

Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas

Facultad de Química-Farmacia

Departamento de Licenciatura en Química



TRABAJO DE DIPLOMA

Propuesta de una concepción teórico-práctica para la obtención de un producto del tipo CERMET a partir de las colas niquelíferas.

Autor: Liena Yanes Sierra

Tutor: Dr. Cs. Rafael Quintana Puchol.

Santa Clara

2016

"Año 58 de la Revolución"

Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas

Facultad de Química-Farmacia

Departamento de Licenciatura en Química



TRABAJO DE DIPLOMA

Propuesta de una concepción teórico-práctica para la obtención de un producto del tipo CERMET a partir de las colas niquelíferas.

Autor: Liena Yanes Sierra

E-mail: lyanes@uclv.cu

Tutor: Dr. Cs. Rafael Quintana Puchol.

Facultad de Química-Farmacia

Departamento de Licenciatura en Química

Email: rquin@uclv.edu.cu

Santa Clara

2016

"Año 58 de la Revolución"



Hago constar que el presente trabajo de diploma fue realizado en la Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas como parte de la culminación de estudios de la especialidad de Licenciatura en Química, autorizando a que el mismo sea utilizado por la Institución, para los fines que estime conveniente, tanto de forma parcial como total y que además no podrá ser presentado en eventos, ni publicados sin autorización de la Universidad.

Firma del Autor

Los abajo firmantes certificamos que el presente trabajo ha sido realizado según acuerdo de la dirección de nuestro centro y el mismo cumple con los requisitos que debe tener un trabajo de esta envergadura referido a la temática señalada.

Firma del Autor

Firma del Jefe de
Departamento donde se
defiende el trabajo

Firma del Responsable de
Información Científico-Técnica

Pensamiento

“En la ciencia no hay un amplio camino trillado, podrá alcanzar su cima resplandeciente, solo aquel que sin espantarse ante el cansancio lo escale por caminos empedrados. ”

Carlos Marx

Dedicatoria

Quisiera dedicar el presente trabajo a mis padres, los que me dieron la vida y me enseñaron a transitar por ella con tanto amor y sacrificio, en especial a mi papá José Yanes por darme consejos y ayudarme en los momentos difíciles que hicieron de mí una mejor persona.

A mi Jorge Enrique por ser lo mejor que me ha pasado en la vida, por estar junto a mí en los momentos más difíciles, por aclararme el camino cuando todo se torna oscuro, por entregarme su amor sin medidas y por su paciencia.

Y a todos aquellos que me apoyaron siempre dándolo todo de sí incondicionalmente.

Agradecimientos

*A mis padres y en especial a mi **papá** por ser el motor impulsor de este momento único en mi vida.*

A mi hermano por estar ahí para mí.

*A mi **Jorge** por permitirme entrar en su vida, por su cariño, comprensión, por su amor.*

*A mis suegros **Yaquelin y Jorge Luis** por entregarme todo sin pedir nada.*

*A mi tutor **Rafael Quintana Puchol** por su ayuda incondicional, por confiarme la realización de este trabajo y por guiarme de la manera más correcta y a su esposa por su comprensión ante tantas molestias.*

A Maira Morales por sus ideas, su sabiduría y su ayuda incondicional conmigo.

A mis amigos, especialmente a Ary y Elizabeth por estar a mi lado a lo largo de estos años de mucho esfuerzo y entrega.

A mis compañeros de aula por este recorrido juntos.

A mis profesores que gracias a sus clases y a su ayuda he llegado hasta aquí, en especial a Yennier por su ayuda incondicional.

Al grupo de profesores del Centro de Investigación de Soldadura, gracias por su ayuda, y en especial a Alexis por tenderme la mano cuando lo necesité.

Al programa de colaboración interuniversitaria CAPES-Brasil/MES-Cuba por la realización de los ensayos analíticos y en especial a la profesora Evelin.

A todas las personas en general que en un momento u otro estuvieron allí y me dieron su ayuda.

A todos Gracias

Resumen

En el presente trabajo se propone una concepción teórico-práctica para la obtención de un producto del tipo CERMET a partir de las colas niquelíferas. Para ello, inicialmente, se realizó una caracterización de las colas niquelíferas mediante análisis granulométrico (juego de tamices y granulómetro LASER), FRX, DRX, análisis térmico (ATD y TG), entre otras técnicas analíticas donde se determina la densidad y la superficie específica de la misma, lo cual propició conocer fundamentos esenciales a tener en consideración para la posterior confección de las mezclas aluminotérmicas basadas en los principios estequiométricos y termodinámicos. Aspectos que reflejan que la cola presenta granulometría esencialmente fina, en la cual existe la asociación de distintas fases mineralógicas con diferentes densidades que se aglomeran en el intervalo de tamaño de granos entre 725 y 1590 μm , pero en determinadas relaciones másicas, las cuales presentan diferentes grados de cristalinidad. Posteriormente se confeccionaron pastillas prensadas que fueron sometidas a un tratamiento térmico con el objetivo de que ocurrieran reacciones de auto-propagación inducidas térmicamente (SHS, siglas en inglés), las cuales, podrán conducir a la obtención de materiales de avanzada. Finalmente se realiza una valoración restringida a partir de los resultados analíticos de la DRX de las pastillas tratadas térmicamente en busca de discernir sobre las posibles interacciones que ocurrieron durante las reacciones autopropagadas inducidas a baja temperatura.

Palabras claves: Cermet, reacciones autopropagadas a altas temperaturas (SHS), colas niquelíferas

Abstract

In the present work a theoretic-practical conception is proposed for the obtention of a product of type CERMET based on tail nickeliferous to do this first of all a characterization of the tail nickeliferous was made by means of the granulometric analysis (tamices devises and granulometer Laser), X-Ray Fluorescence, X-Ray diffraction, thermal analysis (ATD, TG) among other analytic techniques where the density and specific surface is determined which made to know the main reasons to take into consideration for further preparations of the aluminothermic mixtures based is the stoichiometric and thermodynamic principles. Aspects which reflect that the tail has a mainly fine granulometric having the association of different mineralogical phases with different densities that get together in the size interval of grains between 725 to 1590 μm but in determined mass relations which present different degree of crystallinity later compressed pills were made that were treated with a thermic procedure with the objective of having autopropropagation reactions thermically induced (SHS, English letters) that might bring about the obtention of high quality products. Finally a restricted increased value is made according to the analytic results of the DRX in the pills thermically treated in order to find the possible reactions that took place during the procedure at low temperatures.

Índice

Pensamiento	i
Dedicatoria	ii
Agradecimientos.....	iii
Resumen.....	v
Abstract.....	vi
Introducción.....	1
Capítulo 1: Fundamentos teóricos sobre el proceso de obtención de un CERMET	5
1.1. Descripción, características y antecedentes históricos del CERMET ...	5
1.2. Reacciones autopropagadas a altas temperaturas (SHS)	9
1.3. Las colas niquelíferas como materia prima en la obtención de CERMET	11
Capítulo 2: Diseño del método para la obtención del CERMET	18
2.1. Caracterización de la cola	19
2.1.1 Análisis granulométrico.....	20
2.1.1.1 Determinación del tamaño de partícula por tamización.....	21
2.1.1.2 Determinación del tamaño de partícula por granulometría LASER	23
2.1.1.3 Estimación de la superficie específica.....	28
2.1.2 Análisis por Fluorescencia de Rayos X	29

2.1.3	Análisis por Difracción Rayos X.....	29
2.1.4	Análisis térmico con atmósfera controlada (ATD y TG)	31
2.2.	Diseño de formulaciones.....	32
2.3.	Estudio termodinámico.....	34
2.4.	Obtención de pastillas verdes	35
2.4.1	Formación de mezclas entre los reactantes	35
2.4.2	Confección de pastillas	36
2.4.3	Caracterización de las pastillas verdes.....	36
2.5.	Síntesis mediante tratamiento térmico escalonado	38
2.6.	Caracterización de las pastillas tratadas térmicamente	39
Capítulo 3:	Valoración y discusión de los resultados.....	40
3.1.	Caracterización de la cola.....	40
3.1.1	Caracterización granulométrica	40
3.1.1.1	Valoración de la distribución de partículas por tamización	40
3.1.1.2	Valoración de la distribución de partícula mediante granulómetro Laser 43	
3.1.2	Análisis por Fluorescencia de Rayos X	47
3.1.3	Análisis por Difracción de Rayos X.....	48
3.1.4	Análisis térmico con atmósfera controlada (ATD y TG)	52
3.2.	Resultados del diseño de formulaciones.....	54

3.3. Resultados del estudio termodinámico.....	55
3.4. Obtención de pastillas verdes	56
3.4.1 Caracterización de las pastillas verdes.....	57
3.5. Síntesis mediante tratamiento térmico escalonado	57
3.6. Caracterización de las pastillas tratadas térmicamente	58
Conclusiones.....	62
Recomendaciones.....	63
Referencias Bibliográficas.....	64
Anexos.	67
Anexo 1 Diagrama de Ellingham	67
Anexo 2 Resultados del análisis granulométrico	68

Introducción

El desarrollo de la humanidad ha traído aparejado avances en la ciencia y en la tecnología, y la demanda de esta última exige mayores requerimientos en los materiales que se utilizan, es decir, productos de mayor prestación que tengan características específicas como resistencia a la fricción, fractura, elongación, elevadas temperaturas y presiones y que presenten alta dureza (Gallego, 2007).

En la actualidad las principales inversiones en investigación y desarrollo (I+D) han estado encaminadas a obtener materiales útiles, con mayor prestación, y propiedades superiores, comparadas con las de los convencionales, introduciendo cambios en el diseño de la formulación y en la concepción de su obtención, controlando el mecanismo de las interacciones y el alcance de la microestructura, o combinando ambos aspectos, lo que impone establecer novedosas metodologías de obtención. Basado en esta concepción se han desarrollado nuevos tipos de materiales, denominados avanzados: “material nuevo o material existente modificado que presenta un mejor comportamiento en al menos una característica crítica para una aplicación tecnológica” (Gallego, 2007).

Dentro de los materiales avanzados se encuentran los CERMET, que han sido definidos por diferentes autores, entre los que se pueden citar: (Gordo et al., 2004); (Gallego, 2007); (Olmos, 2012) y (Benito, 2011). En este trabajo se tomarán como referencia a estos, considerando que los CERMET son una familia de materiales compuestos del tipo cerámica-metal, que presentan sinergia entre las propiedades físicas y químicas de los metales y las cerámicas tanto a escala microscópica como nanométrica.

Los CERMET tienen un campo de aplicación extenso, dentro del cual se encuentra el sector industrial que los utiliza actualmente, ejemplo de este lo constituye: la automoción, sanidad, manufactura, las telecomunicaciones, entre otros. Estos materiales presentan una mayor versatilidad de aplicación comparados con los materiales cerámicos y los aceros debido a que abarcan

un amplio intervalo de valores en las propiedades como la tenacidad, la dureza a altas temperaturas, etc. (Olmos, 2012).

Sin embargo, son considerados como “los materiales, con menor presencia en el mercado global”, ya que, los metales comúnmente utilizados como matriz metálica (sustancia adhesiva), Co y Ni, son escasos, caros, y están considerados como nocivos para la salud y el medioambiente, además de que su fabricación implica tiempo y a menudo la aplicación de elevadas temperaturas y/o presiones. También los defectos generados durante el procesamiento, tales como distorsiones en dimensiones y forma, incompatibilidad entre los coeficientes de dilatación y plasticidad, entre otros fenómenos, han dado lugar a rendimientos bajos o han requerido el uso de un costoso paso de mecanizado final. Las dificultades técnicas y los costos relativamente altos del procesamiento convencional han obstaculizado la viabilidad comercial de este tipo de material (Sandhage and Claussen, 2003).

Para aumentar la viabilidad comercial del CERMET de una manera sosteniblemente económica y medio ambiental se hace necesaria la implementación de conceptualizaciones y tecnologías, que incursionen a escalas más pequeñas e interacciones más íntimas y que permitan la reducción de los costos de producción (la sustitución de las materias primas por otras menos costosas), sin dejar de tener en cuenta la sinergia referente a las propiedades del cerámica-metal que hacen que estos sean exclusivos.

En el logro de lo antes planteado, se debe tener presente, en relación con la materia prima, el procesamiento de concentrados minerales mediante Reacciones de Auto-propagación Inducidas térmicamente (SHS, siglas en inglés), ya que pueden reducir los costos de producción, pero con ello es posible que ocurra una disminución de la calidad del producto, a causa de la existencia de otros componentes: productos de reacciones que concurren simultáneamente a las reacciones principales y que no contribuyen en destacar las propiedades físicas y químicas diseñadas para el producto final a partir de los componentes principales y sus semejantes presentes en la fuente de materia prima utilizada.

En el contexto de la presente investigación existe un creciente interés en la utilización de las colas niquelíferas de la Planta “Ernesto Che Guevara”, situada en Moa, Holguín, como materia prima en la obtención del CERMET, debido a la amplia disponibilidad de las mismas, a la relativa facilidad del laboreo minero, por constituir residuales sólidos que presentan un efecto negativo sobre el medio ambiente, lo que hace que tengan un bajo costo de adquisición. Además por poseer notorias propiedades magnéticas, homogeneidad en su composición química-fásica y por ser ricas en óxidos metálicos unido a otros compuestos complejos con elementos metálicos.

En esta dirección se inserta el trabajo que se presenta, el cual responde al programa de colaboración interuniversitaria CAPES-Brasil/MES-Cuba con el proyecto de investigación “Desarrollo de una metodología para la caracterización de residuos mineros con fines de reutilización en la industria metalúrgica y de materiales de construcción” que tiene como objetivo: “evaluar las posibilidades del uso y reúso de las colas de la industria niquelífera cubana y de la industria de hierro brasileira dentro del marco tecnológico y de la industria de materiales”, ya que, esta investigación a partir de las colas ofrece una atractiva concepción teórico-práctica para la obtención de un producto del tipo CERMET que contribuya al desarrollo de una línea estratégica en la obtención de nuevos materiales, lo cual está relacionado con la política investigativa trazada por el Centro de Investigaciones de Soldadura (CIS) y el Departamento de Licenciatura en Química de la Universidad Central Marta Abreu de las Villas (UCLV).

Un análisis de las condiciones descritas permitieron precisar una situación problemática centrada en la disyuntiva que se establece entre la necesidad de fomentar la obtención de materiales de avanzada como los llamados materiales compuestos, dentro de los que se encuentran los CERMET, la disposición de herramientas analíticas de avanzada y dispositivos de síntesis, así como el acceso a materias primas cuya composición y existencia permitan lograrlo con bajo costo económico y ecológico.

Teniendo en cuenta los antecedentes y las problemáticas citadas anteriormente se presenta el siguiente **Problema Científico**:

¿Cómo contribuir a la conceptualización de la obtención de un producto del tipo CERMET a partir de colas niquelíferas?

Para dar solución a este problema científico se plantea el siguiente **Objetivo General**:

Proponer una concepción teórico-práctica para la obtención de un producto del tipo CERMET a partir de colas niquelíferas.

Para alcanzar el mismo se proponen los siguientes **Objetivos Específicos**:

1. Caracterizar las colas niquelíferas para el pronóstico de las posibles reacciones aluminotérmicas que ocurren durante el proceso de sinterización.
2. Diseñar mezclas a partir de la composición química y el balance estequiométrico de los reactantes para la valoración del comportamiento de las pastillas prensadas bajo tratamiento térmico.
3. Caracterizar las pastillas tratadas para la obtención de criterios sobre la validez del diseño de la mezcla y el tratamiento térmico.

Estructura del trabajo

El informe está estructurado en introducción, tres capítulos, conclusiones, recomendaciones, bibliografía y anexos. El capítulo I refiere los aspectos más importantes sobre el CERMET, los métodos para su obtención y las colas niquelíferas como materia prima, el número II propone la metodología y las herramientas experimentales que se utilizan en la obtención de un producto del tipo CERMET a partir de las colas niquelíferas como materia prima, el tercero y último capítulo está encaminado a presentar una valoración que permite ilustrar las etapas primarias de la aluminotermia controlada empleada en el presente trabajo.

Capítulo 1: Fundamentos teóricos sobre el proceso de obtención de un CERMET

El presente capítulo presenta sustentos teóricos que aparecen en la literatura consultada sobre el CERMET, los métodos para su obtención en particular el de reacciones de auto-propagación inducidas térmicamente (SHS) y las colas niquelíferas como materia prima. Destacándose sobre estas últimas, los fundamentos químicos y termodinámicos que indican que por su composición química y física es posible su utilización en la obtención de un producto del tipo CERMET del sistema Fe_xO_y -Al-C, usando temperaturas relativamente bajas que hacen que el proceso de sinterización ocurra por un mecanismo aún no determinado.

1.1. Descripción, características y antecedentes históricos del CERMET

CERMET es una sigla utilizada a nivel mundial para designar: “combinaciones heterogéneas de metal o aleaciones con una o más fases cerámicas”, para describir a un material como: “la combinación de metales y/o aleaciones con una o más fases cerámicas, en las que estas últimas constituyen aproximadamente entre 15-85% del volumen y en la cual existe una baja solubilidad entre las diferentes fases” (Goetzel, 1993).

Además se define como “materiales que están constituidos por una fase metálica, compuesta habitualmente por Co o Ni, que aglomera una fase cerámica, formada típicamente por carburos o carbonitruros de metales refractarios” (Gordo et al., 2004). También como un “composite cerámica-metal” donde se considera el composite a “todo material sólido constituido por dos o más fases químicamente distintas, completamente insolubles entre sí y separadas por una interfase... los composites poseen un conjunto de propiedades superiores a las de cada uno de los componentes y necesarias para una aplicación específica” (Gallego, 2007) y (Benito, 2011) que asume lo planteado por (Goetzel, 1993).

De las definiciones dadas por los autores antes citados, se puede plantear que los CERMET son una familia de materiales compuestos del tipo cerámica-metal, integrado por una cerámica (cer) y un metal (met).

Características del CERMET

La combinación del metal y la cerámica ocurre a microescala, siendo la fase menos abundante (cerámica o metal) granos finos que se dispersan bien en la matriz metálica o cerámica (teniendo en cuenta la relación cerámica-metal). La unión entre ambas marca una importante contribución al CERMET, ya que, determina la homogeneidad de las propiedades de este último. En esto juega un papel importante el tamaño de las partículas de los reactantes, ya que, este establece la escala y la reactividad de la reacción. Al disminuir el tamaño de las partículas aumenta la superficie de contacto interpartículas y la superficie específica, en consecuencia, se incrementa la energía superficial de las mismas que es el motor impulsor de la reactividad. Además es importante la forma de las partículas porque prescribe los puntos de contacto entre ellas, el tamaño porque indica la agrupación existente dada por la atracción o repulsión de las cargas superficiales y el empaquetamiento porque revela el desorden presente.

