por el propio Comité Editorial.

Completado este proceso, los autores recibirán la carta/e-mail de aceptación definitiva donde se podrá indicar el volumen en el cual será publicado su trabajo, realizándose primeramente una publicación "on-line" del trabajo antes de su aparición en la versión impresa de la revista.

3. INDEXACIÓN

La **RLMM** se encuentra indexada en las siguientes bases de datos e índices bibliográficos:

- Scopus (Elsevier)
- CSA Engineering Research Database: Incluida en los siguientes índices:
 - CSA / ASCE Civil Engineering Abstracts
 - Earthquake Engineering Abstracts
 - Mechanical & Transportation Engineering Abstracts
- CSA High Technology Research Database with Aerospace: Incluida en los siguiente índices:
 - Aerospace & High Technology Database
 - Computer and Information Systems Abstracts
 - Electronics and Communications Abstracts
 - Solid State and Superconductivity Abstracts
- CSA Materials Research Database with METADEX: Incluida en los siguiente índices:
 - Aluminium Industries Abstracts
 - Ceramic Abstracts / World Ceramic Abstracts
 - Copper Data Center Database
 - Corrosion Abstracts
 - Engineered Materials Abstracts: Indexada en los siguientes sub-índices
 - Advanced Polymer Abstracts
 - Composite Industry Abstracts
 - Engineered Materials Abstracts, Ceramics
 - Materials Business File
 - Metals Abstracts/METADEX
- Catálogo LATINDEX: Sistema Regional de Información en Línea para Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal
- PERIÓDICA: Índice de Revistas Latinoamericanas en Ciencias

- REVENCYT: Índice y Biblioteca Electrónica de Revistas Venezolanas de Ciencia y Tecnología.
- SciELO Venezuela: Scientific Electronic Library Online - Venezuela. *Ingresada a la Colección ScieLo Venezuela certificada el 30 de junio de 2008. Acceso disponible a través de las web: "SciELO Venezuela", para ver las versiones completas de los artículos publicados en los números 1 y 2 de los volúmenes 22 al 29 y el número 2 del volumen 21, en formato HTML.*

De interés para investigadores venezolanos:

Desde el año 2007, la **RLMM** es clasificada por el **Observatorio Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (ONCTI)** como una **Publicación Tipo "A"** al estar indexada en el *Catálogo Latindex*, en SciELO- Revistas Certificadas y por obtener un puntaje de 78,3 en la *Evaluación de Mérito* del año 2007 realizada por el *FONACIT*, puntaje que supera apreciablemente el mínimo de 55,0 puntos exigidos.