Formación de Hematita a Partir de Desechos Sólidos Producidos en la Extracción de Oro, Mediante Tratamientos Térmicos

Aguaiza S.*; Aldás O.*

*Escuela Politécnica Nacional, Departamento de Física, Quito, Ecuador e-mail: santiagoepn@yahoo.com; oswaldo.aldas@epn.edu.ec

Resumen:Se detectó la presencia del mineral hematita, luego de tratamientos térmicos en residuos sólidos producidos en el proceso de extracción de oro, las muestras provienen de la planta SODIREC, ubicada en la zona de Portovelo. Se tomaron 10 muestras provenientes de piscinas de lixiviación, de relaves finos y gruesos. Se realizaron calcinaciones de las muestras con temperaturas entre 150 y 1000°C. Se realizó el estudio cualitativo y cuantitativo de las muestras calcinadas mediante Difracción de Rayos X utilizando la base de datos PDF-2 y los métodos de Hanawalt y RIR. Se encontró la presencia de hematita en las muestras calcinadas a temperaturas mayores a 600°C, excepto en la muestra de relaves finos.

Palabras clave: Difracción de rayos X, fases cristalinas, tratamientos térmicos, difractogramas, patrón de difracción, RIR.

Abstract: Hematite was detectedafter heat treatments performed on leaching products that are obtained during gold extraction process; the samples were obtained from the mining factory SODIREC, which is located in Portovelo. Ten samples were taken from lixiviation pools, fine and coarse leaching samples. Heat treatments were performed to the samples with temperatures from 150 to 1000°C. Qualitative and quantitative analysis were done by X-ray diffraction; the PDF-2 database, Hanawalt and RIR methods were applied. Hematite was found in the samples that were heated over 600°C, but not in fine leaching samples.

Keywords: X-ray diffraction, crystalline phases, heat treatments, diffraction-graphs, diffraction pattern, RIR.

1. INTRODUCCIÓN

La hematita tiene importantes aplicaciones en el campo industrial. Este mineral es utilizado como materia prima en las industrias del acero y del hierro ya que a partir de este óxido pueden obtenerse hierro puro, acero y diversas aleaciones [2,11]. El óxido de hierro en forma de polvo muy fino se conoce en joyería como rouge y se lo utiliza como elemento abrasivo para el pulido de joyas y lentes [6].La hematita se aplica también como pigmento y su uso ha sido inclusive aprobado en la industria de los cosméticos. Además, se tienen aplicaciones nuevas como nanopartículas de óxidos metálicos, ya que estos presentan mejores propiedades eléctricas, ópticas, magnéticas, químicas y físicas en relación a las de sus homólogas de tamaño volumétrico.

Entre estas nanopartículas, las de óxido de hierro han captado especial atención por sus aplicaciones en biomedicina, nanocatálisis, nano-dieléctricos, biosensores, cerámicos, pigmentos[3].A manera de ejemplo, materiales basados en nanopartículas de hematita están siendo utilizados en estudios para la descomposición del agua mediante energía solar [15, 18]. También las propiedades magnéticas de estas nanopartículas están siendo estudiadas a profundidad, por sus posibilidades de aplicación en la síntesis de los llamados nuevos materiales [14,16].

En el proceso de extracción de oro y plata en las plantas localizadas al sur de país, se desechan diariamente cantidades apreciables de material sólido que contienen metales importantes y que están convirtiéndose, incluso, en fuente de contaminación ambiental. Estudios anteriores reportan la presencia de polisulfuros metálicos en los relaves de la explotación de minerales al sur del país que contienen metales de transición muy importantes en la actualidad como hierro y zinc [8, 9, 17].

Entre las empresas de extracción de oro y plata del Ecuador está la planta industrial SODIREC. Esta empresa proporcionó las muestras de los desechos sólidos para ser estudiadas. Las muestras son de capas superficiales y profundas de dos piscinas de desechos con 7 y 17 años de antigüedad y de los relaves frescos obtenidos al finalizar el proceso de extracción del oro.