Comúnmente se utiliza como matriz un metal (se encuentra en mayor porcentaje que la cerámica), usualmente níquel, molibdeno, o cobalto, y la fase dispersa está constituida por carburos refractarios, óxidos, etc. En nuestro caso, la matriz está constituida por una cerámica basada en alumina y espinelas y la parte metálica está conformada fundamentalmente por carburos complejos de Fe, Cr, Si, Mn y otros metales.

Un CERMET se diseña para tener las características óptimas de una cerámica, por ejemplo resistencia a altas temperaturas, al desgaste, a la abrasión y una alta temperatura de fusión y las de un metal como la capacidad de experimentar tenacidad, resistencia al choque, etc (Humenik and Parikh, 1956).

Las características aportadas por la cerámica y el metal hacen posible que los CERMET tengan una extensa aplicación, entre las que pueden citarse: componentes en automóviles (cámaras de combustión, frenos, balancines, bujías incandescentes, rotores...), aviones (alas, frenos...), naves espaciales (toberas, alas, escudos térmicos...) y trenes (rotores, ejes...), herramientas para la metalurgia, recubrimientos, componentes en bombas y válvulas, guías textiles, componentes de defensa, aislantes de alto rendimiento, núcleos y moldes para coladas, filtros de líquidos y polvos, soportes de catalizadores, prótesis, etc. (Gallego, 2007)

Los CERMET son empleados principalmente en la fabricación de herramientas de corte, ya que tienen gran resistencia al desgaste, sus propiedades son para velocidades de corte mayores que las permitidas a los cortadores de carburo y poseen cualidades de dureza al rojo mayores que estos últimos, pero menores que las de los buriles cerámicos. Tienen una menor conducción térmica que las de carburo porque el calor se va con la viruta. La resistencia a la fractura es mayor que las de cerámicas, pero menor a las de carburo. Presentan las ventajas de dejar un buen acabado superficial. Operando a la misma velocidad que las de carburo, la vida de la herramienta de CERMET es más larga.

Antecedentes históricos del CERMET

En relación con la obtención de los CERMET, la primera patente de materiales tipo data del año 1931, el cual presentaba en su composición $TiC-Mo_2C$ y una matriz metálica de Ni, constituyendo el punto de partida para el desarrollo de este tipo de materiales. Un aspecto importante a destacar es la metodología empleada para producirlos, la cual consiste generalmente en mezclar las fases cerámica, en su mayoría binarias, ($TiC-TiN$ o $Ti(C,N)$, Mo_2C , WC , TaC , NbC) con la fase metálica (Ni o Co) y realizar la posterior sinterización (Gallego, 2007).

Durante la segunda guerra mundial, los científicos alemanes también desarrollaron CERMET mediante sinterización usando como cerámico óxidos, estos tenían en cuenta el carácter adherente del metal y las reacciones

ocurrían en la superficie de las partículas. Utilizaron los mismos para fabricar piezas de motores de avión, tanto a reacción como de hélices, puesto que resistían altas temperaturas y eran más ligeros que las aleaciones metálicas corrientes. La Fuerza Aérea de los Estados Unidos advirtió un gran potencial en este tipo de materiales y financió investigaciones en centros como la Universidad Estatal de Ohio y la Universidad de Illinois entre otras, obteniendo un moderado éxito, pero hacia los años 50 el desarrollo de estos se estancó (debido a la falta de financiamiento por parte de la contraparte) pero no constituyó un fracaso científico.(Ellis, 1990).

En los años 70 se reinicia el interés por desarrollar los materiales citados anteriormente. En el caso de los primeros, el trabajo sistemático realizado por (Kieffer et al., 1971), en el que efectúa un extenso estudio de las propiedades de este tipo de CERMET, permite la ampliación del campo de aplicación de los mismos.

Los antecedentes antes descritos constituyeron premisa para la aparición de nuevos métodos de obtención del CERMET como son: la mecanoquímica donde la energía mecánica producida por impacto o por rozamiento permite iniciar reacciones químicas e inducir cambios en el material de partida (Koch et al., 1983); la sinterización que incluye compresión en caliente (HP, hot pressure sintering) o compresión isostática en caliente (HIP, hot isostatic pressure sintering) donde la energía proporcionada hace que las partículas coalescen por difusión (Hendaoui et al., 2009) y la infiltración donde la fase de metal líquida se introduce durante la sinterización en el sistema poroso (Goetzel, 1993). Estos últimos procedimientos se caracterizan por la elevada homogeneidad de los reactantes, ya que, la diversidad de fases debe expresar un alto grado de esta, garantizando un volumen homogéneo en el producto y la compatibilidad de las propiedades mecánicas.

Los CERMET también se pueden obtener por sinterización mediante arco eléctrico (spark plasma sintering) y síntesis por combustión, mostrando esta última un menor consumo de energía y un período de reacción corto, lo que hace que presente un gran potencial a escala industrial (Hendaoui et al., 2009).

En los momentos actuales las investigaciones se centran en el desarrollo de nuevas técnicas de obtención con el fin de minimizar costos e incursionar a escalas más pequeñas de las interacciones. Precisamente, el presente trabajo incursiona en esta dirección, ya que, considera que una de las técnicas más conveniente es la síntesis mediante reacciones autopropagadas a altas temperaturas (SHS) que permite reducir los costos de producción, economizando la energía involucrada en el proceso, porque se basa en el empleo del calor generado por las reacciones químicas exotérmicas. Tomando como referentes investigadores que la han utilizado en la síntesis de materiales, ejemplo de ellos son: (Goldschmidt, 1898) que abrió camino para que el proceso aluminotérmico fuera usado para preparar metales y aleaciones. Además (Walton and Poulos, 1959) que sinterizaron una serie de CERMET refractarios: óxidos de boruros, óxidos de carburo y óxidos de silicio a partir de una reacción de termita y (Merzhanov, 1993) que utiliza la reacción exotérmica entre elementos (metal-combustible y no metal-oxidante) para producir una cantidad de materiales: carburos, carbonitruros, cermet, ect. y (Patil, 1993) que emplea mezclas de compuestos redox para la síntesis de cerámicas.

Más recientemente fue publicado un artículo sobre “Síntesis autopropagada a alta temperatura del masteralloy Fe(TiMo)C utilizando ferroaleaciones” donde aseveran que mediante SHS se puede sinterizar un material a partir de una mezcla en verde sin más aporte energético que el proporcionado inicialmente a la superficie exterior, debido a que el calor liberado durante la formación de los diferentes compuestos hace que la reacción se autopropague en toda la mezcla (Erauskin et al., 2009).

1.2. Reacciones autopropagadas a altas temperaturas (SHS)

Según los antecedentes citados anteriormente, el presente trabajo se centra en el desarrollo de una concepción para la obtención de un producto del tipo de CERMET in situ utilizando el principio en que se basan las reacciones autopropagadas a altas temperaturas (SHS), ya que, aún el mecanismo y las peculiaridades de las reacciones SHS no han sido totalmente discernido y

menos aún dominado, lo cual es de gran valor para la mejora de los métodos de síntesis de dichos materiales.

El proceso SHS, también denominado como síntesis de materiales por combustión, está basado en reacciones químicas altamente exotérmicas, en las que el calor desprendido de la masa reaccionante permite la autopropagación de la reacción mediante una honda o frente de combustión. (Erauskin et al., 2009)

Este tipo de reacciones se caracterizan por las elevadas temperaturas del frente de combustión, por sus altas velocidades de propagación y el reducido tiempo de reacción.

Un parámetro esencial en la cinética y resultados de las reacciones es la densidad en verde de la mezcla de reactivos. Un incremento de esta densidad produce un mejor contacto entre los diferentes granos (incrementa la superficie de contacto entre los granos), así un íntimo contacto entre los reactivos aumenta la velocidad de reacción y el grado en que se completa la misma. También debe tenerse en cuenta, en este tipo de proceso, la granulometría de los reactivos, pues cuando aumenta el tamaño de partícula, la velocidad de reacción disminuye, debido a dos razones, por un lado a que la velocidad de difusión depende de la superficie específica, la cual disminuye según aumenta el tamaño de partícula, y por otro, a que se forma una capa de producto entre las partículas que dificulta la difusión de la parte activa de un reactivo en otro.

En el presente trabajo se estudia la ocurrencia de las reacciones de reducción aluminotérmicas, donde para ello se traza una estrategia auxiliándose de los rudimentos esenciales de la estequiometría y la termodinámica clásica, usando los principios establecidos por Ellingham (ver anexo 1), que predice por medio de la energía libre de Gibbs (ΔG°) la posibilidad de ocurrencia de la reducción aluminotérmica de los óxidos libres y combinados presentes en las diferentes sustancias y aplicable a menas de minerales oxidados como magnetita, maghemita y cromitas (Simoni and Chagas, 2007). En nuestro caso se circunscribe al sistema Fe_xO_y -Al como modelo de referencia.

En el caso de este último, un referente consultado es, el artículo titulado “Mechanisms of the aluminium-iron oxide thermite reaction”, en el cual se determinaron dos etapas de reacción en el proceso de la termita del sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ y se identificaron los productos intermedios de la reacción a 960 y 1060 °C. A 960 °C se produce Fe_3O_4 y Al_2O_3 mientras que a 1060 °C se produce Fe , FeAl_2O_4 y Al_2O_3 , pero el autor consideran que a esta temperatura existe un producto intermediario que por posterior reacción no es identificado como un producto final, se refiere al FeO (wustita) que se produce durante los primeros estadios de la reacción, pero se debe a que cuando el FeO interactúa con Al_2O_3 se transforma en FeAl_2O_4 , que en comparación es relativamente más estable. También se realizaron estudios con reactivos en polvo y prensados, demostrando que las temperaturas de reacción en la muestra de prensado es ligeramente menor que la muestra en polvo, debido a que hay más contacto entre el Fe_2O_3 y el Al en la muestra prensada, por lo que se inicia más fácilmente la reacción. (Mei et al., 1999)

Estudios posteriores de la reacción en el proceso de la termita del sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ demostraron que el O_2 presente en el ambiente (en el aire ambiental y el ocluido entre los granos) es un factor clave que determina la ruta de reacción del sistema, ya que puede interactuar con el Al oxidándolo (Duraes et al., 2005).

1.3. Las colas niquelíferas como materia prima en la obtención de CERMET

Al norte de la provincia de Holguín se encuentran localizadas dos plantas hidrometalúrgicas que procesan cortezas de intemperismo ferroniquelíferas para la extracción de níquel y cobalto, las cuales utilizan dos tecnologías diferentes: una mediante el proceso carbonato-amoniaco (CARON) y la otra por el proceso con ácido sulfúrico a presión. Una de ellas es la Planta “Comandante Ernesto Che Guevara”, que realiza el proceso hidrometalúrgico de lixiviación carbonato-amoniaco (más conocido como proceso Caron), el cual

se adecua a un mayor contenido de magnesio (serpentina) que tiene la mena al ser procesada.

La planta comprende cinco secciones donde se realizan cada una de las fases fundamentales del proceso (Prieto, 1962):

- Preparación del mineral
- Reducción
- Lixiviación y lavado
- Recuperación del NH_3 y CO_2 , y obtención del óxido de níquel
- Sinterización

De las dos primeras etapas se extrae el mineral reducido que luego se envía a los enfriadores rotatorios, que están introducidos en una piscina, en el que se enfría hasta unos 200 °C y se mantiene la atmósfera reductora para evitar la oxidación de los metales formados.

De los enfriadores pasa a la etapa de lixiviación y lavado donde se lleva a los tanques de contacto con una disolución carbonato-amoniaca obteniéndose una pulpa con un 30 % de sólidos. De aquí pasa a las tres etapas de lixiviación y cinco de lavado, todo lo cual se efectúa a contracorriente. En esta etapa se obtiene el licor producto que contiene aproximadamente el 80 % del níquel en el mineral inicial y el 20 % del cobalto, pero también se obtienen desechos, que no es más que el mineral lixiviado en base seca, el cual antes de llevarse al área de desechos se destila a fin de recuperar la mayor cantidad posible de NH_3 y CO_2 (Prieto, 1962). Estos desechos son llamados los residuos sólidos lixiviados o como comúnmente se les dice: colas, las cuales son objetivo de estudio en este trabajo.

Los grandes volúmenes de colas que se generan, al culminar el proceso son mezclados, diluidos en agua y transportados por tuberías en forma de líquido viscoso hasta las presas de residuos (presas de cola), ubicadas en las terrazas del río Moa. En uno de los extremos de la presa se realiza el vertido de la mezcla (cola) de manera puntual, a partir de ese momento, el líquido comienza

a circular por el interior de la presa y con ello se produce la precipitación y sedimentación de la fase sólida en suspensión, mientras que el líquido acompañante es drenado por el otro extremo al río (Rodríguez-Pacheco, 2002).

Las colas presentan baja compatibilidad con el medio ambiente, ya que, son relativamente agresivas por el alto contenido de metales pesados y que son transportadas por soluciones amoniacaes. Estas poseen propiedades altamente contaminantes para el medio ambiente que se manifiesta principalmente en:

- Problemas paisajísticos: La acumulación de las colas generan una pérdida de la calidad del paisaje, el deterioro de la vegetación y la desaparición de la fauna. (Hernández Columbié and Ulloa Carcasés, 2014)
- Pérdida del valor del suelo: la presencia de las colas supone la desvalorización del suelo, derivada de las restricciones de usos que se impongan a este (su inhabilitación en la construcción de lugares urbanísticos, centros industriales o producciones agrícolas).
- Contaminación de las aguas: en el período húmedo el municipio de Moa se caracteriza por abundantes precipitaciones, por lo que los sólidos solubles presente en la presa de cola y en sus inmediaciones se incorporan al acuífero por infiltración en cantidades apreciables, al igual que el amoniaco que queda en las colas durante el proceso, llegando a contaminar aguas de ríos y lagos. Además el grado de saturación del material en las presas es apreciable, haciendo que rebase la cantidad establecida para la presa.

Las fuentes de abastecimiento de agua potable al municipio son superficiales y subterráneas, mezclándose antes de su distribución a la población de Moa. El abasto principal es subterráneo, básicamente de los pozos. Estudios realizados por (Rodríguez Sordía et al., 2003) demuestran que los valores de media de la concentración de níquel encontrados en los pozos, alcanzan valores cercanos y por encima respectivamente de las concentraciones máximas admisibles, según la

norma NC 93-02:85. Los valores aumentan con la proximidad a la presa de cola. Provocando afectaciones sobre la población que consume dicha agua.

Es considerado que “el cálculo de las proporciones de mezclas entre las aguas subterráneas del acuífero aluvial y las de lixiviado de la presa de residuos muestra que es muy importante, llegando a ser de un 20% en los pozos cercanos a la presa de residuos” (Rodríguez-Pacheco, 2002) .

- Contaminación del aire: De acuerdo a las propiedades físicas de la cola, el riesgo ambiental está presente por la fina granulometría de sus partículas y la naturaleza poco cohesiva del residuo, que combinadas con las condiciones climáticas de la región (más de 2000 mm/año de precipitación) pueden facilitar la erosión por la escorrentía superficial. Además, el hecho de que más del 10% presentan una granulometría inferior a una micra genera el riesgo de que puedan ser erosionadas y transportadas por el aire y al ser muy ricos en metales pesados pueden afectar la salud de la población (Rodríguez-Pacheco, 2002).

Por esto, es que hoy en día las colas son objeto de investigaciones que evalúan alternativas para su tratamiento, disposición y manejo, con el fin de minimizar el impacto negativo sobre el medio ambiente y a la vez lograr elevar su valor de uso.

La caracterización de las propiedades químicas, físicas, y granulométricas de las colas son de gran importancia, debido a que estas propiedades dependen, en primera instancia, de la composición mineralógica de las menas lateríticas (materias primas) y del tipo de proceso hidrometalúrgico utilizado para extraer u obtener elementos o compuestos químicos en la planta. A consecuencia del complejo proceso hidrometalúrgico de extracción de Ni y Co de la Planta “Comandante Ernesto Che Guevara”, se exige que la mena seleccionada, para ser elaborada, responda a rigurosos requisitos de composición mineralógica y química con el objetivo de cumplir con las altas exigencias tecnológica y de rentabilidad del proceso, por lo que, las colas presentan un alto grado de

homogeneidad física y química que garantiza su aplicabilidad con un elevado nivel de extensión (ver Tabla 1.1).

La caracterización de las colas ha sido realizada por diversos autores, dentro de ellos se encuentran: (Ponce et al., 1986);(Breff et al., 2003); (Rodríguez-Pacheco, 2002); (Purón and Breff, 2003);(García et al., 2013). Se asume en este trabajo la dada por (Purón and Breff, 2003) debido al empleo de técnicas más completas.

- Las colas obtenidas en el proceso CARON a partir de menas lateríticas de Ni presentan tres grupos granulométricos principales: uno predominante, constituido por la fracción menor de 0,044 mm, que representa alrededor del 66 % en peso de la muestra; otro que agrupa las clases granulométricas f.1, f.3 y f.4, y constituye alrededor de un 33 % en peso, y el compuesto por la clase granulométrica f.2 (– 0,175 + 0,147 mm), algo gruesa, que representa cerca del 2,7 % en peso de la muestra.
- Se destaca la presencia de las fases minerales siguientes: maghemita ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$), magnetita (FeFe_2O_4), Mg-cromita ($(\text{Mg,Fe})\text{Cr}_2\text{O}_3$), cuarzo (SiO_2) y fayalita ($(\text{Fe,Mg})_2(\text{SiO}_4)$), constituyendo los óxidos de Fe (maghemita y/o magnetita) las fases minerales principales que componen las colas derivadas de los procesos de lixiviación y recuperación de amoníaco entre el 84 y 88 %, en un segundo lugar aparece la fase de olivino fayalita magnesiana con un contenido de alrededor del 12 %; las espínelas (Mg-cromita-donathita) están del 5,2 al 8 %, y la fase de cuarzo no supera el 2,6 %) (Purón and Breff, 2003).
- La maghemita se forma en las etapas iniciales del proceso, tomándose esto como indicador de la poca eficiencia en la reducción de las fases ferrosas y podría ser la causa de la baja recuperación del níquel en esta tecnología, al quedar este metal retenido dentro de la estructura de la maghemita (Purón and Breff, 2003).
- Las colas son esencialmente ferrosas, y alcanzan alrededor de un 68 % de Fe_2O_3 ; presentan, además, contenidos significativos de sílice

(alrededor del 12 %), mientras que los óxidos de Mg, Cr y Al alcanzan, como promedio, 7,11; 5,03 y 3,45 respectivamente. Con cantidades menores de 1 % se presentan el MnO, NiO y CoO, lo cual podemos ver expuesto en la Tabla 1.1 (Purón and Breff, 2003).

