

Caracterización mineralógica de tobas zeolitizadas del yacimiento Caimanes para su beneficio por molienda diferencial

Mafefe Frazao-Ndumba¹ / maffrazaod@yahoo.es
Gerardo Orozco Melgar¹ / gorozco@ismm.edu.cu
Alfredo L. Coello-Velázquez¹ / acoello@ismm.edu.cu
Juan María Aguado Menéndez² / maguado@uniovi.es

RESUMEN

Se caracterizaron mineralógicamente las tobas zeolitizadas del yacimiento Caimanes de la región de Moa, con vistas a beneficiar y concentrar las fases zeolíticas mediante la molienda diferencial. Se emplearon técnicas de difracción de rayos X, análisis químico, análisis térmicos, microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido para determinar, en la muestra inicial, la composición mineralógica cualitativa y cuantificar las fases presentes, establecer la textura, el grado de intercrecimiento y el tamaño de los granos. El software AUTOQUAN permitió determinar cuantitativamente las fases minerales en las diferentes clases granulométricas. Mediante la molienda diferencial se logró un concentrado del 95 % de zeolitas y contenido de clinoptilolita del 72 % en las fracciones menores de 0,074 mm al emplear molienda en seco durante 5 minutos y clasificación granulométrica por vía húmeda.

PALABRAS CLAVE

Zeolitas, difracción de rayos X, análisis térmico, microscopía electrónica de barrido, beneficio de minerales, molienda diferencial.

Recibido: Mayo 2007 / Aceptado: julio 2007

¹ Instituto Superior Minero Metalúrgico. Las Coloradas s/n, Moa, Cuba.

² Grupo de Ingeniería para el Desarrollo, Universidad de Oviedo, España.

Mineralogical characterization of zeolitic tuffs from Caimanes deposit for its beneficiation by differential mill

ABSTRACT

In the current work the mineralogical composition of zeolitic tuffs of Caimanes deposit, in Moa region is characterized, with the purpose of its benefit. The characterization of the initial sample was carried out to determine the qualitative mineralogical composition and also to quantify the present phases, to establish the texture, the degree of intergrowing and the size of the grains with the use of X rays diffraction, chemical analysis, thermal analysis and electronic microscopy. The quantitative evaluation of the phases using the software Autoquan allowed a quantitative evaluation of the mineral phases present in the different granulometric classes. By differential mill it was obtained a concentrate with 95 % total zeolite and clinoptilolite content of 72 % for the finest fractions under 0,074 mm with the use of a dry mill during 5 minutes and humid grain size analysis.

KEY WORDS

Zeolites, XRD ray diffraction, thermal analysis, raster electron microscopy, mineral beneficiation, differential mill.

INTRODUCCIÓN

Las múltiples aplicaciones de la zeolita en la agricultura, el tratamiento de aguas, la alimentación animal y otras, hicieron que se la considerara el mineral del siglo XX (Luz, 1994; Triana, 1992; Giannetto y otros, 2000).

La diversidad de sus aplicaciones implica una gran variedad de producciones dadas principalmente por su espectro granulométrico. En la industria éste se considera la principal característica de calidad, no así el contenido de las fases zeolíticas, que es sin embargo el que define en buena medida su aplicabilidad.

Algunos autores reportan el empleo de la molienda diferencial con fines de concentración de fases zeolíticas. Por ejemplo, Luz y otros (2000) mediante la molienda de rocas zeolíticas de la cuenca de Parnaíba, en Brasil, logran concentrar las arcillas en las fracciones menores de 74 μm , las zeolitas en la fracción 74 - 295 μm y el cuarzo en la fracción mayor de 295 μm . Gennaro (1997) enriquece la zeolita del tipo chabacita por molienda diferencial, concentrándola en la fracción menor de 45 μm para un tiempo de 5 min y logra incrementar el contenido de la chabacita desde 60 hasta 85 % en rocas zeolíticas de Nápoles, Italia.