2. EQUIPOS Y MÉTODOS

El equipo de difracción de rayos X de cristales en polvo del Departamento de Física, donado a la Escuela Politécnica Nacional por la Universidad de Texas en Austin, fue montado, puesto en funcionamiento y calibrado en el año 2001.

Mediante la difracción de rayos X se pueden caracterizar las fases cristalinas presentes en las muestras. A través de la determinación de la posición e intensidad de los picos de los difractogramas, y la aplicación de métodos, como el de Hanawalt y Fink, se pueden realizar estudios cualitativos[5].El método de Hanawalt compara los tres primeros picos de mayor intensidad del patrón de difracción, de la base de datos con el difractograma en estudio. Adicionalmente, mediante la aplicación de otros métodos, como el conocido como "Reference Intensity Ratio" (RIR), se puede realizar el estudio cuantitativo de las muestras[4].Para utilizar este método se prepara una mezcla de 50% corindón y50% de la muestra en estudio, luego se toma un difractograma de esta mezcla y se considera la razón de intensidades del pico de mayor intensidad de cada sustancia cristalina, esta se compara con la registrada en la base de datos, lo que permite determinar la proporción de cada fase cristalina presente en la muestra en estudio.

2.1 Muestras y calcinación

Para determinar si factores como el tiempo, la exposición al oxígeno del aire y la granulometría (tamaño de grano) de las arenas afectan a la formación de compuestos, se tomaron muestras de capas de diferente antigüedad, profundidad y tipo de relave.

En la planta SODIREC existen 5 piscinas de lixiviación de desechos sólidos. La piscina número 1 fue clausurada y recubierta de pasto; la número 2 estuvo abierta desde 1993 hasta 1996; la número 3 estuvo abierta desde 1995 hasta 1996 y fue unida a la número 2; la número 4 estuvo abierta desde 1996 hasta 2003 y la piscina número 5 se encuentra abierta desde 2003.

La piscina de mayor antigüedad fue la piscina 2. Se tomaron 2 muestras de la capa superficial que presentaban aspectos diferentes a simple observación. La piscina número 4 fue la última en ser clausurada y se tomaron muestras de capas a diferente profundidad. La piscina 5 está abierta.

Posteriormente, para cada una de las muestras se realizó un proceso de calcinación. A fin de identificar las temperaturas a las cuales se produce la formación de fases cristalinas, se realizó el proceso de calcinación durante 2 horas temperaturas entre 150 y 1000°C. El aumento y disminución de temperatura se realizó a 1°C/minuto dando el tiempo necesario para la formación de las fases cristalinas así como evitar la posible fusión de algún compuesto.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con el fin de ejemplificar los resultados obtenidos y entender la influencia del tiempo de exposición al ambiente, se discutirán los resultados de las muestras de las piscinas 2, 4 y 5, esta última nos permite efectuar el estudio de los relaves finos y gruesos.

3.1. Piscina 2

Se detectó cuarzo(SiO₂)y la sal de hierro $Fe_2(SO_4)_2(OH)_5(H_2O)$. Al calcinar la muestra 2 a temperaturas mayores que 600°C se formó hematita(Fe₂O₃). Estos resultados son similares a los obtenidos de las muestras 1 y 3 de la capa superficial de la piscina 4, lo que significa que la diferencia de 3 años de exposición a la intemperie no influyesignificativamente en la composición de las muestras.

3.2. Piscina 4

Los relaves de la piscina 4 han sido expuestos al ambiente desde 1996. Entre los compuestos contenidos en las muestras 1 y 3 de la capa superficial se identificaron cuarzo y sal de hierro $Fe_2(SO_4)_2(OH)_5(H_2O)$.

En la bibliografía [1] se ha reportado que, en general, al calcinar hidróxidos y óxidos de hierro a temperatura mayores de 600°C se forma hematita. En todas las muestras de la piscina 4 calcinadas a temperaturas mayores que 600°C, se detectó la presencia de hematita, lo cual se enmarca en el estudio citado anteriormente. Adicionalmente el análisis cuantitativo determinó la presencia de 6% de hematita en la muestra 4 calcinada a 900°C.