Tabla 1.1: Composición química de las colas obtenidas en las etapas de lixiviación y de recuperación de amoniaco (Purón and Breff, 2003)

Muestras	Contenido de los óxidos de los componentes en %							
	NiO	CoO	Fe ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MnO
1	0,38	0,10	68,02	7,13	12,45	3,37	5,11	0,97
2	0,36	0,10	68,02	7,13	12,44	3,45	4,78	0,97
3	0,36	0,10	68,02	6,88	11,29	3,44	5,00	0,85
4	0,36	0,10	68,02	6,96	11,91	3,42	5,20	0,89
5	0,37	0,10	67,31	7,31	11,42	3,34	4,89	0,92
Promedio	0,366	0,1	67,878	7,082	11,902	3,404	4,996	0,92
Desv. Estd	0,0080	0,0000	0,2840	0,1499	0,4892	0,0422	0,1500	0,0465
Coef. Variac	2,1858	0,0000	0,4184	2,1160	4,1104	1,2408	3,0027	5,0517

La composición química mostrada nos permite aseverar que las colas se pueden considerar como menas de baja ley referente al Ni, Co, Cr y otros metales, pero se pueden catalogar como menas industriales respecto al Fe. Estas características químicas hacen posible que estas puedan ser utilizadas como materia prima de procesos de extracción reductiva aluminotérmica para obtener aleaciones multicomponentes.

Además augura una elevada posibilidad de obtener por métodos aluminotérmicos metales complejos y cerámicas multicomponentes, porque como se observa en la Tabla 1.1 las cantidades de óxidos de hierro son elevadas, lo que nos indica que mediante reacciones autosostenidas se puede obtener un material constituido, de una matriz metálica compuesta fundamentalmente por Fe con un contenido en carburos complejos, con propiedades entre los aceros rápidos y los carburos cementados y la parte cerámica constituida principalmente por alúmina y espinelas. Además debe señalarse que las cantidades de oxígeno presente en los óxidos son elevadas y

puede emplearse como “combustible” del proceso debido a su reacción con el aluminio que es un reductor.

Hasta la actualidad, no existen antecedentes de procesar las colas por métodos de reacciones aluminotérmicas autosostenidas para obtener simultáneamente productos metálicos y cerámicos, constituyendo este el punto investigativo del presente trabajo.

Conclusiones parciales del capítulo

Las reacciones autopropagadas a altas temperaturas (SHS) no demandan una compleja tecnología, sino un elevado control de mezclado, homogenización, granulometría y temperatura, además, permiten alcanzar, sin obtención de residuales, un producto sinérgico (metal-cerámica), el cual presenta una gran demanda en el mercado y permite elevar el valor de uso de la cola.

La cola se puede considerar como una “mena beneficiada” debido a que su composición química y mineralógica varía poco, además, como una materia prima portadora de oxígeno factible de reducir y rica en metales valiosos (Fe, Cr, Ni, Co), elementos que auguran un metal ligeramente aleado, lo cual sirve de base para la obtención de un tipo de CERMET.

Capítulo 2: Diseño del método para la obtención del CERMET

El capítulo que se describe está encaminado a exponer la metodología y las herramientas experimentales que se utilizan en la obtención del CERMET a partir de las colas níquelíferas como materia prima. En un primer momento se describen los métodos usados en la caracterización de las colas y como estos resultados sirven de base para diseñar una estrategia (basada en la estequiometría) que permita la conformación de la mezcla reactante (mostrándose las características de los materiales utilizados), a partir de los cuales se obtiene la pastilla verde prensada, que será sometida a la sinterización, y por último las condiciones experimentales de la síntesis autosostenida del CERMET.

Para la obtención del CERMET es necesario de acuerdo a las características químicas de la cola obtener la proporción correcta entre el polvo de aluminio, el grafito y la cola que nos llevaran a confeccionar las mezclas utilizadas en la elaboración de pastillas verdes prensadas, para ello se llevan a cabo cálculos basados en los principios estequiométricos que rigen la aluminotermia y la carbotérmica.

Concebir la mezcla reactante en forma de pastillas prensadas tiene la función de disminuir el aire ocluido entre las partículas de los reaccionantes y a su vez aumentar la superficie de contacto entre las mismas, además permite que las mezclas aluminotérmicas reaccionen a nivel microscópico (topoquímico), lo que conllevaría a que en esa escala, la cerámica compleja se encuentre sinérgicamente unida a los carburos formados.

En la confección de pastillas verdes se concibe siempre un aglomerante, el cual puede presentar varias funciones. El polvo de aluminio, utilizado como aglomerante en este trabajo, actúa de forma multifuncional durante el proceso de reducción-sinterización; además de cumplir con la función de aglomerante por su plasticidad y de reductor, actúa como humectante al convertirse al

estado líquido a 650 °C, efecto que incrementa grandemente la superficie de contacto entre el Al líquido y los granos de la cola.

El grafito añadido al polvo de cola cumple, la función de lubricante sólido debido a su estructura laminar y también puede reaccionar directamente con los metales logrados para obtener carburos, los cuales por sus características estructuroquímicas le aportarían una dureza adicional al CERMET.

Las pastillas verdes recibirían un posterior tratamiento térmico con el objetivo de lograr el mayor acomodo intergranular entre los reactantes y una penetración más íntima por difusión de los reductores (Al y C) alrededor del grano de la cola, para alcanzar una eficiencia mayor en el proceso de sinterización de la cerámica y carburos complejos.

En la conformación de las pastillas verdes se han utilizado los siguientes materiales:

- Residuos sólidos de la Planta “Ernesto Che Guevara”, Moa.
- Aluminio fino, reactivo de la industria militar.
- Grafito

2.1. Caracterización de la cola

En el presente trabajo, inicialmente se realiza una indagación investigativa sobre las particularidades químicas y físicas de las colas con vistas a diseñar formulaciones estequiométricas que permitan establecer estrategias que auguren éxito en la realización de reacciones de autopropagación inducidas térmicamente, basados fundamentalmente en los resultados de las técnicas analíticas instrumentales tales como análisis granulométrico (juego de tamices y granulómetro LASER), análisis químicos (FRX), análisis físico y estructural (DRX), análisis térmico (ATD y TG), entre otras técnicas analíticas donde se determina el tamaño de grano, la densidad y la superficie específica de la cola. El análisis físico brinda criterios sobre las posibles transformaciones de los componentes de la cola y las reacciones que pueden ocurrir, mientras que el

análisis químico brinda criterios sobre el posible mecanismo que estuvo presente durante la reacción.

Para llevar a cabo la indagación sobre las particularidades de las colas, se tomaron 3 muestras en diferentes lugares de una zona de la presa de cola de 5 años de longevidad, a una profundidad de 1,5 m, obteniendo por homogenización una muestra total de 50 kg, la cual, por un posterior cuarteo se dividió en 4 partes (cada una de 12,5 kg), de una de ellas se seleccionó una muestra inicial de 3 kg para realizar todos los experimentos de caracterización y síntesis.

2.1.1 Análisis granulométrico

El análisis granulométrico permite calcular el valor del tamaño de grano por clase granulométrica y el valor promedio de la población de granos de la cola, así como otros parámetros estadísticos que complementan la descripción de la distribución de los granos y a su vez brinda información sobre la “reactividad” de las partículas y el empaquetamiento que pueden presentar las mismas.

Para la caracterización granulométrica de las colas se utilizaron dos métodos: uno por tamizado usando un vibrador y otro por dispersión de los rayos LASER en un medio acuoso.

En el tamizado las dimensiones y forma del grano están caracterizados o referidos por las dimensiones del lado del cuadrado o el diámetro del orificio cuadrado o circular del tamiz, parámetros que equivalen al “tamaño” del grano, que corresponde a sus tamaños lineales más pequeños. En el caso de la determinación del tamaño del grano por dispersión de los rayos LASER, el tamaño del grano está dado por el diámetro de un círculo cuya área equivale a la proyección lumínica (“sombra”) del grano en un plano, en posición paralela al plano de su máxima estabilidad en su descenso en un líquido en movimiento dinámico.

El proceso de tamización es muy común y brinda un grupo de fracciones granulométricas donde su rango granulométrico está restringido por la

selección de la secuencia del tamaño de el orificio de la malla (2^{-n} , $2^{-n/2}$ o $2^{-n/4}$, donde $n = \dots -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3, \dots$) y por el número de tamices, que depende de la capacidad del equipo de vibración, es decir, al número de tamices que puede soportar el equipo. La ventaja que presenta este método, es que se obtiene físicamente la fracción granulométrica en cuestión, la cual se puede someter a diferentes análisis físicos, químicos y mineralógicos, entre otros. En caso de la granulometría, usando un granulómetro LASER, se obtiene un gran número de valores (> 50) de “múltiples fracciones en función de su contenido porcentual en la población de granos”, de las cuales no se puede obtener físicamente una muestra de las respectivas fracciones.

En este trabajo se realizaron ambos análisis, ya que, la determinación del tamaño de grano por tamiz brinda la cantidad necesaria de fracciones granulométricas seleccionadas, a las cuales se le realiza una posterior determinación de la densidad con el objetivo principal de hallar la densidad de cada una de las fracciones granulométricas y de la cola, determinaciones que no serían posible realizar mediante el análisis granulométrico por Laser, ya que este método no brinda la posibilidad de extraer cantidades de las respectivas fracciones.

2.1.1.1 Determinación del tamaño de partícula por tamización

El proceso de tamización se realizó utilizando 3 muestra de aproximadamente 100 g cada una, las cuales se seleccionaron previamente por homogenización y cuarteo de la muestra inicial (3 kg), con el objetivo de obtener un grado de representatividad granulométrica. Los tamices utilizados presentan una apertura (según el criterio de selección $2^{-n/4}$ y las posibilidades de su adquisición): 2000, 1180, 850, 600, 425, 300, 250, 180, 150, 106, 75, 63 y 38 micrómetros.

La clase granulométrica fue hallada usando la siguiente fórmula:

$$c_g = \frac{(d_i + d_{i+1})}{2} \quad (2.1)$$

Donde:

c_g : clase granulométrica (μm), promedio del tamaño de grano retenido entre las mallas de dos tamices consecutivos.

d_i : apertura de la malla del tamiz inferior (μm)

d_{i+1} : apertura de la malla del tamiz superior (μm)

El análisis visual de la curva granulométrica es de gran importancia, debido a que constituye el primer diagnóstico cualitativo y semicuantitativo sobre la población granulométrica de una muestra pulverulenta analizada.

Determinación de la densidad de los granos de cada clase granulométrica

Las fracciones granulométricas obtenidas durante el proceso de tamización se relacionaron con la densidad aparente de su grano para cada fracción.

La determinación de la densidad de los granos de la cola retenida en los tamices se realizó con el uso de un pentapicnómetro PENTAPYC modelo 5200e de "Quantachrome Instruments" del Laboratorio geotécnico en la Universidad Nacional de Brasilia (UNB). Este dispositivo utiliza el principio de Arquímedes (desplazamiento de fluido) y la ley de Boyle (expansión de gas) para determinar la densidad y los verdaderos volúmenes de materiales sólidos. El uso de gas, en este caso N_2 , asegura una mayor precisión, ya que penetra más fácilmente en los poros finos, aunque pueden ser utilizados para diversos tipos de gas. El PENTAPYC 5200e es un dispositivo que permite la determinación de la densidad de granos de hasta cinco muestras simultáneamente y rápidamente.

Determinación de la densidad de la población granulométrica

La densidad se halla empleando la siguiente fórmula:

$$\rho = \frac{m(\%)*\rho_1}{100} \quad (2.2)$$

Donde:

$m(\%)$: masa retenida en cada clase granulométrica (%)

ρ_1 : densidad de cada clase granulométrica (g/cm^3)

ρ : densidad de cada clase granulométrica según su contribución (g/cm^3)

Luego se lleva a cabo una sumatoria de la densidad de cada clase granulométrica según su contribución, dando como resultado la densidad de la población granulométrica.

2.1.1.2 Determinación del tamaño de partícula por granulometría LASER

La utilización complementaria de un granulómetro modelo “Microtrac-s3500” en la determinación de la granulometría de las colas, se debe a que el contenido de la fracción $< 69 \mu\text{m}$ en el análisis granulométrico por tamices supera el 60 % de la masa inicial. El análisis granulométrico se realiza con una muestra de 100 g (que se seleccionó previamente por homogenización y cuarteo de la muestra inicial, 3 kg) la cual, no fue previamente tratada con desfloculante, ni ultrasonido, pero si solo con agua destilada porque no ocurre interacción con la muestra.

Parámetros estadísticos de la curva granulométrica

Los parámetros estadísticos granulométricos son valores numéricos obtenidos de la representación gráfica de la granulometría o del cálculo numérico, que pretenden describir las propiedades de la población granulométricas de una muestra determinada.

Directamente de la representación gráfica se pueden obtener parámetros estadísticos de tendencia central, tales como la moda (M_o), Mediana (M_d) y la Media (M_z).

La moda (M_o) se define como la clase de mayor abundancia (la más importante), es decir, es el máximo de la curvatura (el pico) de la distribución granulométrica de frecuencia, si es monomodal. Si la distribución granulométrica presenta dos picos, es bimodal y si presenta varios picos es polimodal. De la o las modas de una distribución granulométrica puede trazar un criterio de compactación de la masa granulométrica (Como se pueden ocupar los intersticios) (Blott and Pye, 2001).

La mediana (M_d) es definida por (Trask, 1932) como el percentil 50, que corresponde al tamaño del grano (d_{50}) en la curva sumatoria ascendente o descendente que divide la distribución granulométrica en dos mitades (50 % y 50 %), en grupos granulométricos de igual masa, es decir es el punto de equilibrio másico, en el cual se clasifica las fracciones $<d_{50}$ y $>d_{50}$. A partir de ese punto de referencia (d_{50}) se puede clasificar la población granulométrica inicial en dos subpoblaciones de granos: la de los granos finos $<d_{50}$ y la de granos gruesos $>d_{50}$. Este parámetro sirve de comparación o clasificación de poblaciones granulométricas.

La media (M_ϕ) fue propuesta por (Otto, 1939) como una medida de la tendencia central aproximada a la media granulométrica, que se expresa, en términos adimensionales de ϕ ($\phi = -\log_2(d_i/\mu m)$), mediante la fórmula siguiente:

$$M_\phi = \frac{\phi_{84} + \phi_{16}}{2} \quad (2.3)$$

La eficiencia de diagnóstico de la ecuación (2.3) es relativamente baja (74%), por lo que (Folk and Ward, 1957) propusieron incluir en la ecuación (2.3) la mediana, denominando el nuevo parámetro Media gráfica (M_z), la cual eleva la eficiencia de pronóstico de la fórmula a 88 % y se expresa mediante la fórmula siguiente:

$$M_z = \frac{\phi_{16} + \phi_{50} + \phi_{84}}{3} \quad (2.4)$$

También (Folk and Ward, 1957) incursionaron en la forma de expresar mejor el grado dispersión ("Sorting") de granos en la población granulométrica, para lo cual propuso la fórmula siguiente:

$$\sigma_1 = \frac{\Phi_{84} - \Phi_{16}}{4} + \frac{\Phi_{95} - \Phi_5}{6,6} \quad (2.5)$$

En la Tabla 2.1 se designan criterios cualitativos que describen las características correspondientes de la población granulométrica.

Tabla 2.1: Designaciones para los valores del grado de dispersión propuestos por (Folk and Ward, 1957).

Designación	σ (en unidades ϕ)
Muy bien disperso	< 0,35
Bien disperso	de 0,35 a 0,50
Modernamente bien disperso	de 0,50 a 0,71
Modernamente disperso	de 0,71 a 1,0
Mal disperso	de 1,0 a 2,0
Muy mal disperso	de 2,0 a 4,0
Extremadamente mal disperso	> 4,0

Asimetría

Se ha observado que pueden existir dos curvas de distribución granulométrica con similares valores de las medias (M_z) y dispersión (σ_1), sin embargo presentar unos aspectos diferentes de la curva. Por tal razón se ideó el parámetro estadístico adimensional de asimetría (Sk : “skewness”), que describe si la curva de distribución granulométrica es simétrica o presenta una inclinación hacia los granos finos o hacia los gruesos (véase Figura 2.1).

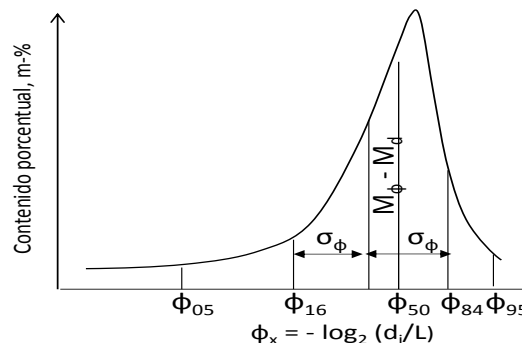


Figura 2.1: Curva de frecuencia de una distribución granulométrica asimétrica.

En una distribución gaussiana los pares de percentiles $d_{16} (\phi_{16})$ - $d_{84} (\phi_{84})$ y $d_5(\phi_5)$ - $d_{95}(\phi_{95})$ deben situarse simétricamente dentro de la curva. En una distribución asimétrica estos pares no se encuentran equidistantes de la mediana (M_d) (véase la Figura 2.1). Los autores Folk y Ward recogiendo las experiencias de sus antecesores, propusieron, para evaluar la asimetría gráfica de las representaciones de curvas granulométricas, el parámetro Sk_1 que es adimensional (valores de $\phi = -\log_2(di/\mu m)$) y que se calcula mediante la fórmula 2.6 (Folk and Ward, 1957).

$$Sk_1 = \frac{\Phi_{84} - \Phi_{16} + 2\Phi_{50}}{2(\Phi_{84} - \Phi_{16})} + \frac{\Phi_{95} - \Phi_5 + 2\Phi_{50}}{2(\Phi_{95} - \Phi_5)} \quad (2.6)$$

Tabla 2.2. Designaciones cualitativas para los valores de Sk_1 (Folk and Ward, 1957)

Sk_1	Designación
de +1,00 a +0,30	Fuertemente asimétrica en el sentido de los granos finos
de +0,30 a +0,10	Asimétrica en el sentido de los granos finos
de +0,10 a -0,10	Aproximadamente simétrica
de -0,10 a -0,30	Asimétrica en sentido de los gruesos
de -0,30 a -1,00	Fuertemente asimétrica en sentido de los gruesos

Angulosidad o agudeza (“Kurtosis”)

El parámetro denominado angulosidad gráfica (K_G) es una medida de la forma de la curva granulométrica de frecuencias o apuntamiento de las distribuciones, es decir, este parámetro se refiere a como la curva de frecuencia de la distribución granulométrica se achata o se hace más prominente (más elevada y menos ancha) (ver Figura 2.2). Este estadístico describe en forma comparativa la mayor o menor concentración de granos en la zona central (alrededor de la media) de la curva de frecuencia o sea, también, dictamina sobre la dispersión de granos en los extremos de la misma.

En base a la forma de la curva de frecuencia se puede clasificar la curvas de frecuencia como Leptocúrtica para cuando la granulometría está poco dispersa (bien seleccionada), Mesocúrtica o normal (distribución gaussiana) y platicúrtica significa que la población granulométrica está muy dispersada (mal seleccionada) (véase la Figura 2.2).