Al nordeste de la isla de Cuba, a unos 24 km del municipio de Moa, Holguín, se encuentra un depósito de rocas zeolitizadas conocido como yacimiento Caimanes. En él se han identificado tobas vitroclásticas que contienen minerales del grupo de las zeolitas, como la clinoptilolita y la mordenita. Estas tobas zeolitizadas pertenecen a la formación Sabaneta (Orozco y Rizo, 1998). Las rocas tienen un color verde claro y son de grano muy fino, con variaciones en las tonalidades llegando en ocasiones a ser casi blancas, con aspecto compacto. Presentan pequeñas fisuras y grietas donde se pueden observar pátinas compuestas por óxidos de hierro producto de la acción de los agentes del intemperismo. Según los resultados de análisis químicos y de la evaluación de los componentes elementales

por estudios de microscopía electrónica de barrido (MEB) se trata de zeolitas del tipo cálcicas (Orozco, 1996; Frazao *et al.*, 2007).

Este artículo expone nuevos datos sobre la caracterización mineralógica de tobas zeolitizadas de un sector del yacimiento Caimanes como premisa para la concentración de las fases zeolíticas por medio de la molienda diferencial para obtener un concentrado enriquecido en componente zeolítico.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se tomó una muestra de una tonelada de masa en un sector al sureste del yacimiento Caimanes (figura 1), en el que según reportes anteriores los estratos de rocas zeolitizadas son homogéneos por el rumbo, no así hacia la profundidad donde la variabilidad aumenta (Orozco y Rizo, 1998). Se realizó un muestreo por surco en el horizonte superior, de espesor aproximado de 4 m. El tamaño de la muestra inicial se redujo, mediante dos etapas de trituración en trituradoras de mandíbulas, hasta obtener un producto de 3,15 mm. Se realizó un cribado de control para recircular la fracción mayor que el tamaño de corte, posteriormente se homogenizó y cuarteó por el método del anillo y el cono con ayuda de divisores Johnson de diversas escalas hasta obtener varias muestras de 600 g para los estudios de caracterización.

Se determinó la composición mineralógica cualitativa de las muestras mediante difracción de rayos X (DRX) empleando un difractómetro alemán tipo HZG - 4 con radiación de CoK α y velocidad del goniómetro de 2 $^{\circ}$ /min.

La interpretación cualitativa de los difractogramas se realizó con ayuda del software ANALYZE, de la firma Seifert, Alemania, mientras los análisis cuantitativos se realizaron con el software AUTOQUAN, de la misma firma y que emplea el método Rietveld para el ajuste de las curvas entre los patrones seleccionados y la muestra investigada.



Figura 1. Punto de toma de muestra en el yacimiento Caimanes. Coordenadas: X= 688 472.6; Y= 210 040.09. Hoja 5177-I-d Los Farallones. Mapa de la República de Cuba Escala 1:25000.

Los estudios de microscopía electrónica de barrido (MEB) se realizaron con un microscopio electrónico modelo ABT 55 (ISI) en la Universidad de Clausthal (Alemania). Se hicieron análisis químicos cualitativos puntuales por medio de ensayos de energía dispersiva (EDS, siglas en inglés). Para determinar la composición química de las muestras se empleó la fluorescencia de rayos X (FRX) en un equipo Philips modelo PW- 2404.

Los estudios térmicos se realizaron, con un equipo modelo PL-STA, calentando la muestra desde 25 hasta 1 100° C, con velocidad de calentamiento de 20 °C/min y masa de muestra entre 12 y 14 mg.

El estudio de liberación de los granos se realizó mediante la cinética de la molienda, en un molino de bolas, con dimensiones de 18,5 x 19,8 cm; velocidad de 90 rpm; carga de bolas de diferentes diámetros y 45 % de llenado del molino. Los tiempos de ensayo fueron 5, 10, 15, 20, 25 y 30 minutos de molienda en seco. Se clasificó por vía húmeda el material según su granulometría. Las clases 0-25; 25-45; 45-74; 74-125; 125-250 y 250-500 micrómetros fueron las estudiadas. A cada clase se le evaluó el grado de liberación del grano mediante microscopía óptica.

RESULTADOS

Composición mineralógica de las rocas zeolitizadas

El análisis cualitativo por DRX mostró que las fases mineralógicas principales son zeolitas del tipo clinoptilolita-Ca y heulandita-Ca-K. Estos minerales son isoestructurales y subordinado a ellos aparece cuarzo, como muestra la figura 2.