En las muestras 4 y 5, que son del fondo de la piscina, se detectó 8% de pirita (FeS₂), esto podría deberse a que el oxígeno del aire reacciona débilmente con las capas profundas de la piscina dejando residuos de FeS₂. Al calcinar las muestras 4 y 5 a temperaturas mayores que 600°C se observa la formación de de la fosita (CuFeO₂) en un 3%.

3.3. Piscina 5: relaves finos y gruesos

Los relaves de la piscina 5 al momento de la toma de muestras, no habían sido sometidos al proceso de lixiviación, el cual consiste en remover las sales alcalinas de los residuos mediante la adición de agua.

En la muestra de relaves gruesos, al ser calcinada a temperaturas mayores a 600°C se observa la formación de hematita [1], lo cual no se observa en la muestra de relaves finos al ser calcinada.

En los relaves frescos están presentes sulfuros, ya que todavía no han sido sometidos al proceso de lixiviación. En los relaves finos se observa la formación de cubanita $(CuFe_2S_3)$ cuyo posible origen sería la calcopirita contenida en las rocas. En los relaves gruesos existe pirita y wurzita; que probablemente al ser calcinados dan origen a la hematita.

FORMACIÓN DE HEMATITA A PARTIR DE DESECHOS SÓLIDOS PRODUCIDOS EN LA EXTRACCIÓN DE ORO, MEDIANTE TRATAMIENTOS TÉRMICOS

3.4. Formación de hematita

Como se mencionó anteriormente, los tratamientos térmicos permitieron la formación de hematita a temperaturas mayores que 600°C. A manera de ejemplo, en las figuras 1 y

2, se observan los difractogramas de la muestra 1 calcinada a 150° y 900°C. En estos difractogramas se observa claramente la formación de los picos correspondientes al patrón de difracción de la hematita.



La hematita presenta propiedades magnéticas; la muestra 4 calcinada a 900° que contiene este compuesto, fue expuesta a un imán de neodimio que confirmó la presencia de hematita. Se detecta la presencia de hematita al calcinar las muestras de la piscina 4 y piscina 2, del relave general y de los relaves gruesos; estas muestras se las debe calcinar a temperaturas mayores de 600°C [1, 10].

Considerando las propiedades magnéticas, la denominada temperatura de transición de Morin es la temperatura sobre la cual el material cambia de fase magnética, desde un estado antiferromagnético a un estado ferromagnético; por otro lado, la temperatura de Néel consiste en la temperatura sobre la cual el material pasa desde un estado ferromagnético a un estado paramagnético [13]. Según la bibliografía [7] la hematita tiene una temperatura de transición de Morin de 250 K y una temperatura de Néel de 948 K. Las propiedades magnéticas macroscópicas de la hematita pueden diferir de sus propiedades microscópicas; por ejemplo, la temperatura de transición de Morin disminuye con la reducción del tamaño de partícula, lo cual se ha verificado en nanopartículas[12].Estas propiedades magnéticas especiales de la hematita permiten plantear temas de investigación a futuro relacionadas conla formación de nanopartículas, las cuales presentan mejores propiedades eléctricas, ópticas, químicas y físicas en relación a las de sus homólogas de tamaño volumétrico. FORMACIÓN DE HEMATITA A PARTIR DE DESECHOS SÓLIDOS PRODUCIDOS EN LA EXTRACCIÓN DE ORO, MEDIANTE TRATAMIENTOS 4

4. CONCLUSIONES

Se ha realizado el análisis cualitativo y cuantitativo de los desechos sólidos producidos en la extracción de oro, a través del método de Hanawalt y el método RIR, utilizando la base de datos Powder Diffraction File(PDF-2) versión 2009 de la International Center for Data Diffraction (ICDD).