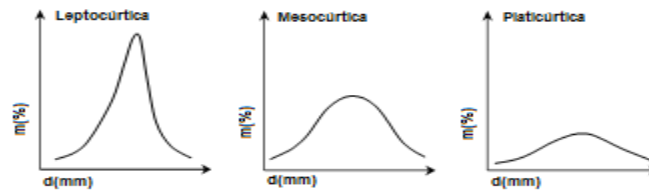


Figura 2.2: Características de la curtosis en diferentes distribuciones de frecuencia

Para cuantificar la forma o el apuntamiento de las curvas granulométricas de distribuciones (frecuencia) se utiliza la ecuación (2.7) desarrollada por (Folk and Ward, 1957).

$$K_G = \frac{\phi_{95} - \phi_5}{2,44(\phi_{75} - \phi_{25})} \quad (2.7)$$

En la Tabla 2.3 se exponen los valores de K_G y la denominación correspondiente a los rangos establecidos.

Tabla 2.3. Clasificación de la curtosis en diferentes tipos de distribución de frecuencia (Folk and Ward, 1957)

K_G	Denominación
< 0,67,	muy platicúrtica
0,67 –0,90	Platicúrtica
0,90 –1,11	Mesocúrtica (normal)
1,11 –1,50	Leptocúrtica
1,50 –3,00	muy leptocúrtica
> 3,00	extremadamente leptocúrtica

Determinación del tamaño de grano de la cola

El tamaño de grano se determinó empleando la siguiente fórmula:

$$t_g = \sum \frac{c_g * m(\%)}{100} \quad (2.8)$$

Donde:

c_g : clase granulométrica (μm)

m (%): masa retenida en cada clase granulométrica (%)

t_g : tamaño de grano de la cola (μm)

2.1.1.3 Estimación de la superficie específica

Para el cálculo de la superficie específica fue hallado inicialmente el tamaño de grano promedio de la mezcla pirometalúrgica como se muestra en la ecuación (2.9) y posteriormente esta fue calculada mediante la ecuación (2.10), tomándose como criterio geométrico una superficie de un paralelepípedo cúbico. La magnetita presenta una estructura cúbica centrada en las caras con clivaje regular (fase individual que se encuentra en mayor proporción en la cola, 68% aproximadamente) por lo que se toma como modelo de cálculo el cubo como figura geométrica. Es conveniente señalar que si se hubiera seleccionado una esfera como modelo de cálculo se llegaría a igual resultado respecto a la superficie específica.

$$t_m = \frac{\sum t_r * c(\%)}{100} \quad (2.9)$$

Donde:

t_m : tamaño promedio del grano de la mezcla aluminotérmica (μm)

t_r : tamaño de grano de los reactivos individualmente (μm)

$c(\%)$: contribución de cada uno de los reactivos a la mezcla (%)

$$s_e = \frac{6}{t_m * 0.0001 * \rho} \quad (2.10)$$

Donde:

t_m : tamaño promedio del grano de la mezcla aluminotérmica (μm)

s_e : superficie específica (cm^2/g)

ρ : densidad de la mezcla aluminotérmica (g/cm^3)

2.1.2 Análisis por Fluorescencia de Rayos X

La técnica analítica de Fluorescencia de Rayos X (FRX) se basa en excitar, con rayos-X policromáticos (fundamentalmente líneas características) emitidos por ánodo del tubo de rayos-X, los electrones de las capas electrónicas más internas (K y L) de los átomos de las sustancias de la muestra a analizar y en la detección de radiaciones espectrales características emitidas por esos electrones de las series K y L. Estas radiaciones presentan longitudes de onda que son 10 000 veces más pequeñas que las enmarcadas en el espectro visibles.

En este trabajo se realizó el análisis de FRX por Energía Dispersiva utilizando un espectrómetro modelo ZSX Primus II, que analiza los elementos desde el berilio (Be) hasta el uranio (U), con un tubo de rayos-X con ánodo de rodio (Rh) y un cristal analizador de LiF [plano (200), $d=2,01 \text{ \AA}$] desde Ca ($Z=20$) hasta U ($Z=92$) y otros cristales analizadores, por ejemplo Ftalato ácido de amonio, KAP, [plano(10 $\bar{1}$ 0), $d=13,316 \text{ \AA}$] para $11\text{NaK}\alpha$, $12\text{MgK}\alpha$, $13 \text{AlK}\alpha$ y $14\text{SiK}\alpha$]. Este equipamiento detecta líneas de energía de las series $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$ e $L\beta$ de cada elemento presente en las muestras en distintas regiones angulares del espectro, por ejemplo: el LiF es idóneo para los elementos entre Ca ($Z=20$) y Sn ($Z=50$) de la serie K y entre In ($Z=49$) y U($Z=92$) para la serie L.

El ensayo de FRX fue realizado sobre una muestra de cola (que se seleccionó previamente por homogenización y cuarteo de la muestra inicial, 3 kg) triturada y tamizada por una malla de N° 200 (72 μm) según el procedimiento descrito por las instrucciones recomendadas por el fabricante del equipo. Los resultados de todas las muestras fueron analizadas mediante un programa propio del equipo: XRF/EDX software ZSX Primus II.

2.1.3 Análisis por Difracción Rayos X

La técnica analítica por DRX es una poderosa herramienta para determinar características estructurales de las sustancias y la composición física de una muestra de polvo, en donde los componentes mineralógicos sean cristalinos o

presenten determinado grado de cristalinidad. En la DRX se utiliza radiaciones-X de una definida longitud de onda (monocromáticas) de la serie K_{α} , cuya longitud de onda (λ) es de la misma magnitud que tamaño de los átomos. Cuando un haz de rayos X incide sobre la superficie de un sólido ordenado regularmente se produce una difracción descrita por la Ley de Bragg.

$$n \lambda = 2d * \text{sen}\theta \quad (2.11)$$

Donde:

λ : longitud de onda

n : orden de reflexión

d : distancia interplanar de la familia de planos

θ : ángulo formado entre la superficie de la muestra y la radiación incidente

El espectro de difracción de una sustancia cristalina es único y está caracterizado inequívocamente por la posición angular y la intensidad de sus picos. Debido a que las características del tamaño de la celda unitaria de una fase define la posición de los picos en el espectro de DRX, mientras que la disposición y tipo de los átomos en la celda unitaria determinan la intensidad de los respectivos picos, características que permite la determinación de la composición mineralógica en una muestra.

Determinar la composición mineralógica de una muestra define su posible campo de aplicación o el método de su posible transformación. Por ejemplo el grafito y el diamante presentan la misma composición química, pero debido a la disposición de los átomos de carbono en esas sustancias, las aplicaciones son diametralmente opuestas y la transformación de grafito en diamante se utiliza en tecnologías, en la que reinan altas temperaturas y presiones en una atmósfera ausente de oxígeno.

También la DRX está dirigida a lograr un mejor conocimiento de la cristalografía para una mejor comprensión e interpretación del comportamiento químico de ellos.

En el presente trabajo el procedimiento de difracción de rayos X se aplica sobre una muestra de cola previamente molida, tamizada (a través del tamiz N° 200, 72 μm) y compactada en seco sobre un portaobjetos de vidrio. El equipo se hizo funcionar con un ánodo de cobre y filtro de níquel. Fue aplicada una radiación promedio $K\alpha$ (1,5418Å) correspondiente a la longitud de onda de las líneas espectrales $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$ del cobre (Cu). La amplitud angular utilizada fue de 2θ con un intervalo de medida entre 2 y 100°, una velocidad de 0,05 °/min, un voltaje de 35 kV y una corriente de 15 mA. La identificación de todas las fases cristalinas se realizó mediante la comparación de la base de datos de software JADE 9.0 y la información descrita en la literatura en general.

Análisis por DRX a diferentes temperaturas

Se llevó a cabo el análisis por DRX a diferentes temperaturas (400, 600, 900, 1200 °C) de la muestra de cola, el cual tuvo como objetivo lograr un mayor conocimiento sobre las fases originales valorando sus transformaciones durante el tratamiento térmico. Esta valoración facilita la interpretación del comportamiento termoquímico de las mismas. El análisis se realizó bajo las mismas condiciones experimentales expuestas anteriormente (véase epígrafe 2.1.3).

2.1.4 Análisis térmico con atmósfera controlada (ATD y TG)

El análisis térmico muestra indicios de las transformaciones de la cola con la temperatura, lo cual ayuda a diseñar el tratamiento térmico a realizar.

La muestra de cola (que se seleccionó previamente por homogenización y cuarteo de la muestra inicial, 3 kg) se somete a un calentamiento controlado a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 900 °C, operando en atmósfera de N_2 bajo un flujo de 30 mL/min y una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. La operación se realizó en un dispositivo de DTG-60H junto con Shimadzu microordenador donde las curvas de TG (análisis termogravimétrico) y DTA (análisis térmico diferencial) se

obtuvieron de forma simultánea. Crisoles de alúmina, con alrededor de 9 mg de muestra de cola se usaron en todos los experimentos.

2.2. Diseño de formulaciones

A partir de la composición química de la cola reportada por el análisis de FRX (Tabla 3.6), se diseña mediante estequiometría la formulación de una mezcla conveniente de los reactantes, a partir de la cuales se puede lograr, de forma simultánea y sostenible, obtener, sin casi uso de energía, varios productos con características muy disimiles (metales y cerámicas) de alta prestación y apreciable valor agregado, es decir, que se diseña una estrategia de mezclado para los reactantes y se predice las posibles fases a obtener.

Se analizaron las reacciones aluminotérmicas y carbotérmicas presentadas en la Tabla 2.4, las cuales son generales (solo manifiestan condiciones iniciales y finales, no consideran posibles mecanismos de compuestos intermedios) y factibles (pueden ocurrir, pero para que ocurran tienen que presentarse las condiciones térmicas adecuadas).

Tabla 2.4: Reacciones aluminotérmicas y carbotérmicas

Tipo	Ecuaciones	Referencias
Tipo I	$3 \text{ NiO} + 2 \text{ Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{ Ni}$ $3 \text{ CoO} + 2 \text{ Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{ Co}$ $\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MgAl}_2\text{O}_4$	(Remy, 1961)
Tipo II	$3 \text{ MnO} + 2 \text{ Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{ Mn}$ $\text{MnO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MnAl}_2\text{O}_4$	(Remy, 1961)
Tipo III-a	$3 \text{ SiO}_2 + 4 \text{ Al} \rightarrow 2 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{ Si}$ $3 \text{ SiO}_2 + 2 \text{ Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{ SiO}$ $2 \text{ SiO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	(Remy, 1961)
Tipo III-b	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2 \text{ Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{ Cr}$ $3 \text{ Cr}_2\text{O}_3 + 2 \text{ Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 6 \text{ CrO}$ $\text{CrO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CrAl}_2\text{O}_4$	(Remy, 1961)
Tipo III-c	$3 \text{ Fe}_3\text{O}_4 + 8 \text{ Al} \rightarrow 4 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 9 \text{ Fe}$ $3 \text{ Fe}_3\text{O}_4 + 2 \text{ Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 9 \text{ FeO}$ $\text{FeO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeAl}_2\text{O}_4$	(Mei et al., 1999)
Tipo III-d	$3 \text{ TiO}_2 + 4 \text{ Al} \rightarrow 3 \text{ Ti} + 2 \text{ Al}_2\text{O}_3$ $3 \text{ TiO}_2 + 2 \text{ Al} \rightarrow 3 \text{ TiO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{TiO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{TiAl}_2\text{O}_4$	(Hendaoui et al., 2009)
Tipo IV	$3 \text{ Fe} + \text{ C} \rightarrow \text{Fe}_3\text{C}$ $7 \text{ Cr} + 3 \text{ C} \rightarrow \text{Cr}_7\text{C}_3$ $3 \text{ Mn} + \text{ C} \rightarrow \text{Mn}_3\text{C}$ $\text{ Si} + \text{ C} \rightarrow \text{SiC}$	(Remy, 1961)

Para determinar la cantidad de aluminio necesaria para reducir todo los óxidos que se encuentran en 100 g de cola se tiene en cuenta las ecuaciones representadas en la Tabla 2.4 (Tipo I, II, III) y se calcula de acuerdo al procedimiento siguiente.

La masa de Al correspondiente al óxido de hierro se calcula convirtiendo la cantidad de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) o hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) presente en 100 g de cola (ver Tabla 3.6) a magnetita (Fe_3O_4 , comparativamente con relativo déficit de oxígeno), debido a que el análisis de DRX mostró que el residuo inicialmente contiene la magnetita como especie predominante. Para este cálculo se tomó como referencia la ecuación siguiente:



Teniendo en cuenta las relaciones de las masas molares (MM) calculamos la cantidad en gramos de magnetita:

$$m(\text{Fe}_3\text{O}_4) = \frac{2MM(\text{Fe}_3\text{O}_4) \times m(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{3MM(\text{Fe}_2\text{O}_3)} = \frac{2(231,5) \times 68,94}{3(159,7)} = 66,6376 \text{ g}$$

El cálculo estequiométrico de la cantidad de aluminio necesaria para reducir los 66,6376 g de magnetita, se determina teniendo en cuenta las ecuaciones del Tipo III-c (Tabla 2.4), y el rendimiento (x) que presentan en cada una de las ecuaciones.

$$m(\text{Al}) = \frac{n(\text{Al}) * MM(\text{Al}) * m(\text{Fe}_3\text{O}_4) * x}{n(\text{Fe}_3\text{O}_4) * MM(\text{Fe}_3\text{O}_4)} = \frac{8(26.95) * 68.652 * 0.95}{3(231.55)} = 20,24 \text{ g}$$

Donde:

$n(x)$: el número estequiométrico de las sustancias involucradas (mol)

$MM(x)$: las masas molares de las sustancias involucradas

Teniendo en cuenta las ecuaciones tipo I, II, III-a, b y d (Tabla 2.4) se realiza el cálculo para los restantes óxidos presentes en la cola. Luego se suma la

cantidad necesaria de Al por cada óxido presente en la cola para que ocurra la reducción aluminotérmica.

Para determinar la cantidad de grafito necesaria para reaccionar con algunos de los metales obtenidos del proceso de reacción aluminotérmica se basan en las ecuaciones del tipo IV (Tabla 2.4) y se suma la cantidad que emplea cada uno de estos metales.

Ejemplo del cálculo de la cantidad de grafito para el Fe obtenido de la reacción aluminotérmica:

$$m(C) = \frac{n(C) * MM(C) \times m(Fe)}{n(Fe) * MM(Fe)} = \frac{1(12) \times 47,1930}{3(55.85)} = 3,3799 \text{ g}$$

2.3. Estudio termodinámico

Se realiza un estudio termodinámico de las reacciones predichas (Tabla 2.4, tipo I, II, III) para apreciar las posibilidades de ocurrencia de las mismas y trazar una estrategia. Este se llevó a cabo mediante los principios establecidos por Ellingham, siguiendo el siguiente procedimiento: (Weast, 1980)

Inicialmente se calcularon los valores de ΔS_{298} y el ΔH_{298} mediante las siguientes ecuaciones:

$$\Delta S_{298} = \sum n * \Delta S_{f(\text{productos})} - \sum n * \Delta S_{f(\text{reaccionantes})} \quad (2.12)$$

$$\Delta H_{298} = \sum n * \Delta H_{f(\text{productos})} - \sum n * \Delta H_{f(\text{reaccionantes})} \quad (2.13)$$

Luego a partir de las capacidades caloríficas de cada compuesto presente en la reacción se calculó la capacidad calorífica de esta última, empleando la ecuación que se muestra a continuación:

$$\Delta Cp = \sum n * \Delta Cp(\text{productos}) - \sum n * \Delta Cp(\text{reaccionantes}) \quad (2.14)$$

Integramos indefinidamente la ecuación (2.15) sustituyendo en ella la capacidad calorífica de la reacción hallada por la ecuación (2.14) y el valor de ΔH_{298} calculado, obteniendo el ΔH en función de la temperatura.

$$\left(\frac{\delta \Delta H}{\delta T}\right)_P = \Delta Cp \quad (2.15)$$

Luego se integra indefinidamente la ecuación (2.16) sustituyendo en ella la capacidad calorífica de la reacción hallada por la ecuación (2.14) y el valor de ΔS_{298} calculado, obteniendo el ΔS en función de la temperatura.

$$\left(\frac{\delta\Delta S}{\delta T}\right)_P = \frac{\Delta C_p}{T} \quad (2.16)$$

Se sustituye el ΔH y ΔS en función de la temperatura en la ecuación (2.17) y posteriormente se halla una expresión de ΔG en función de la temperatura.

$$\Delta G = \Delta H - T * \Delta S \quad (2.17)$$

Del procedimiento anterior se obtiene una ecuación en función de la temperatura que indica el valor de la energía libre de la reacción para cada temperatura. Luego se sustituye una serie de valores de temperatura, tomando como válidos solos los menores que cero (valores negativos), ya que, estos indican que la reacción ocurre de manera espontánea.

2.4. Obtención de pastillas verdes

2.4.1 Formación de mezclas entre los reactantes

Para realizar las mezclas aluminotérmicas se tamizaron 150 g de la cola (seleccionados previamente por cuarteo la muestra inicial, 3 kg) (triturando el retenido hasta que este pase por el tamiz) empleando un tamiz de malla de orificio de 710 μm ; se pesa una masa conocida de cola y a partir de la estequiometría de las ecuaciones expuestas se añade la masa correspondiente de aluminio y grafito. La homogenización de los componentes de la mezcla se hizo mediante un mezclador rotatorio con paletas internas, velocidad 45 r.p.m., capacidad del tambor 100 cm^3 , durante 15 min, hasta que se observó macroscópicamente un color homogéneo de la muestra y una aceptable distribución de los granos bajo el microscopio estereoscópico de varias porciones (0,1 g) de las muestras de la mezcla reactante (≈ 20 g).

La estequiometría es la que rige la estrategia de la confección de las mezclas e indica que para cada 37 g de cola se necesita 11,0306 g de Al para que ocurra la reacción aluminotérmica completamente y 2,1758 g de grafito para que ocurra la reacción carbotérmica.

2.4.2 Confección de pastillas

Para la confección de las pastillas se pesan 2 g de la mezcla de polvo en la balanza analítica y se introduce en un molde (el molde está constituido de un acero 45 templado y es desarmable en dos partes, este molde está conformado, además, por dos émbolos contrapuestos; la sustancia en polvo se coloca entre ambos pistones y estos se someten a una presión por la acción de una prensa hidráulica) que al ejercerle con la prensa hidráulica accionada mecánicamente una presión de 10 tf/cm^2 (98,1 MPa) [$\text{tf}(\text{tonelada fuerza}) = 1000 \text{ kgf}$ (1000 kp)] durante 5 min. Por este procedimiento se logran obtener pastillas con las siguientes dimensiones: diámetro: 1,5 cm; alto: 3,5 – 4,0 cm aproximadamente.

Se realizaron 3 pastillas.

2.4.3 Caracterización de las pastillas verdes

A las pastillas prensadas se les midió, en distintas direcciones, el diámetro y la altura y se le determinó la masa, con el objetivo de hallar su volumen, densidad aparente, densidad calculada y porosidad porque estos parámetros dan indicios de la reactividad. A continuación se exponen las diferentes técnicas que se utilizaron en la caracterización de las muestras.