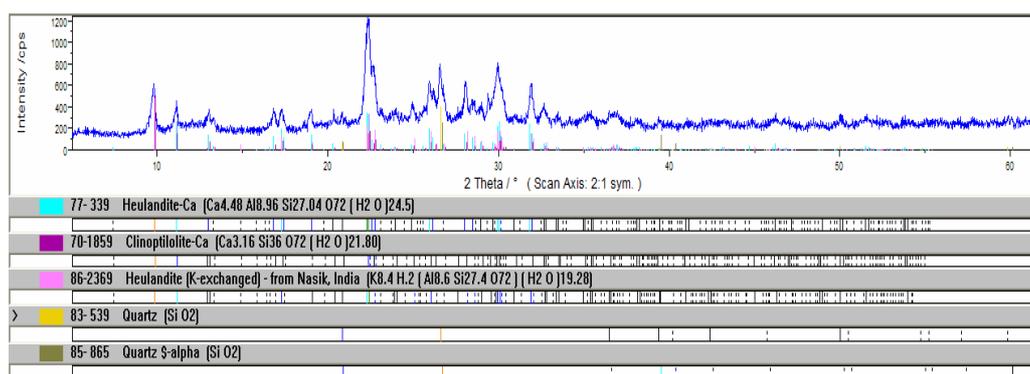


Figura 2. Difractograma de la muestra inicial. Datos procesados con el software ANALYZE.

Análisis térmicos

La curva ATD (figura 3) indica la presencia de reacciones endotérmicas a los 80 y 300 °C, características del mineral heulandita (Gottardi y Galli, 1985), mientras que los picos endotérmicos a los 480 y 620 °C revelan la presencia de arcilla tipo montmorillonita (Nemecz, 1981). El efecto exotérmico a los 830 °C se atribuye a la cristalización de una nueva fase. La curva TG tiene una forma escalonada, siendo el escalón entre los 50 y los 200 °C el más importante ya que el que aparece a los 620 °C es poco perceptible, lo que indica contenidos muy bajos de arcilla.

Se encontró que al aumentar el tamaño del grano de la fracción investigada (+0,044 -0,074 mm) desaparecen los efectos endotérmicos vinculados con la presencia de arcillas y a la vez disminuye el área del pico endotérmico de la heulandita a los 300 °C (figura 4). A temperaturas superiores a los 800 °C se vuelven amorfas las fases zeolíticas, fenómeno asociado a la destrucción de la estructura cristalina tipo heulandita (Gottardi & Galli, 1985) lo que se evidencia por la

elevación del fondo del difractograma (figura 5). Como mineral resistente a esa temperatura solamente queda el cuarzo, fase no deseable que constituye una impureza a eliminarse si se desea incrementar el contenido de zeolitas mediante el beneficio del material inicial.

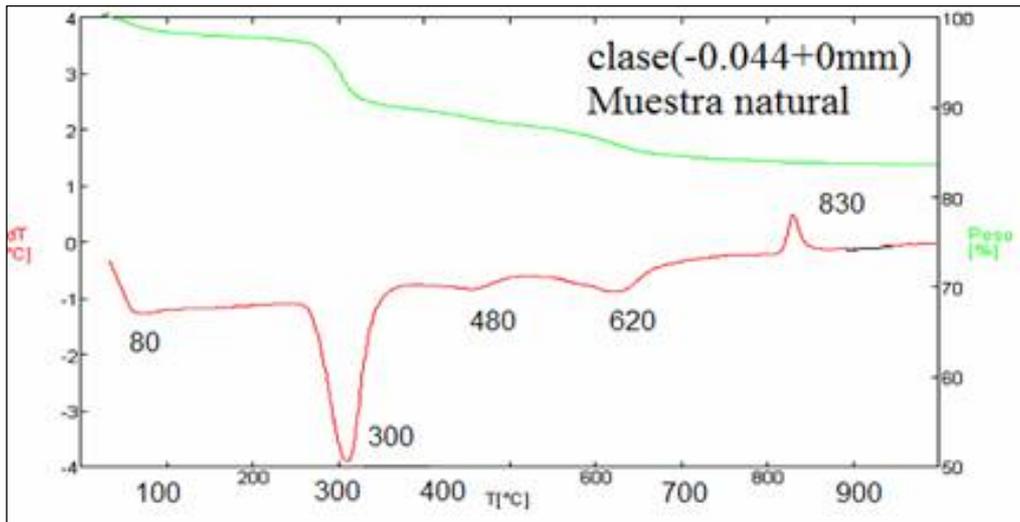


Figura 3. Análisis térmico de la fracción (0,044-0mm) de la muestra inicial. Curva termogravimétrica TG (en verde) y termodiferencial ATD (en rojo).