Se registró la presencia de hematita en casi todas las muestras calcinadas a 600°C, excepto en la muestra 6 de la piscina 2 de 17 años de antigüedad y en la muestra 9 de relaves finos recién desechados. Al realizar el análisis cuantitativo en la muestra 4 calcinada a 900°C se determinó la presencia de un 6% de hematita; en las demás muestras se estima un porcentaje similar ya que la razón de las alturas de los picos más intensos del cuarzo y la hematita no varían.

Se deberían realizar estudios más detallados sobre sobre la extracción y purificación de la hematita. Esto permitiría dar mayor utilidad a los residuos sólidos y reducir la contaminación del medio ambiente. Adicionalmente, se aprovecharía la recuperación de minerales muy importantes en la actualidad y que están siendo desperdiciados en el proceso.

REFERENCIAS

[1] G. Brindley y G. Brown, "Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification", Mineralogical Society, Londres, 1980, pp 362-372.

 [2] D.W. Bruce, "Inorganic Materials", Chichester, John Wiley & Sons, 1992.

[3] P. Calvopiña, C. Valdivieso y V. Guerrero, "Síntesis Catalítica de Nanopartículas de Hematita y su Aplicación en la Remoción de Cromo (VI)", Revista Politécnica, Vol. 32, No.1, 2013, pp 65-69.

[4] F. Chung, "Quantitative Interpretation of X-ray Diffraction Patterns", Journal Applied Crystallography, Vol. 7, 1974, pp 519-525.

[5] A. Clearfield, "Principles and Applications of Powder Diffraction", Blackwel Publishing Ltd, Chichester, 2008, pp 238.

[6] M. Cornell, "The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses", 2° edición, Wiley & Sons, Munich, 2003, pp 29-521.

[7] M. Dang, "Interplay of Surface Conditions, Particle Size, Stoichiometry, Cell Parameters and Magnetism in Synthetic Hematite-like Materials", Hyperfine Interactions Magazine, Vol. 117, # 1-4, 1998, pp 271-319.

[8] E. De la Torre, E., "Monografía del Área Mineralurgia y Metalurgia Extractiva de Metales en el Ecuador", Escuela Politécnica Nacional, Quito, 1995, pp 5-13.

[9] X. Díaz, E. De la Torrey L. Castro, "El Procesamiento de Minerales en el Ecuador: Visión de un Metalurgista, Seminario La metalurgia del oro en el Ecuador", Quito, 1996.

[10] A. Ghosh, "Textbook of Materials and Metallurgical Thermodynamics", Prentice-Hall, New York, 2004, pp 190.

[11] M. Groover, "Fundamentos de Manufactura Moderna", Prentice Hall, México D.F., 1997, pp 84.

[12] W. Kingery, "Introduction to Ceramics", John Wiley & Sons, New York, 1960, pp 269- 278.

[13] C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics", John Wiley & Sons, New York, 1996, pp482.

[14] J.M. Pastor, J.I. Pérez-Landazábal, C. Gómez-Polo, V. Recarte, S. Larumbe, "Entropy Change Linked to the Magnetic Field Induced MorinTransition in Hematite Nanoparticles", AppliedPhysics Letters, Vol. 100, 2012, pp 063102.

[15] K. Sivula, F. Le Formal, M. Gratzel, "Solar Water Splitting: Progress Using Hematite Photoelectrodes", ChemSusChem, Vol. 4, 2011, pp 432-449.

[16] A. Teja y P. Koh, "Synthesis, Properties, and Applications of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles", Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, Vol. 55, 2009, pp 22-45.

[17] I. Vikentyev, "Mineralogy and Formation Conditions of Portovelo-Zaruma Gold-sulphide Vein Deposit", Geochemistry, Mineralogy and Petrology Magazine, Vol. 43, 2005, pp 148-154.

[18] L. Yongjing, Y. Guangbi, S. Stafford, Z. Sa y W. Dunwei, "Hematitebased Solar Water Splitting: Challenges and Opportunities", Energy & Environmental Science, Vol. 4, 2011, pp 4862-4869.