Densidad aparente

La densidad aparente es una magnitud aplicada para determinar el índice de porosidad a materiales, los cuales forman cuerpos heterogéneos con meso poros y microporos, en los cuales puede instalarse en sus intersticios aire u otra sustancia gaseosa o líquida normalmente ligera y de pequeñas dimensiones, de forma que la densidad volumétrica total del cuerpo es menor que la densidad real (reportada por la literatura) del material poroso si se compactase. La densidad aparente de un material no es una propiedad intrínseca del material y depende de su compactación y de sus características porosas.

Se determinó la densidad volumétrica calculando el volumen de cada pastilla a partir de la medición de su diámetro y altura; posteriormente fueron pesadas y su masa fue dividida por el volumen antes calculado como se indica a continuación:

$$V = \frac{3,14*d^2}{4} * h \quad (2.18)$$

Donde:

d: diámetro de la pastilla (cm)

h: altura de la pastilla (cm)

V: volumen de la pastilla (cm³)

$$\rho_a = \frac{m}{V} \quad (2.19)$$

Donde:

m: masa de la pastilla (g)

V: volumen de la pastilla (cm³)

ρ_a : densidad aparente (g/cm³)

Densidad “real” calculada

La densidad es una magnitud escalar que cuantifica la cantidad de materia contenida en la unidad de volumen de un sistema. Se determina sumando la multiplicación de la densidad real de cada uno de los reactantes presentes por su contenido en por ciento másico (%-m) en la pastilla verde, tal como indica la ecuación (2.20):

$$\rho_c = \sum \rho_r * \% m \quad (2.20)$$

Donde:

ρ_r : densidad real de cada reactante (g/cm³)

%m: porcentaje que representa cada reactante en la pastilla en relación a 1(%)

ρ_c : densidad calculada de la pastilla (g/cm^3)

Porosidad

La porosidad o fracción de huecos es una medida de espacios vacíos en un material, y es una fracción del volumen de huecos sobre el volumen total, entre 0-1, o como un porcentaje entre 0-100 %.

La porosidad de un material conformado incide directamente en su resistencia mecánica (que disminuye al aumentar la porosidad). Otras características importantes como el comportamiento frente al ataque químico, la conductividad térmica y la resistencia al choque térmico, quedan también influenciadas por el tamaño, forma, número y distribución de los poros. Así, que el cálculo de dicho parámetro brinda una idea de cómo el Al embebe o se distribuye por toda la pastilla favoreciendo la reacción.

Determinar la porosidad de un sólido resulta complejo debido a su determinación precisa del volumen real, por lo que la determinación de la misma en este trabajo se realiza vinculándola con la densidad mediante la ecuación siguiente:

$$P = \frac{\rho_c - \rho_a}{\rho_c} * 100 \quad (2.21)$$

Donde:

ρ_c : densidad calculada (g/cm^3)

ρ_a : densidad aparente (g/cm^3)

P : porosidad (%)

2.5. Síntesis mediante tratamiento térmico escalonado

El tratamiento térmico es un conjunto de operaciones de calentamiento, permanencia y enfriamiento de sustancias en estado sólido con el fin de cambiar sus fases y el estado de agregación logrando las propiedades físicas y mecánicas necesarias (Smith, 1998).

El proceso de sinterización siempre es el tratamiento térmico final en cualquier método de conformado de polvos. Este presenta la finalidad de producir regularmente la densificación del agregado de polvos después de la compactación, eliminando su porosidad interna y formar enlaces fuertes entre sus partículas constituyentes. Estos fenómenos tienen lugar espontáneamente cuando se calienta el conformado a temperaturas $T \sim 0,8T_f(K)$.

A medida que aumenta la densidad del producto sinterizado mejoran las propiedades mecánicas del material (resistencia a tracción, alargamiento, resistencia al impacto).

En el presente trabajo se realiza un tratamiento térmico escalonado, que ayuda al acomodamiento de los granos inicialmente y luego a la distribución del Al líquido por toda la superficie, este consiste en introducir la pastilla en la mufla a 400 °C durante 1 hora, luego aumentar la temperatura a 600 °C y esperar 1 hora, luego aumentar nuevamente la temperatura a 800 °C y esperar durante 2 horas, para por último aumentar la temperatura hasta 1200 °C durante 1 hora, con el objetivo de favorecer las diferentes etapas de las reacciones que ocurren en la superficie y se trasladan hacia el núcleo de los granos.

2.6. Caracterización de las pastillas tratadas térmicamente

La caracterización de las pastillas tratadas se realizó mediante el análisis por DRX, el cual tuvo como objetivo obtener conocimiento sobre las fases formadas por reacción aluminotérmica durante el tratamiento térmico escalonado para posteriormente indagar sobre lo acertado del pronóstico estequiométrico, termodinámico y del balance de masa realizado. El análisis se efectuó bajo las mismas condiciones experimentales expuestas anteriormente (véase epígrafe 2.1.3).

Capítulo 3: Valoración y discusión de los resultados

El capítulo que se describe está encaminado a presentar una valoración que permite ilustrar las etapas primarias de la aluminotermia controlada en la obtención de un producto del tipo CERMET a partir de colas níquelíferas, valorando en un primer momento las características de las colas y sus posibilidades como materia prima en el proceso de obtención del CERMET y posteriormente exponiendo criterios sobre las etapas primarias de la sinterización-síntesis del “CERMET”.

3.1. Caracterización de la cola

La indagación sobre las particularidades granulométricas, químicas, físicas y térmicas de las colas se realizó mediante varias técnicas instrumentales: el análisis granulométrico se efectuó a través de un determinado juego de tamices y granulómetro LASER, la caracterización química se realizó mediante Fluorescencia de rayos-X (FRX), el análisis físico mineralógico se llevó a cabo por Difracción de rayos-X (DRX) y, por último, en el análisis térmico se utilizó las técnicas de análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (TG).

3.1.1 Caracterización granulométrica

Para la caracterización granulométrica de las colas se utilizaron dos métodos: 1) por tamizado usando un determinado juego de tamices y un vibrador y 2) por dispersión de los rayos LASER en un medio acuoso.

3.1.1.1 Valoración de la distribución de partículas por tamización

Para realizar el análisis granulométrico por tamización, se extrajo de la muestra inicial (3 kg) 3 muestras de 100 g cada una, las cuales se tamizaron por el juego de tamices descrito en el inciso 2.1.1.1, observándose que las tres pasaron totalmente por el tamiz de malla 2000 μm . Las características generales promedio del tamizado se exponen en la Tabla 3.1, mientras que el desarrollo de los valores individuales por clase granulométrica vs sus contenidos porcentuales se exponen en la Figura 3.1.

Tabla 3.1: Parámetros que caracterizan el análisis granulométrico por tamices

Peso de la muestra	100 g
Suma de pesos retenidos	99,9977 g
Porcentaje de error relativo	0,22675 %
Tamaño máximo de la cola	0,2 mm
Tamaño mínimo de la cola	0,0001 mm
Mayor % retenido (69µm)	27,97%

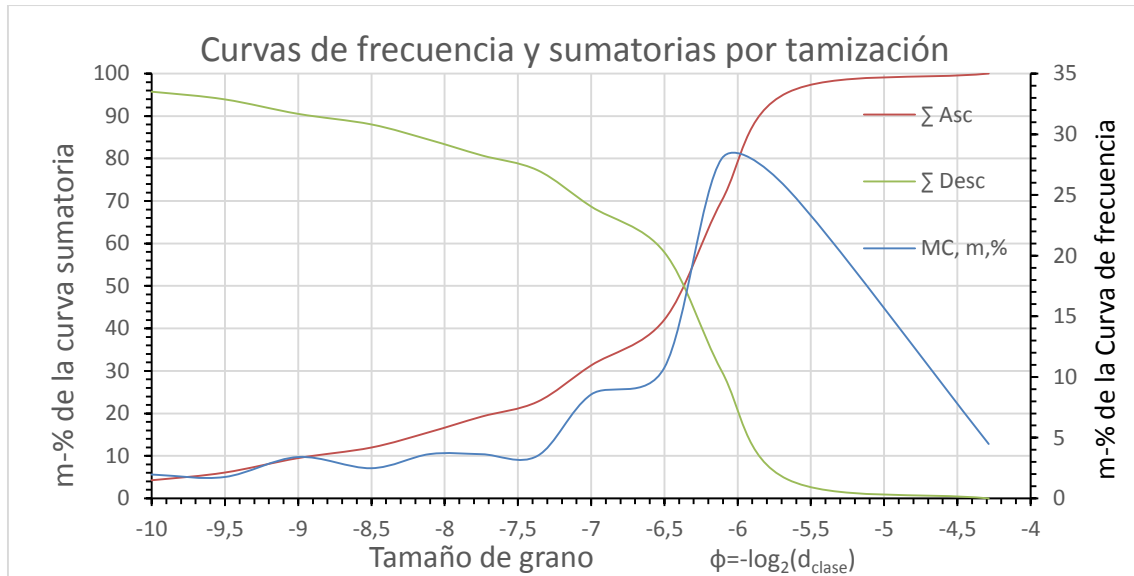


Figura 3.1: Curva de frecuencia y sumatoria vs ϕ , correspondientes al análisis granulométrico por tamices.

El análisis de las curvas sumatorias muestran la mediana $d_{50}=79,89 \mu\text{m}$ ($\phi = -6,32$) como punto de equilibrio entre la fracción gruesa y fina, indicando que el límite de la zona de los granos finos se encuentran en $d_{50} < 79,89 \mu\text{m}$ ($\phi > -6,32$) y los granos gruesos se encuentran en $d_{50} > 79,89 \mu\text{m}$ ($\phi < -6,32$).

El análisis de la curva de frecuencia exhibe que la fracción de granos más abundante (presenta mayor retención de granos, 28 %) es aquella que presenta un tamaño de grano de $64,89 \mu\text{m}$ ($\phi = -6,02$), la cual se inserta en la denominación de fracción fina (ver anexo 2, Tabla 1).

La percepción visual del desarrollo de la curva de frecuencia arroja que ésta presenta un carácter polimodal, presentando cuatro modas, cuyos valores se exponen en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2: Moda (máximos) de la curva de frecuencia

Máximos de la curva de frecuencia (Modas: Mo)			
Modas	m-%	ϕ	d(μm)
Mo-1	3,4	-9	512
Mo-2	3,8	-8	256
Mo-3	8,9	-6,99	127,12
Mo-4	28,5	-6,02	64,89

En la Tabla 3.2 las modas (representadas de los granos más gruesos a los más finos) presentan una regularidad y constituyen una serie que se enmarca en una secuencia descendente, cuyo factor es aproximadamente 2^n ($n = 9 \dots 6$), lo cual indica que es posible que exista un predominio de un mineral por el campo que abarca cada moda.

La determinación de las densidades de cada clase granulométrica permitió ahondar en el criterio expuesto anteriormente (predominio de un mineral por moda).

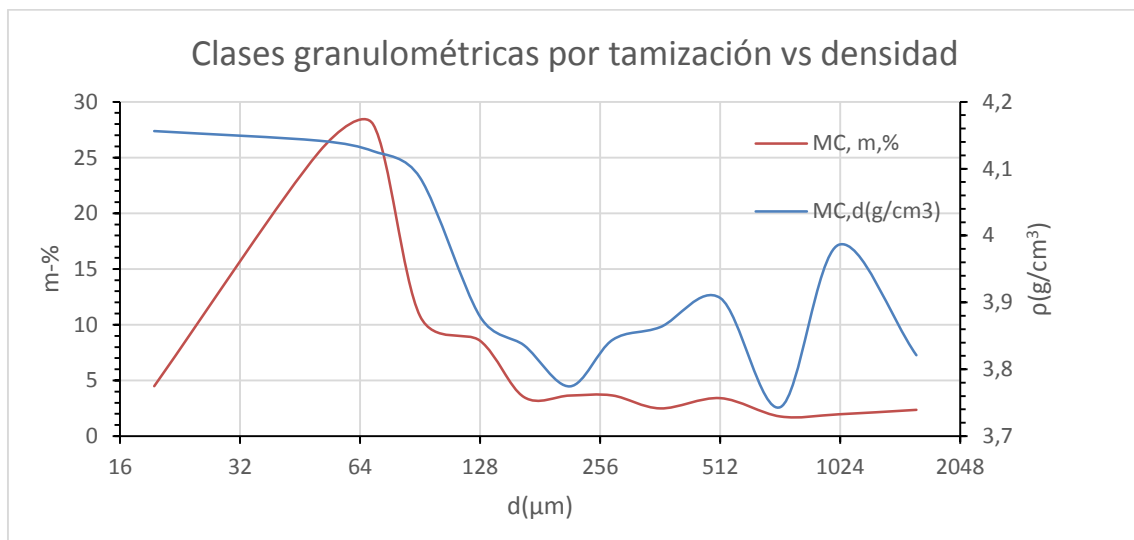


Figura 3.2: Curva de frecuencia y densidad en función de las clases granulométricas por tamización.

En la Figura 3.2 se observa que existe una aceptable correspondencia entre los máximos de la curva de frecuencia granulométrica y los máximos de los valores de la distribución de las densidades de la muestra, excepto en los granos

gruesos ($d > 800 \mu\text{m}$), esto se debe principalmente a la asociación de distintas fases mineralógicas (diferentes densidades) que se aglomeran en el rango de tamaño de granos entre 725 y 1590 μm con cantidades parecidas pero con densidades diferentes, presentando la fracción granulométrica 1024 μm la máxima densidad ($3,99 \text{ g/cm}^3$). En las zonas de los granos gruesos se concentran los aglomerados de minerales de hierro en menor proporción con los minerales de menor densidad (silicatos de magnesio y SiO_2). También se aprecia como en los granos finos debe de existir una mayor concentración de las sustancias con la mayor densidad, posiblemente maghemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($4,9 \text{ g/cm}^3$), hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($5,26 \text{ g/cm}^3$), magnetita Fe_3O_4 ($5,2 \text{ g/cm}^3$).

3.1.1.2 Valoración de la distribución de partícula mediante granulómetro Laser

La utilización del granulómetro Laser pretende disgregar los posibles aglomerados en sus partículas constitutivas y estrechar grandemente las clases granulométricas, enriqueciendo así la gama de clases granulométricas. Esto se evidencia en las ordenadas de la Figura 3.3, con una disminución del contenido porcentual másico por clase granulométrica y en las abscisas con un aumento de las clases granulométricas, es decir, una distribución de la misma masa en más clases granulométricas.

Mediante los datos experimentales (ver anexo 2, Tabla 2) se determinó la curva de frecuencia e integrales granulométricas que se muestran en la Figura 3.3.

A partir de estas curvas se determinaron los valores experimentales de los percentiles necesarios, con los cuales se calcularon los valores de los estadísticos empíricos, que describen inequívocamente las características granulométricas de la población de granos de la muestra de cola estudiada.

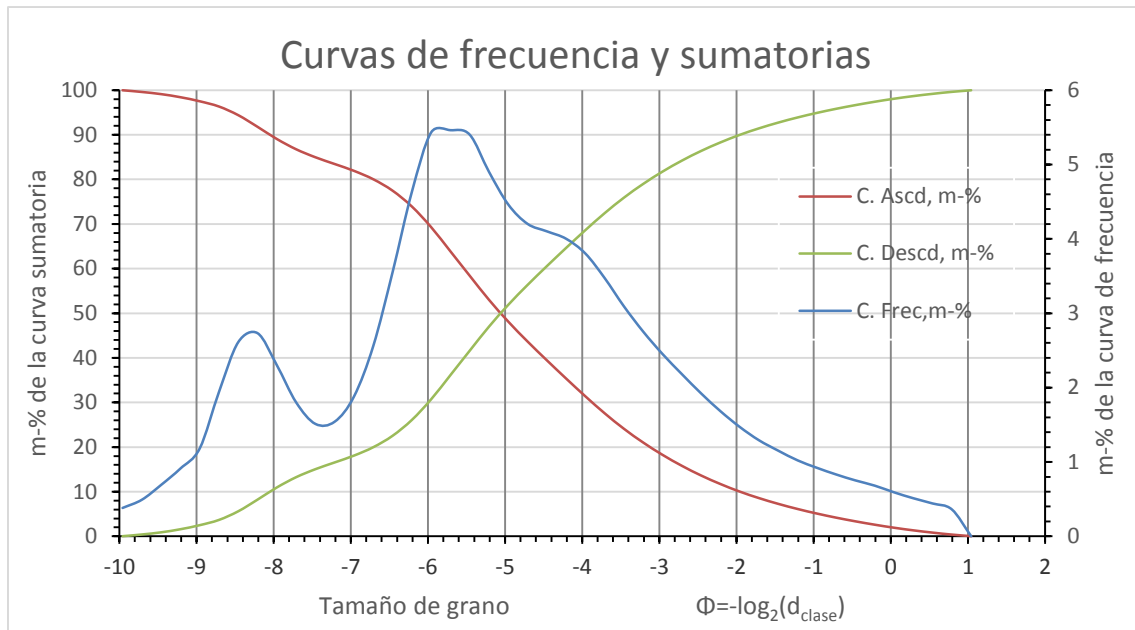


Figura 3.2: Curva de frecuencia y sumatoria vs Φ , correspondientes al análisis granulométrico por Laser.

El análisis de la curva de frecuencia, obtenida por el granulómetro Laser, presenta la mediana $d_{50} = 32,44 \mu\text{m}$ ($\Phi = -5,02$) como punto de equilibrio másico entre la fracción gruesa y fina, indicando que los granos finos se encuentran en la región de $d_{50} < 32,44 \mu\text{m}$ ($\Phi > -5,02$) y los granos gruesos se encuentran en la región de $d_{50} > 32,44 \mu\text{m}$ ($\Phi < -5,02$). Se observa una diferencia en el valor de ésta con respecto a la mediana obtenida mediante el análisis granulométrico por tamices ($d_{50} = 79,89 \mu\text{m}$), lo cual se debe a la disgregación, en la muestra, de partículas aglomeradas (grumos) existentes en las clases granulométricas obtenidas por tamización. La granulometría Laser es un método capaz de dispersar los aglomerados porque el movimiento de la suspensión de las partículas en el agua hace un efecto de dispersión, incrementando así el número de fracciones granulométricas más pequeñas y desplazando el equilibrio de la curva hacia la zona de los granos más pequeños.

La percepción visual del desarrollo de la curva de frecuencia, obtenida por el granulómetro Laser, arroja que ésta presenta de igual forma un carácter polimodal, pero la manifestación de las modas se encuentra con un cierto grado de enmascaramiento (solape). La valoración detallada arroja que en la

curva de frecuencia se presentan cuatro modas, cuyos valores se exponen en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3: Moda (máximos) de la curva de frecuencia

Máximos de la curva de frecuencia (modas: Mo)			
Modas	m-%	ϕ	d(μm)
Mo-1	2,79	-8,25	304,437
Mo-2	5,5	-5,84	57,282
Mo-3	5,42	-5,59	48,168
Mo-4	4	-4,2*	18,379*
*: valores aproximados por apreciación			

Los valores de las modas expuestos en la Tabla 3.3 no presentan una frecuencia regular y difieren de los obtenidos en el análisis granulométrico por tamices (ver Tabla 3.2) debido a lo expuesto anteriormente: la granulometría Laser es un método capaz de dispersar partículas de granos aglomerados, separándolos así en un mayor número de fracciones granulométricas más finas y, por tanto, desplazando el punto de equilibrio másico de la curva hacia los granos más pequeños.