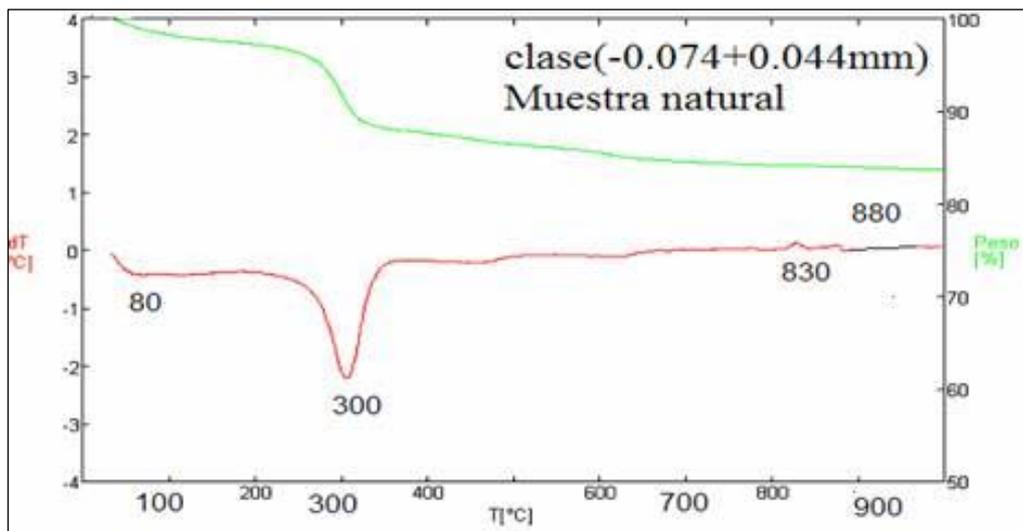


Figura 4. Análisis térmico de la fracción (0,044-0,074 mm) de la muestra inicial. Curva termogravimétrica TG (en verde) y termodiferencial ATD (en rojo).

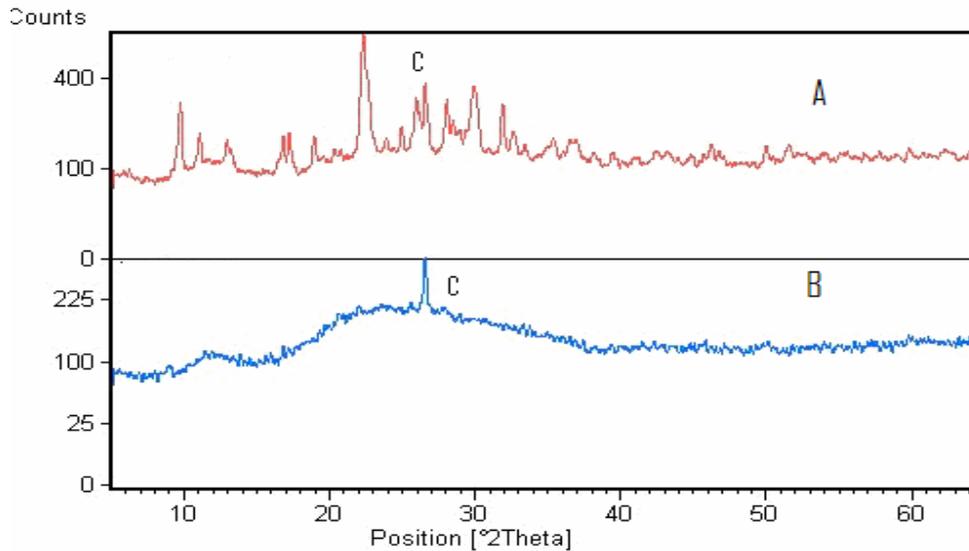


Figura 5. Difractogramas de la toba zeolitizada antes (A) y después de calcinada (B) a 800 °C.