Se observa también que los picos en la curva granulométrica del Laser son más ancho que en la curva granulométrica de tamices, indicando que en la primera existe un enriquecimiento de algunos picos. En la curva Laser, las modas 2 y 3 se encuentran más descritas por un determinado tamaño de partícula, es decir, determinadas por un modo más preciso.

Parámetros estadísticos

En la valoración y descripción de la distribución granulométrica por tamización y Laser se utilizó dos descriptores estadísticos: la moda y la mediana. En este epígrafe se amplía el número de estadísticos para describir inequívocamente la población granulométrica seleccionada.

La media es el estadístico de tendencia central que describe el promedio de un conjunto de valores. En granulometría, la media y media gráfica de una población granulométrica presenta las características de una media geométrica, las cuales fueron calculadas según la ecuación (2.3) y (2.4)

respectivamente, expuestos en el epígrafe 2.1.1.2, obteniendo los siguientes resultados:

Media de tendencia central: $M\phi = 32,78 \mu\text{m}$

Media gráfica: $M_z = 32,67 \mu\text{m}$

Existe una aceptable correspondencia entre los valores de la media y los de la mediana ($d_{50} = 32,44 \mu\text{m}$) debido a que los primeros constituyen valores geométricos respecto a la masa de la población granulométrica.

El estadístico, grado de dispersión, fue calculado según la ecuación (2.5), planteada en el epígrafe 2.1.1.2, obteniendo que $\sigma_1 = 2,28$, por lo que el criterio cualitativo indica que la población granulométrica se encuentra muy mal dispersa (ver Tabla 2.1), lo que confirma la posible existencia de la formación de granos aglomerados.

El índice de asimetría fue calculado según la ecuación (2.6), planteada en el epígrafe 2.1.1.2, obteniendo que $Sk_1 = 0,45$, lo que indica que la gráfica es muy asimétrica hacia los granos finos (ver Tabla 2.2), y a su vez afirma que la cola presenta una granulometría esencialmente fina, concordando con lo proyectado por los resultados del análisis granulométrico por tamices.

El parámetro de angulosidad gráfica (curtosis) se determinó según la ecuación (2.7), planteada en el epígrafe 2.1.1.2, obteniendo que $K_G = 1,15$ lo que indica que la curva de frecuencia es leptocúrtica (Tabla 2.3), es decir, esta poco dispersa (bien seleccionada). Este parámetro no entra en contradicción con lo planteado por el grado de dispersión (σ_1) debido a que ambos presentan conceptos diferentes, el primero consiste en la fracción de valores ponderados mientras que el segundo es la sumatoria de dichos valores.

El tamaño promedio de grano para toda la población granulométrica de la cola fue calculado según ecuación (2.8), planteada en el epígrafe 2.1.1.2, obteniendo que es de $92,31 \mu\text{m}$, mientras que la densidad de la misma fue calculado según

ecuación (2.2), planteada en el epígrafe 2.1.1.1, obteniendo que es de 4,042 g/cm³.

La superficie específica de la mezcla fue estimada según la ecuación (2.10), planteada en el epígrafe 2.1.1.3, obteniéndose un valor de 239,57 cm²/g, el cual es relativamente pequeño e indica que el material no es absorbente, sino que debe adsorber a sustancias neutras.

3.1.2 Análisis por Fluorescencia de Rayos X

Mediante el análisis químico que se realizó a través de la técnica de FRX por Energía Dispersiva fue posible obtener la composición química de la cola, la cual se muestra en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4: Composición química de la cola mediante análisis por FRX

Compuestos	SiO ₂	MgO	CaO	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O
%	13,26	7,08	0,13	0,01	3,40	68,94	0,04
Compuestos	TiO ₂	MnO	NiO	CoO	Cr ₂ O ₃	ΣMe _x O _y	
%	0,15	1,07	0,366	0,1	5,11	=99,656	

De acuerdo a los valores de la Tabla 3.4 se puede plantear que las colas son esencialmente ferrosas, apreciándose que el contenido de óxidos de hierro representan el 68,94 % de la masa de la muestra, además, presentan contenidos significativos de sílice (13,26%) y de Mg (7,08%), mientras que los óxidos Al, Mn y Cr alcanzan como promedio 3,40, 1,07 y 5,11 respectivamente.

Los resultados obtenidos del análisis químico permiten establecer una estrategia para el diseño de formulaciones.

Estableciendo una comparación entre los resultados (Tabla 1.1) reportados en la literatura (Purón and Breff, 2003) y los alcanzados en la caracterización realizada, se aprecia que existe una aceptable correspondencia entre ambas muestras. En estas se plantea que las colas son de granulometría esencialmente fina y además, en el análisis realizado por FRX el rango detectado para cada elemento químico, solo presenta pequeñas fluctuaciones

en los valores porcentuales llevados a óxidos de sustancia como: MnO, SiO₂, Fe₂O₃. También en los datos de FRX se detectaron compuestos que no son reportados por la literatura (CaO, P₂O₅, Na₂O, TiO₂) lo cual se puede asociar a que existen en concentraciones muy pequeñas.

3.1.3 Análisis por Difracción de Rayos X

En la Figura 3.4 se expone el patrón de difracción de la cola. A simple vista se observa que el difractograma de RX presenta un alto ruido de fondo y reflejos muy anchos, indicios que ponen en evidencia la baja cristalinidad de los componentes minerales principales de esta cola.

La cola del proceso CARON es altamente magnética, de color negro y de una granulometría muy fina, la cual se obtiene al procesar hidrometalúrgicamente la materia prima consistente en una mezcla de “mineral limonítico”(hematita, limonita, goethita, cromita y magnetita) y “mineral serpentínico con alto grado de alteración (descompuesto)”. Es evidente que entre los candidatos principales a representar los minerales magnéticos se encuentra las ferritas con estructura de espinelas, entre estas la magnetita (Fe₃O₄) es el máximo aspirante a constituir el componente mayoritario de este tipo de cola (color negro y magnético).

El patrón de difracción de la muestra de la cola seleccionada brinda una evidencia inequívoca de que la magnetita sea el principal representante de la fase magnética, tal como lo apunta la Tabla 3.5. Sin embargo, en el patrón de DRX es arriesgado afirmar categóricamente la presencia de reflejos “limpios” de baja intensidad correspondiente a la magnetita u otras fases mineralógicas que especifiquen diáfano su presencia como fase individual en esta muestra; esto es causado directamente por el bajo grado de cristalinidad del mineral o los minerales que representan la fase magnética. El estudio de los perfiles de los reflejos de difracción induce a pensar que la fase está constituida por un mineral del grupo de las ferritas con estructura de espinela con alto grado de deformación reticular que se encuentra entre un estadio de transición estructural “magnetita-magnetita” (Tabla 3.5). Cuando la magnetita es compacta, la transición oxidativa a hematita, en medio seco, resulta difícil, pero

en el caso de que la magnetita sea obtenida en un proceso de reducción controlada a partir de hematita tenuemente roja obtenida en medio ligeramente básico (proceso CARON), entonces la magnetita presenta cierta capacidad de oxidarse a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

En la Figura 3.4 y Tabla 3.5, donde se expone las características del espectro de difracción de la muestra, se observa que se encuentra más definida la simbiosis magnetita-maghemita, con una tendencia de separarse cada uno de sus miembros en minerales individuales.

La existencia de un alto ruido de fondo y la presencia de reflejos en forma de banda enmascara con cierta incertidumbre la presencia de reflejos de otras fases que son reportadas en este trabajo. Por ejemplo la identificación de un mineral denominado serpentina-clorita se explica por la presencia del reflejo a $14,02 \text{ \AA}$ y otros basales derivados de este, véase patrón DRX de referencia: 052-1044, (Tabla 3.5). La afirmación de la presencia de talco alterado se basa en una aceptable correspondencia de los valores $d(\text{Å})$ e $I_r(\%)$ con datos aportados por el patrón DRX No. 02-0571(Tabla 3.5). La gran mayoría de los minerales identificados no son los minerales originales de las menas de laterita ni de la serpentinita alterada usadas como materia prima, sino que son productos resultantes del proceso de lixiviación carbonato-amoniaco reductivo.

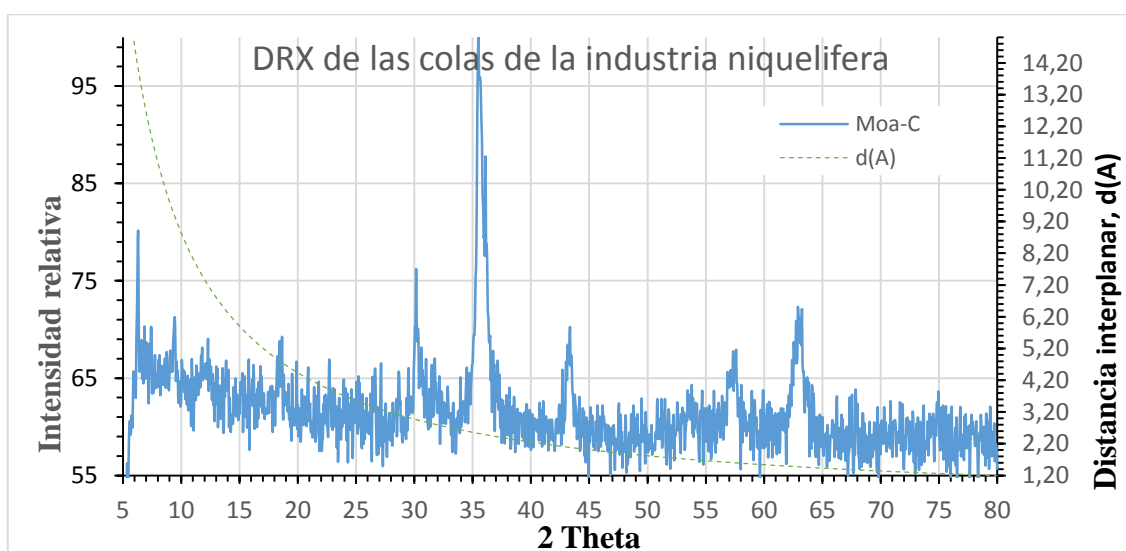


Figura 3.4: Patrón de difracción de rayos-X de la cola de la planta “Ernesto Che Guevara”.

Tabla 3.5: Parámetros característicos del espectro de difracción que definen las fases de la cola de MC

Moa-C			Moa-C		
d,Å	Ir,%	Minerales	d,Å	Ir,%	Minerales
14.018	40	Chl-Spt	2.316	6.07	Talc
9.351	15	Talc	2.086	20a	Magh, Mag
7.132	10	Chl-Spt, Talc	1.866	11B	Magh, Lepd
6.389	7.5a	Lepd	1.703	10B	Magh, Mag,
4.857	18	Magh, Mag	1.599	20a	Magh, Mag
3.531	7	Chl-Spt, Talc	1.503	7.5B	Talc
3.113	15ad	Talc	1.476	30a	Magh, Mg
2.962	30a	Magh, Mag	1.410	15B	Talc
2.816	10B	Talc	1.378	8	Talc
2.782	14	Magh	1.338	15	Magh
2.527	100	Magh, Mag	1.313	8	Mag
2.486	63	Talc	1.266	5B	Magh, Mag

Leyenda: Mag: magnetita -- Magh: maghemita -- Talc: talco -- Chl-Spt: clorita-serpentina

Análisis por DRX a diferentes temperaturas

Mediante el análisis de DRX realizado a diferentes temperaturas se estudia el comportamiento de la cola con el aumento de la temperatura.

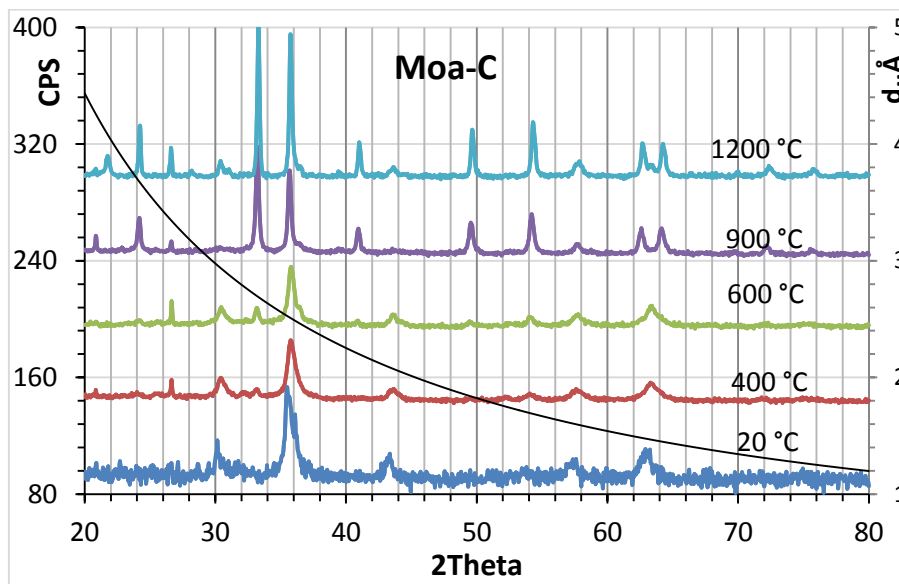


Figura 3.5: Patrón de difracción de rayos-X de la cola a diferentes temperaturas (20, 400, 600, 900, 1200 °C).

Las características [2θ, d(Å) e Ir(%)] de los difractogramas de la muestra a temperatura ambiente (20 °C) y de la muestra tratada a diferentes temperaturas

(400, 600, 900 y 1200 °C) se exponen en la Figura 3.5. El difractograma de la muestra inicial (20 °C) presenta un gran ruido de fondo y reflejos muy anchos, indicadores que corresponden a sustancias con bajo grado de cristalinidad, como ya se había expuesto anteriormente, en el mismo, la fase magnetita está definida por los reflejos 2,962 Å (20), 2,527 Å (100) 2,097 Å (25) y 1,497 Å (30), los cuales son predominantes y coincide aceptablemente con el patrón de referencia: 01-1111. Es muy probable que esté presente la maghemita en esta muestra inicial (20 °C), pero para su identificación, solo se puede diferenciar de la magnetita por los reflejos débiles 3,37 Å (8) y 3,78 Å (9), los cuales no son identificados a causa del gran ruido de fondo, y además, los reflejos intensos de la maghemita coinciden en la posición angular con los más intensos de la magnetita. Esto se debe a que la maghemita hereda prácticamente el retículo cristalino cúbico centrado en las caras de la magnetita. Al calentar la muestra a 400 °C, la muestra original (20 °C) experimenta una disminución brusca del ruido de fondo y un pequeño corrimiento angular del máximo del reflejo más intenso a valores mayores de 2θ , que corresponde a $d(\text{Å}) = 1,514 \text{ Å}$ y se definen mejor los parámetros de los reflejos más débiles de la maghemita en concordancia con el patrón de referencia: 013-458. A 400 °C, también surge a $2\theta = 33,25^\circ$ como reflejo débil el reflejo más intenso de la hematita con un valor de $d(\text{Å}) = 2,69 \text{ Å}$. Posteriormente al calentar la muestra a temperaturas superiores (600, 900 y 1200 °C) se van definiendo todos los reflejos de la hematita, presentando los mismos valores para $d(\text{Å})$ e I_r (%) que el patrón de referencia 033-0664.

En los difractogramas (Figura 3.5) se muestra como con el aumento de la temperatura ocurre una paulatina transformación de la magnetita (Fe_3O_4) presente en la cola a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y luego a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), es decir, un ordenamiento reticular, un paso de una estructura menos estable a una más estable.

Fases como goethita (α) y lepidocrosita (γ) [$\alpha(\gamma)\text{-FeOOH}$], no se pudieron detectar su presencia por DRX en la muestra inicial (20 °C) por el alto ruido de fondo y su relativo bajo contenido.

Estableciendo una comparación entre los resultados reportados en la literatura (Purón and Breff, 2003) y los alcanzados en esta caracterización por DRX, se aprecia que existe una correspondencia cuando se afirma que la magnetita (Fe_3O_4) y la maghemita ($\delta\text{-Fe}_2\text{O}_3$) representan las fases minerales principales presentes en la cola. No ocurriendo de igual manera para las fases minerales secundarias detectadas, las cuales no coinciden, lo cual se puede asociar a que en el difractograma presentado en este trabajo (Figura 3.4), existe un alto ruido de fondo y la presencia de reflejos en forma de banda que enmascaran con cierta incertidumbre la presencia de reflejos de otras fases

3.1.4 Análisis térmico con atmósfera controlada (ATD y TG)

En la Figura 3.6 se muestran las curvas correspondientes al análisis termogravimétrico (TG) y al análisis térmico diferencial (DTA), las cuales dan indicios del comportamiento térmico de la cola.

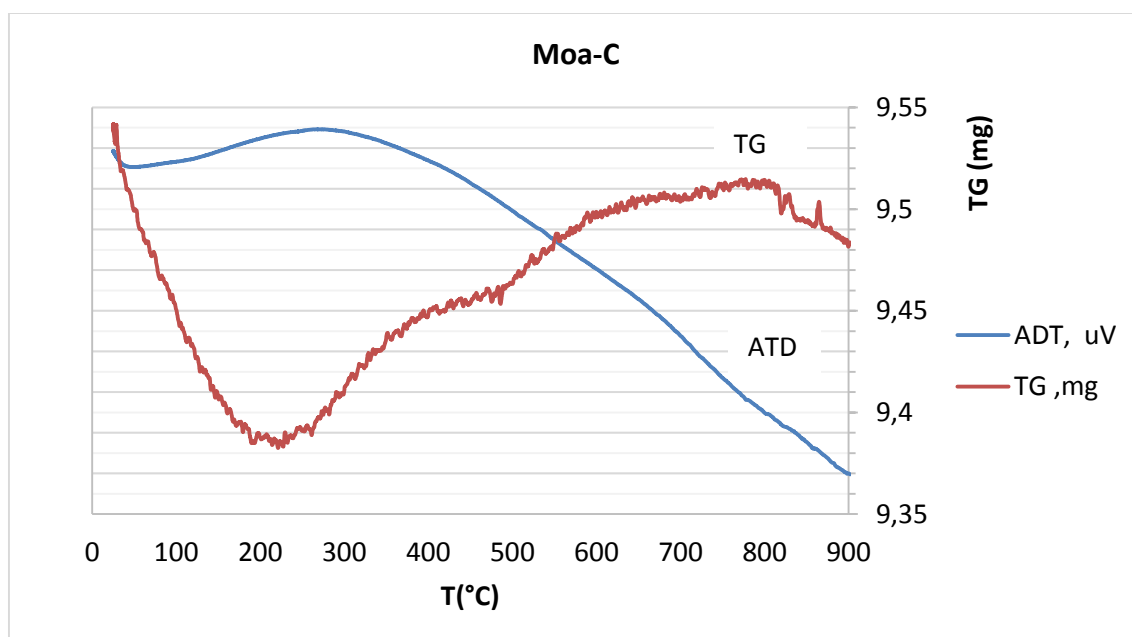
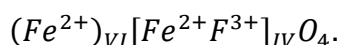


Figura 3.6: Termograma de la muestra inicial de cola.

La curva ATD, realizada en una atmósfera de nitrógeno, manifiesta una muy ancha banda con una expresión ligeramente exotérmica, que manifiesta una

transformación paulatina de un ordenamiento estructural de los cationes en sitios tetraédricos y octaédricos de la magnetita.

Por DRX se demostró que la fase predominante en la muestra es magnetita con alto desorden reticular. La magnetita es una espinela inversa, $A_{VI}[AB]_{IV}O_4$, con 64 sitios tetraédricos (IV), de los cuales solo la cuarta parte deben ser ocupados por A^{2+} y B y 32 octaédricos (VI) ocupados por A^{2+} . En la magnetita, la mitad de los cationes Fe^{2+} se encuentran en posiciones octaédricas (VI) y la otra mitad en los sitios tetraédricos (IV) y junto a los cationes Fe^{3+} , que esquemáticamente se representa por:



Las reglas de la relación de los radios de los cationes, que pueden ocupar los diferentes sitios, predicen que los sitios octaédricos deben estar ocupados por los cationes más pequeños. Sin embargo, los cationes más grandes A generalmente presentan radios entre 0,6 y 0,8 Å, entre tanto los radios de cationes B en los sitios octaédricos generalmente presentan radios entre 0,5 y 0,7 Å. A continuación se exponen los radios catiónicos de elementos que pueden concurrir tanto en los sitios tetraédricos y como en los octaédricos.

Tabla 3.6: Valores de los radios catiónicos de diferentes elementos químicos que pueden participar en la sustitución isomórfica

Cación + No atómico (Z)	Goldschmidt (1926)	Whitaker and Muntus (1970)	Cación + No atómico (Z)	Goldschmidt (1926)	Whitaker and Muntus (1970)
	Radio del M^{n+} , Å, sitio (IV y VI)	Radio del M^{n+} , Å, sitio (IV y VI)		Radio del M^{n+} , Å, sitio (IV y VI)	Radio del M^{n+} , Å, sitio (IV y VI)
M^{n+} (Z)	Rc (NC)	Rc (NC)	Co^{3+} (27)	0,64 (VI)	0,61 (IV)
Fe^{2+} (26)	0,82 (IV)	0,69 (VI)	Cr^{2+} (24)	0,83 (IV)	0,70 (VI)
Fe^{3+} (26)	0,67 (VI)	0,63 (IV)	Cr^{3+} (24)	0,64 (VI)	0,68 (IV)
Co^{2+} (27)	0,82 (IV)	0,73 (VI)	Ni^{2+} (28)	0,78 (IV)	0,77 (IV)

Es de esperar que varios cationes Fe^{n+} en sitios octaédricos y tetraédricos sean sustituidos isomórficamente por cationes en los distintos estados de oxidación

de otros elementos (Tabla 3.6), debido a que estos presentan un valor absoluto menor que 15 % en la relación relativa de sus diferencias respecto al Fe^{n+} .

$$\left[\left| \frac{R_{Fe^{n+}} - R_{M^{n+}}}{R_{Fe^{n+}}} \right| \times 100 \right] \quad (3.1)$$

El proceso de reordenamiento estructural es irreversible y está regido fundamentalmente por los cambios de la entropía de este sistema que se encuentra en su estructura en un relativo alto grado distribuido al azar. Un sistema en una condición improbable tendrá una tendencia natural a reorganizarse a una condición más probable (similar a una distribución al azar), reorganización que dará como resultado un aumento de la entropía. La entropía alcanzará un máximo cuando el sistema se acerque al equilibrio, y entonces se alcanzará la configuración de mayor probabilidad.

En la curva del análisis TG se observa una pérdida de masa alrededor de los 200-300 °C debida a los componentes volátiles asociados fundamentalmente a la serpentina, es decir, a la pirofilita, la cual se encuentra altamente alterada debido a la meteorización, por lo que se presenta una alta alteración en la estructura del mineral principal de la serpentina (estructura amorfizada).

La caracterización granulométrica, química, física y térmica realizada a la cola permite aseverar que estas últimas constituyen una atractiva fuente de materia prima, que se puede aprovechar para obtener productos de apreciable demanda y alto valor de uso. Además, la determinación de los contenidos de los elementos químicos (véase Tabla 3.4) presentes en la cola, permite diseñar estequiométricamente con un alto grado de certeza la formulación de la carga aluminotérmica, así como la relación necesaria entre el aluminio, el grafito y la cola.

3.2. Resultados del diseño de formulaciones

A partir de la composición química de la cola reportada por la técnica de FRX por Energía Dispersiva (Tabla 3.4) y la estequiometría de las ecuaciones químicas predichas (ver Tabla 2.4) se diseñó una mezcla de los reactantes como se muestra a continuación:

Tabla 3.7: Cálculos estequiométricos para la mezcla que contiene grafito

Reactantes				Productos				
Cola		Grafito	Aluminio	Metales		Al ₂ O ₃		
Óxidos	m(g)	m(g)	m(g)	Metal	m(g)	m(g)	Otros	m(g)
Fe ₃ O ₄	68,652	5,881	20,509	Fe	47,193	34,241	FeAl ₂ O ₄	7,727
NiO	0,377		0,091	Ni	0,296	0,171	CrAl ₂ O ₄	2,876
CoO	0,103		0,025	Co	0,081	0,047	MnAl ₂ O ₄	0,269
Cr ₂ O ₃	5,147		1,521	Cr	2,641	1,150	Al ₂ Si ₂ O ₅	4,322
MnO	1,102		0,251	Mn	0,768	0,317	MgAl ₂ O ₄	25,742
SiO ₂	13,661		7,356	Si	5,106	11,589	TiAl ₂ O ₄	0,080
Al ₂ O ₃	3,507			Ti	0,069	0,066	Fe ₃ C	50,573
MgO	7,296						Mn ₃ C	0,824
TiO ₂	0,155		0,061				Cr ₇ C ₃	2,903
							SiC	7,289
Suma	100,000	5,881	29,813		0,447	47,580		102,606
						14,939**		
						32,641*		
Balance de masa en g			135,693	135,693				

Leyenda: **cantidad de óxido de aluminio consumido en la reacción con el óxido de magnesio
* cantidad de óxido de aluminio remanente

Los cálculos estequiométricos indican que para 100 g de cola debemos adicionar 29,813 g de aluminio, para que la reacción aluminotérmica ocurra completamente y 5,881 g de grafito para que ocurran completamente las reacciones carbotérmicas.

3.3. Resultados del estudio termodinámico

El estudio termodinámico basado en el principio de Ellingham, predice por medio de la energía libre de Gibbs (ΔG°) la posibilidad de ocurrencia de la reducción aluminotérmica, lo cual se muestra en la Figura 3.7:

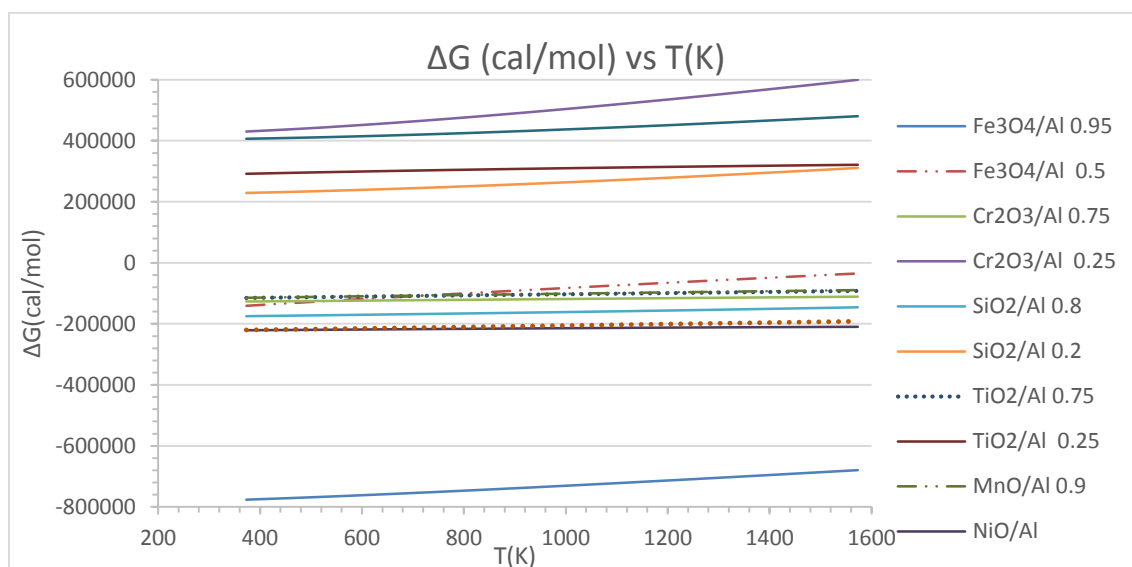
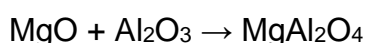
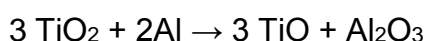
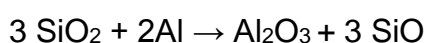
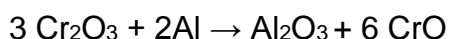


Figura 3.7: El comportamiento de ΔG (cal/mol) vs $T(K)$ para las ecuaciones tipo I, II y III, planteadas en la Tabla 2.4.

La Figura 3.7 indica que las reacciones predichas en la Tabla 2.4 tipo I, II y III pueden ocurrir de manera espontánea, ya que, los valores de ΔG hallados para el rango de temperatura (300 K – 1500K) presentan un valor negativo, exceptuando las siguientes reacciones que presenten un valor positivo de ΔG , lo que muestra que no ocurren de manera espontánea:



Es importante destacar que la reacción con mayor carácter espontáneo (ΔG más negativo) es: $3 \text{Fe}_3\text{O}_4 + 8 \text{Al} \rightarrow 4 \text{Al}_2\text{O}_3 + 9 \text{Fe}$, la cual contiene la magnetita que es el reaccionante que se encuentra en proporción mayoritaria en la cola.

3.4. Obtención de pastillas verdes

Se confeccionaron 3 pastillas prensadas con 2g de polvo cada una y a una presión de 10tf/cm^2 , observándose que la cantidad de polvo adicionada no era suficiente debido a que cuando se le ejercía la presión el molde llegaba muy

rápidamente a su tope, limitando que pudiera ejercérselo más presión a la pastilla dificultándose el nivel deseado de compactación de la misma.

3.4.1 Caracterización de las pastillas verdes

A las pastillas prensadas se le midió el diámetro y la altura, fueron pesadas, se le determinó densidad aparente, densidad “real” calculada y porosidad, resultados que se muestran en la Tabla 3.8.

Tabla 3.8: Características de las pastillas verdes

Pastillas	Peso (g)	Diámetro (mm)	Altura (mm)	Volumen (cm ³)	Densidad Aparente (g/cm ³)	Porosidad (%)	Densidad “real” calculada (g/cm ³)
1	1,8601	15	4,0	0,7065	2,6328	25,4979	3,5339
2	1,8709	15	3,95	0,6977	2,6816	24,1168	
3	1,8571	15	3,85	0,6800	2,7310	22,7201	

Las pastillas presentan un valor relativamente pequeño de porosidad (Tabla 3.8), lo que da indicio de la existencia de una acertada compactación de la mezcla y que la cantidad de oxígeno (aire) en los intersticios intergranulares no desvirtúa lo predicho por las ecuaciones de la Tabla 2.4.

La práctica demostró que la pastilla verde prensada presentaba una resistencia mecánica que garantizaba su manipulación sin alterar su masa inicial.

3.5. Síntesis mediante tratamiento térmico escalonado

Durante el proceso de sinterización escalonado (400 °C a 1h, 600 °C a 1h, 800 °C a 2h y 1200 °C a 1h), las mezclas pirometalúrgicas reaccionaron observándose en la superficie de la pastilla (mayormente donde existían grietas) pequeñas pepitas de aluminio, que son indicios de que cierta cantidad de metal reaccionaba en la superficie de los granos de la colas formando una capa “impermeable” de alúmina y/o espinelas que impedía la difusión del resto del aluminio hacia el interior del grano. Este aluminio residual se expandía hacia la superficie de la pastilla por las fallas que menor resistencia le prestaban.

La reacción ocurrió por reducción-difusión. Inicialmente ocurre una reducción, ya que, solo se presenta la reacción entre el Al y los componentes de la cola. Luego se muestra la difusión en los productos de la reacción anterior, es decir, se crearon productos intermedios que impiden la continuidad de la primera pero que a su vez son capaces de reaccionar entre sí.

3.6. Caracterización de las pastillas tratadas térmicamente

En la Figura 3.8 se expone el patrón de difracción de las pastillas tratadas, en el cual se detectó la presencia de las fases minerales siguientes: corindón (Al_2O_3), hercyneta (FeAl_2O_4), espinela [$\text{Mg}(\text{Al},\text{Fe})_2\text{O}_4$], óxido de silicio (SiO_2), aluminoferrita ($\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) y grafito-3R debido a la aceptable correspondencia existente en los valores de $d(\text{Å})$ con datos aportados por los patrones de DRX correspondientes. La aluminoferrita constituye la fase mineral principal, con un cuadro difractométrico correspondiente al patrón de difracción 049-1657 donde los reflejos principales son 3,6331 Å (46), 2,665 Å (100), 2,48 Å (82). La fase corindón ha sido detectada según los reflejos difractométricos principales: 3,4797 Å (45), 2,5508 Å (100), 2,3794 Å (21), 2,0853 Å (66), 1,74 Å (34), 1,6015 Å (89), los cuales son predominantes y coinciden aceptablemente con el patrón de referencia: 00-046-1212, en tanto la espinela presenta como principales reflejos: 2,8734 Å (40), 2,4927 Å (100), 2,03 Å (45), 1,5679 Å (40), 1,4425 Å (60) atribuibles a la $\text{Mg}(\text{Al},\text{Fe})_2\text{O}_4$ según el patrón de referencia: 00-021-0540. La hercyneta se identificó según los reflejos principales: 2,8734 Å y 2,45 Å correspondientes al patrón de referencia 00-034-0192, mientras que el óxido de silicio fue identificado según los reflejos 4,0552 Å, 3,1347 Å, 1,3721 Å correspondientes al patrón de referencia 00-039-1425.

El grafito detectado según el patrón de referencia: 00-026-1079 presenta los siguientes reflejos principales: 3,33 Å, 2,081 Å, 1,9356 Å, 1,678 Å, pero se encuentra solapado por otras fases debido a las pequeñas cantidades añadidas del mismo en las pastillas.

La identificación de las fases mencionadas anteriormente permite corroborar lo acertado de las reacciones predichas (ver Tabla 2.4) y del tratamiento térmico

utilizado, que se muestra con la formación de las fases FeAl_2O_4 y Al_2O_3 , pero la existencia de las fases $\text{Mg}(\text{Al,Fe})_2\text{O}_4$ y $\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ indican que el mecanismo por el cual ocurren las reacciones es aún más complejo de lo planteado en el presente trabajo. La existencia del grafito en las muestras revela que el mismo no reaccionó como se había predicho, lo cual va en contra del aporte de dureza al material, pero la no existencia de Al en el difractograma demuestra que todo el metal existente reaccionó.

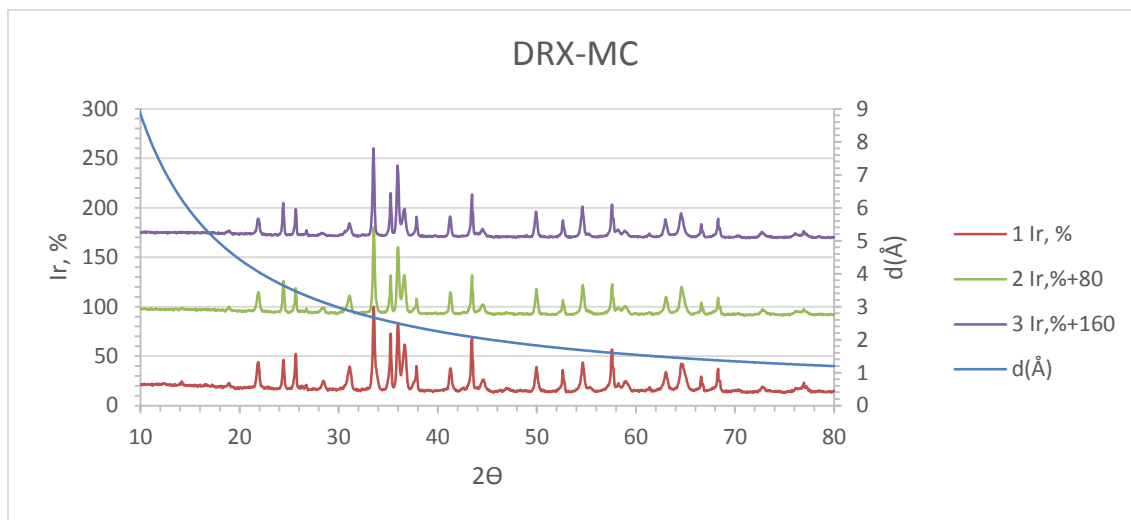


Figura 3.8: Patrón de difracción de rayos-X de las pastillas tratadas térmicamente.

Tabla 3.9: Parámetros característicos del espectro de difracción que definen las fases de las pastillas tratadas térmicamente.