Composición química

Los resultados de la composición química (tabla 1) coinciden con los reportados por autores que han trabajado con muestras de diferentes sectores del yacimiento Caimanes (Orozco, 1996; Aguirre, 1999; Rodríguez et al., 2000). En general, las muestras son de composición media por su contenido de sílice y predominantemente cálcicas.

Tabla 1. Composición química elemental de tobas zeolitizadas del yacimiento Caimanes reportada por diferentes autores

Oxido	Promedio de 57 análisis (Orozco, 1996)	Muestra puntual (Aguirre, 1999)	Muestras puntuales (Rodríguez et al, 2000)	Trabajo actual
SiO ₂	59,8	63,2	63,2	57,9
Al ₂ O ₃	12,32	12,32	12,32	14,5
Fe ₂ O ₃	2,91	2,66	2,62	2,09
FeO	0,97	0,39	0,39	0,20
CaO	6,32	3,92	3,92	5,99
MgO	1,48	1,3	1,3	1,05
Na ₂ O	1,42	0,93	0,93	0,36
K ₂ O	1,45	1,42	1,42	1,2
PPI*	11	11	13	15,9
Total	97,67	97,14	99,1	99,39

*PPI- Pérdida por ignición

Análisis cuantitativo

La suma del contenido de zeolitas alcanza el 85 % (figura 6) predominando ampliamente la heulandita sobre la clinoptilolita, lo cual no se había reportado hasta ahora para el yacimiento Caimanes. El contenido de arcillas en la muestra inicial es despreciable.

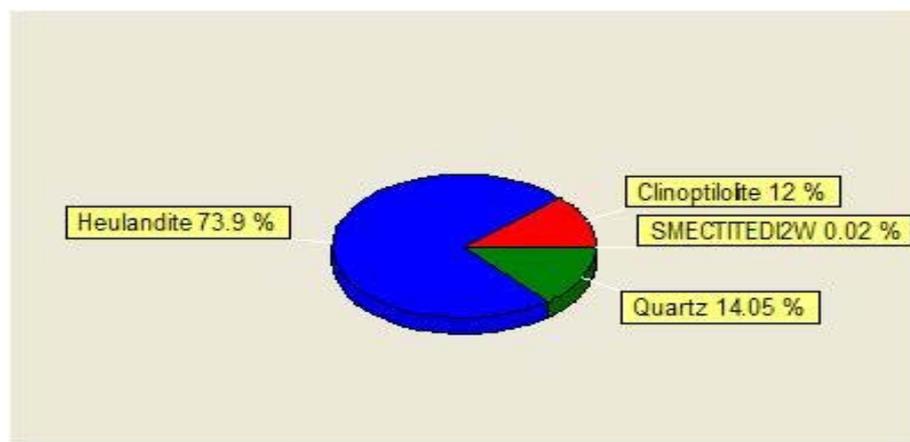


Figura 6. Análisis cuantitativo de la muestra inicial obtenido por DRX empleando el software AUTOQUAN.

Microscopía electrónica de barrido (MEB)

En la foto (figura 7a) se aprecia el grano fino de las tobas zeolitizadas del yacimiento Caimanes. Dentro de la masa vitroclástica aparecen cristales tabulares producto de la transformación del vidrio volcánico que por sus características morfológicas se atribuyen al mineral heulandita (figura 7b).

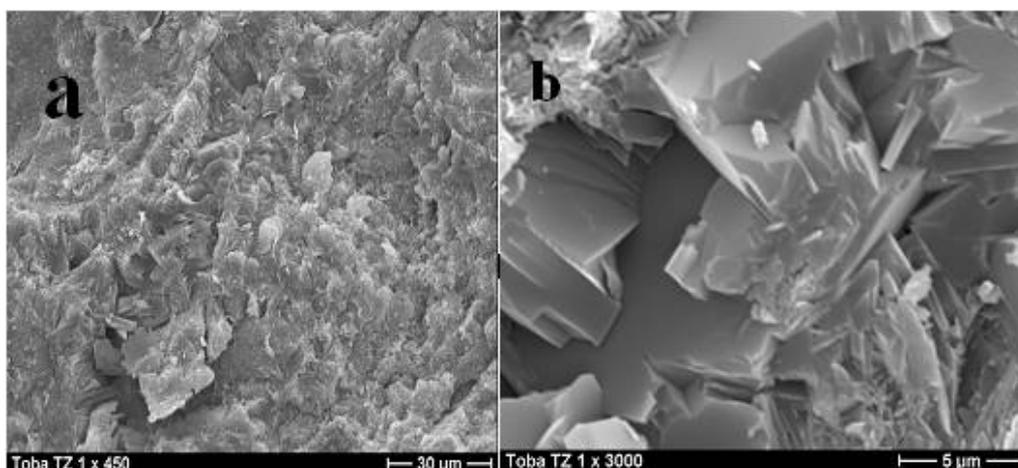


Figura 7. a) Cristales tabulares de heulandita bien desarrollados dentro de la masa vitroclástica. b) Detalle de los cristales de heulandita.

Los resultados de EDS indicaron que la muestra es cálcica, (figura 8). No se observaron cristales de cuarzo.

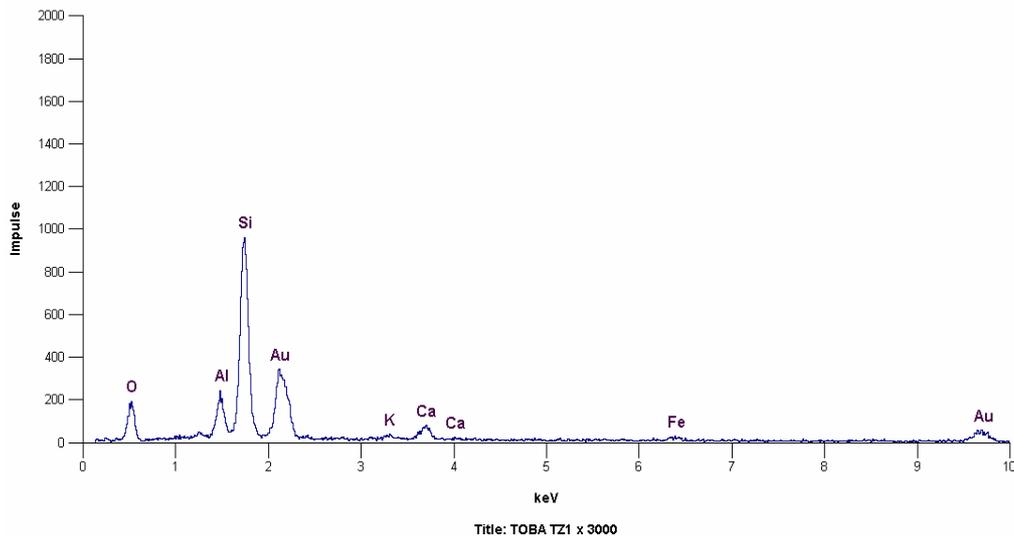


Figura 8. Composición química de la heulandita por EDS.

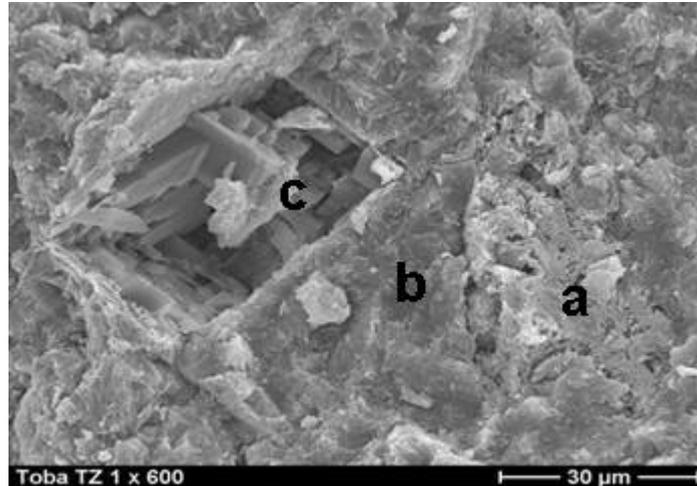


Figura 9. a) Material que rellena un espacio de poro con morfología arborescente que asemeja a minerales arcillosos; b) Masa vítrea transformada a heulandita-clinoptilolita donde se aprecia cierto aspecto tabular; c) Espacio regular relleno por cristales tabulares de heulandita bien desarrollados.