2θ	d(Å)	Ir, %	Minerales	2θ	d(Å)	Ir, %	Minerales
14,15	6,2540	24,3718		44,6	2,0300	26,4457	Sp,Herc
18,95	4,6793	22,9640		46,9	1,9357	17,8625	Gra
21,9	4,0552	43,8843	Cris	50	1,8227	36,3760	
24,4	3,6451	45,8371		52,6	1,7385	35,9219	Al_2O_3 ,Magh
24,45	3,6378	46,2156	$\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	54,65	1,6781	43,7027	Herc,Gra,
25,65	3,4702	52,3009	Al_2O_3	57,55	1,6002	56,6606	Al_2O_3 ,Magh,Mag
25,7	3,4636	49,7881		57,6	1,5989	56,6606	
26,7	3,3361	20,6025		58,25	1,5826	22,4796	
26,75	3,3300	20,9355	Gra	58,85	1,5679	24,1447	Sp,Herc
28,45	3,1347	25,0530	Cris	59	1,5643	24,9470	
31,1	2,8734	39,2825	Sp,Herc, Cris	61,75	1,5011	15,1378	
33,55	2,6690	100	$\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	63,05	1,4732	33,8934	Gra,Magh,Mag

35,25	2,5440	72,6309	Al ₂ O ₃ , Magh, Mag	64,55	1,4426	42,2949	Sp, Herc, Cris
36	2,4927	82,0769	Al ₃ Fe ₅ O ₁₂ , Sp, Cris	66,6	1,4030	29,3672	
36,65	2,4500	61,5804	Herc	68,3	1,3722	37,0724	Cris
37,85	2,3750	40,0999	Al ₂ O ₃	73,25	1,2912	15,7584	Magh
41,3	2,1843	37,7536	Mag	76,2	1,2484	17,8020	Sp
43,45	2,0810	67,7112	Al ₂ O ₃ , Gra, Magh	76,95	1,2381	23,0548	Al ₂ O ₃ ,
Leyenda: Al ₂ O ₃ corindón, Sp- spinel Mg(Al,Fe) ₂ O ₄ , Herc- FeAl ₂ O ₄ , Cris- SiO ₂ , Aluminoferrita- Al ₃ Fe ₅ O ₁₂ , Gra- grafito 3R, Mag – Fe ₃ O ₄ , Magh- Fe ₂ O ₃							

Concepción teórico-práctica sobre la obtención de un producto del tipo CERMET a partir de colas niquelíferas.

A partir de los resultados DRX de la pastilla tratada térmicamente a 1200 °C se puede valorar aproximadamente la hipótesis sobre cierto mecanismo del proceso “Redox” en el sistema ternario Cola-Al-C. La presencia de actividad reductora y formadora de carburos del grafito (probablemente en estado sólido en todo el intervalo de temperatura) no se manifestó de forma evidente en el tratamiento térmico, debido a que el grafito tenía que concurrir de forma desventajosa ante la presencia del aluminio, un reductor muy enérgico. El aluminio a 650 °C funde cubriendo superficialmente a los demás granos e interactuando de forma reductora formando una capa primaria superficial de alúmina activa y óxidos prereducidos parcialmente, los cuales interactúan entre sí. En difractograma se detectó grafito, pero no se determinó la presencia de ningún carburo ni elemento metálico alguno (Fe, Cr, Mn, Ni, Co, etc.) en todo el intervalo de temperatura hasta 1200 °C . En la pastilla tratada térmicamente no se detectó por DRX la presencia de aluminio, que indica que este elemento metálico se consumió totalmente pero no redujo los “óxidos metálicos” a metal que con el grafito presente se hubiera formado determinados carburos. El consumo del Al provocó probablemente una reducción parcial de los “óxidos” a estados de oxidación inferiores (p. ej. MeO), los cuales interactuaron con la alúmina activa formada in situ, la cual estaba apta para formar espinelas complejas. En otro sentido el FeO formado interactuó además con el Fe₂O₃, óxido más abundante, formando diferentes tipos de ferritas. En el sistema ternario Cola-Al-C las reacciones Redox no se efectúan totalmente según lo

pronosticado en la Tabla 2.4 (inciso 2.2), lo que indica que el mecanismo no es un proceso Redox puro, sino que este interviene mecanismos difusivos a la par de los Redox. La velocidad de calentamiento de la mufla (10 °C/min) no permitió que toda la onda de calor se trasladara al interior de los granos a la misma velocidad de formación de la capa más externa de los productos de Redox y la interacción difusiva de éstos con el interior del grano.

Conclusiones parciales del capítulo

El análisis granulométrico indica que el tamaño promedio de los granos de la cola es superior al tamaño de grano del polvo de aluminio y de grafito, lo cual muestra que la superficie de los primeros es cubierta por los otros dos en estado sólido.

El análisis por FRX muestra que la muestra seleccionada de una zona de la presa de cola constituye una fuente concentrada bastante homogénea de elementos químicos como Ti, Mn, Ni, Co (< 1 %), de Cr, Si, Al (< 10 %) y Fe (> 60 %), que por sus concentraciones constituyen una atractiva mena para la obtención del CERMET, por métodos pirometalúrgicos.

El empleo de la DRX permitió la aseveración de la magnetita como fase principal en la muestra de cola, no ocurrió de igual manera para la maghemita, debido al alto ruido de fondo y a reflejos muy anchos (bandas), que solapan los posibles reflejos de la maghemita.

La curva de ATD indica que las transformaciones de los componentes de la cola en una atmósfera N₂, están enmarcadas en un amplio intervalo de temperatura, lo cual muestra tener un bajo grado de cristalinidad y que los agentes reductores son los protagonistas principales que concurren en las diferentes etapas durante el proceso pirometalúrgico.

El diseño estequiométrico de la formulación de la carga aluminotérmica permitió el establecimiento, con un alto grado de certeza, de la relación necesaria entre el aluminio, el grafito y la cola.

Conclusiones

En el presente trabajo los resultados obtenidos han permitido concluir:

- La caracterización química realizada a la muestra de cola, que fue tomada de la presa de cola, indica que la primera constituye una fuente concentrada de elementos químicos como Fe ($> 60\%$), Cr, Si, Al ($< 10\%$) y Ti, Mn, Ni, Co ($< 1\%$), elementos que por sus concentraciones constituyen una atractiva mena para la obtención del CERMET, por métodos pirometalúrgicos.
- Los resultados obtenidos mediante la caracterización química de la cola y la realización del balance de masa basado en la estequiometría de las reacciones aluminotérmicas de los reactantes permitieron diseñar una mezcla reactiva que actúa como una termita.
- La caracterización física por DRX de los productos de la reacción de reducción aluminotérmica controlada permite estimar los posibles mecanismos de formación de los productos de la reacción aluminotérmica, productos que concuerda parcialmente con los resultados pronosticados por la valoración estequiométrica de las reacciones aluminotérmicas parciales del tipo redox y por el balance material previo (composiciones químicas)
- La utilización de la cola del proceso hidrometalúrgico CARON es una nueva alternativa como fuente de materia prima para obtener, amigablemente con el medioambiente, materiales de alto valor de uso y altas prestaciones.

Recomendaciones.

Luego de concluida la investigación es necesario hacer las siguientes recomendaciones:

- Ampliar el estudio en la formulación de mezclas aluminotérmicas con la adicción de sustancias que presentan actividad catalítica en las reacciones aluminotérmicas como CaCO_3 para favorecer la formación topoquímica del componente metálico.
- Llevar a cabo un estudio conjugado de DRX y ATD con distintos tipo de atmósfera estáticas para indagar sobre el mecanismo de los estadios primarios de las reacciones aluminotérmicas.

Referencias Bibliográficas.

- BENITO, L. M. 2011. *Uniones heteróneas aceros especiales-cermet obtenidas mediante procesos de difusión (diffusion bonding y diffusion brazing)*. Doctoral, Complutense de Madrid.
- BLOTT, S. J. & PYE, K. 2001. GRADISTAT: A GRAIN SIZE DISTRIBUTION AND STATISTICS PACKAGE FOR THE ANALYSIS OF UNCONSOLIDATED SEDIMENTS. *Earth Surface Processes and Landforms* 1237–1248
- BREFF, A., PUPO, R. & PUYANS, L. 2003. Estudio experimental del proceso industrial Caron, en la empresa de níquel, Moa, Holguin, Cuba.
- DURAES, L., SANTOS, R., CORREIA, A., CAMPOS, J. & PORTUGAL, A. 2005. Thermal behavior of Fe₂O₃/Al thermite mixtures in air and vacuum environments. *Shock Compression of Condensed Matter*, 956- 959.
- ELLIS, J. L. 1990. Cermets. *In: HANDBOOK*, A. (ed.).
- ERAUSKIN, J. I., SARGYAN, A. & ARANA, J. L. 2009. Síntesis autopropagada a alta temperatura (SHS) del masteralloy Fe(TiMo)C utilizando ferroaleaciones. *Revista de Metalurgia*, 45, 174-180.
- FOLK, R. L. & WARD, W. C. 1957 BRAZOS RIVER BAR: A STUDY IN THE SIGNIFICANCE OF GRAIN SIZE PARAMETERS. *JOURNAL OF SEDIMENTARY PETROLOGY* 27 3-26.
- GALLEGO, J. M. C. 2007. *Reacciones de auto-propagación inducidas mediante energía mecánica (MSR): sistemas metalT- carbono- nitrógeno*. Doctoral, Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla.
- GARCÍA, G., AROSTEGUI, M., PÉREZ, J., CABRERA, I., HERNÁNDEZ, N., HERRERA, V., CRUZ, C., CASANOVA, A., MARTÍNEZ, A., DÍAZ, N. & AGUILA, A. 2013. Actualización del conocimiento mineralógico de menas lateríticas y residuos sólidos de las industrias niquelíferas cubanas. *VI Simposio Geología, Exploración y Explotación de las Lateritas Niquelíferas*. La Habana
- GOETZEL, C. G. 1993. Cermets. *In: HANDBOOK*, A. (ed.) *Powder Metallurgy*. The Materials Information Society.
- GOLDSCHMIDT, H. 1898. Liebigs Ann. Chem.
- GORDO, E., OLIVA, A., RUIZ-NAVAS, E. M. & TORRALBA, J. M. 2004. Desarrollo de materiales compuestos tipo Cermet de matriz Fe. . *Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 43 416-419.
- HENDAOU, A., VREL, D., AMARA, A., LANGLOIS, P. & GUERIOUNE, M. 2009. A novel method for synthesis of low-cost Ti-Al-C-based cermets. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 18, 267-272.

- HERNÁNDEZ COLUMBIÉ, T. & ULLOA CARCASÉS, M. 2014. Impacto ambiental de la ampliación de una presa de colas de la industria cubana del níquel. *Minería y Geología*, 30, 33-48.
- HUMENIK, M. & PARIKH, N. M. 1956. Cermets: I, Fundamental Concepts Related to Microstructure and Physical Properties of Cermet Systems. *Journal of The American Ceramic Society*, 39, 60-63.
- KIEFFER, R., ETTMAYER, P. & FREUDHOFMEIER, M. 1971 Novel types of nitride and carbonitride hard metals *Metall* 25, 1335.
- KOCH, C. C., CAVIN, O. B., MCKAMEY, C. G. & SCARBROUGH, J. O. 1983. Preparation of amorphous Ni₆₀Nb₄₀ by mechanical alloying. *Applied Physics Letters*, 43, 1017-1019.
- MEI, J., HALLDEAM, R. D. & XIAO, P. 1999. Mechanisms of the aluminium-iron oxide thermite reaction. *Scripta Materialia*, 41, 541-548.
- MERZHANOV, A. G. 1993. Combustion: new manifestations of an ancient process. *Chemistry of Advanced Materials* C.N.R. Rao. Blackwell Sci. Publ
- OLMOS, P. A. 2012. *Nuevos materiales tipo cermet de matriz Fe: Estudio de la composición, microestructura y propiedades*. Doctoral, Universidad Carlos III de Madrid.
- OTTO, G. H. 1939. A modified logarithmic probability graph for the interpretation of mechanical analyses of sediments. *JOURNAL OF SEDIMENTARY PETROLOGY*, 62-75.
- PATIL, K. C. 1993 Advanced ceramics: Combustion synthesis and properties. *Bulletin of Materials Science* 16 533-541.
- PONCE, N., ALTARRIBA, I. & CARRILLO, D. 1986. Composición sustancial del yacimiento artificial Colas de Moa. *Revista Tecnológica-Serie Geológica*, 16, 66-75.
- PRIETO, J. B. 1962. *Química Inorgánica 2*.
- PURÓN, A. & BREFF, A. 2003. Composición mineralógica de las colas del proceso Caron en Moa, Holguin, Cuba. *Minería y Geología*, 21-28.
- REMY, H. 1961. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Akademische Verlagsgesellschaft.
- RODRÍGUEZ-PACHECO, R. L. 2002. *Estudio experimental de flujo y transporte de cromo, níquel y manganeso en residuos de la zona minera de Moa (Cuba): influencia del comportamiento hidromecánico*. Doctoral, UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CATALUÑA.
- RODRÍGUEZ SORDÍA, D., DÍAZ, C., MOLINA ESQUIVEL, E. & RODRÍGUEZ SALVÁ, A. 2003. Riesgos químicos ambientales relacionados con la industria del níquel en Cuba.
- SANDHAGE, K. H. & CLAUSSEN, N. 2003. Reaction casting of ceramic/metal and ceramic/intermetallic composite., 421-434.

SIMONI, J. & CHAGAS, A. 2007. DIAGRAMAS DE ELLINGHAM E DE VAN'T HOFF: ALGUMAS CONSIDERAÇÕES. *Quim. Nova*, 30, 501-504.

SMITH, W. 1998. *Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales*.

TRASK, P. D. 1932. Origin and Environment of Source Sediments of Petroleum. *Gulf Publishing Company*.

WALTON, J. R. & POULOS, N. E. 1959. Cermets from Thermite Reactions. *Journal of the American Ceramic Society*, 42, 40-49.

WEAST, R. C. 1980. *Hanbook of Chemistry and Physics*. CRC PRESS, Boca Ratón, Florida.

Anexos.

Anexo 1 Diagrama de Ellingham

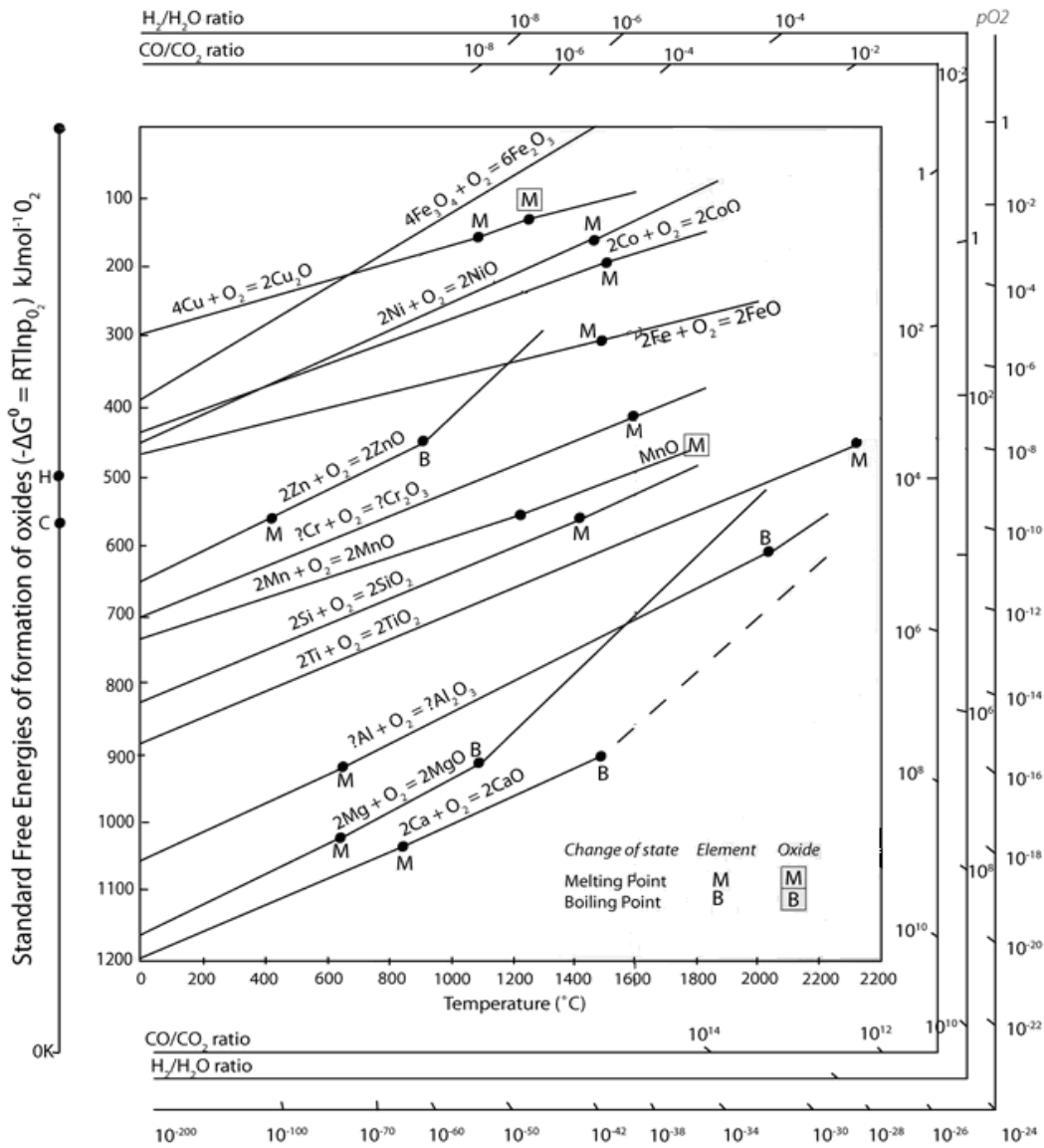


Figura 1: Diagrama de Ellingham, herramienta estratégica para el diseño de las reacciones aluminotérmicas (Weast, 1980).

Anexo 2 Resultados del análisis granulométrico

Tabla 1: Resultados del análisis granulométrico por tamices

Fracción mayor	Fracción menor	MC, m, %
2000	1180	2.3550
1180	850	1.9548
850	600	1.7592
600	425	3.4051
425	300	2.4834
300	250	3.6458
250	180	3.6378
180	150	3.4974
150	106	8.5523
106	75	10.7639
75	63	27.9768
63	38	25.4864
38	1	4.4800
		99.9979

Tabla 2: Resultados del análisis granulométrico por Laser

d(um)	m(%)	$\sum m_{Desc}(\%)$	d(um)	m(%)	$\sum m_{Desc}(\%)$
2000	0	100	26.16	4,2	43,65
1674	0	100	22.00	4,1	39,45
1408	0	100	18.50	4	35,35
1184	0	100	15.55	3,8	31,35
995.5	0,38	100	13.08	3,47	27,55
837.1	0,49	99,62	11.00	3,09	24,08
703.9	0,69	99,13	9.25	2,75	20,99
591.9	0,91	98,44	7.78	2,45	18,24
497.8	1,18	97,53	6.54	2,18	15,79
418.6	1,94	96,35	5.50	1,92	13,61
352.0	2,61	94,41	4.62	1,68	11,69
296.0	2,73	91,8	3.89	1,47	10,01
248.9	2,3	89,07	3.27	1,29	8,54
209.3	1,8	86,77	2.750	1,15	7,25
176.0	1,51	84,97	2.312	1,02	6,1
148.0	1,54	83,46	1.944	0,92	5,08
124.4	1,88	81,92	1.635	0,83	4,16
104.6	2,56	80,04	1.375	0,75	3,33
87.99	3,55	77,48	1.156	0,68	2,58
73.99	4,63	73,93	0.972	0,59	1,9
62.22	5,43	69,3	0.817	0,51	1,31
52.32	5,46	63,87	0.687	0,44	0,8
44.00	5,4	58,41	0.578	0,36	0,36
37.00	4,9	53,01	0.486	0	0
31.11	4,46	48,11			