En las fases presentes en las tobas zeolitizadas (figura 9) se aprecian tres características morfológicas: a) material arcilloso relleno un poro, el cual aparece de manera muy subordinada con relación al resto de las fases y en la muestra en general; b) la masa vítroclástica que se transformó a zeolitas del tipo heulandita-clinoptilolita durante los procesos

diagenéticos y c) espacio relleno por cristales bien desarrollados de heulandita, con típico aspecto tabular. Las figuras de la 10 a la 12 exponen la composición química de estos materiales.

En las tobas vitroclásticas zeolitizadas, la arcilla (sólo reportada por los análisis térmicos) aunque presente en poca cantidad concentra el Fe. Además de cristales bien desarrollados de heulandita de composición cálcica los hay también potásicos. La masa vitroclástica zeolitizada es predominantemente cálcica con bajos contenidos de K.

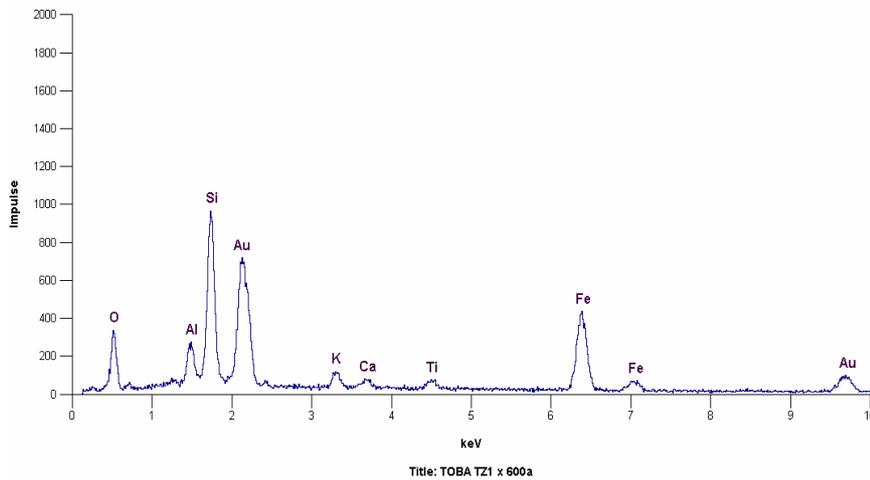


Figura 10. Composición química del material arcilloso obtenida por EDS. El Fe y en menor medida el Ti se concentran en este material.

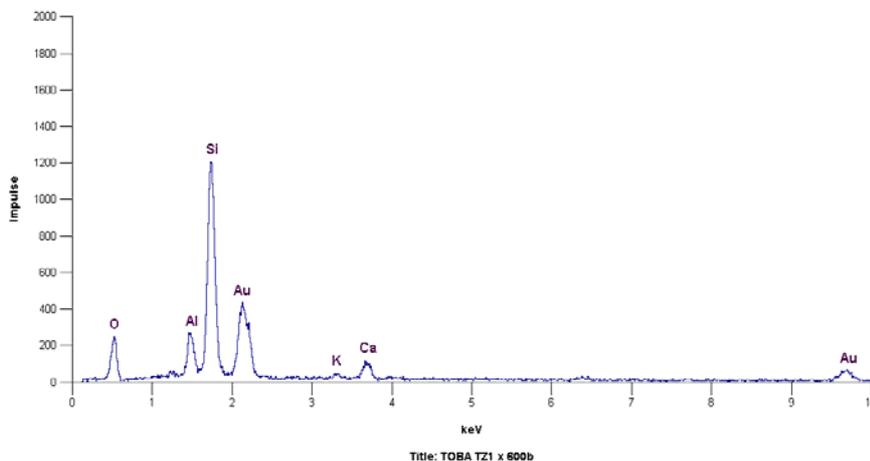


Figura 11. Composición química de la masa vitroclástica obtenida por EDS. Predomina el Ca y aparece el K en menor cantidad.

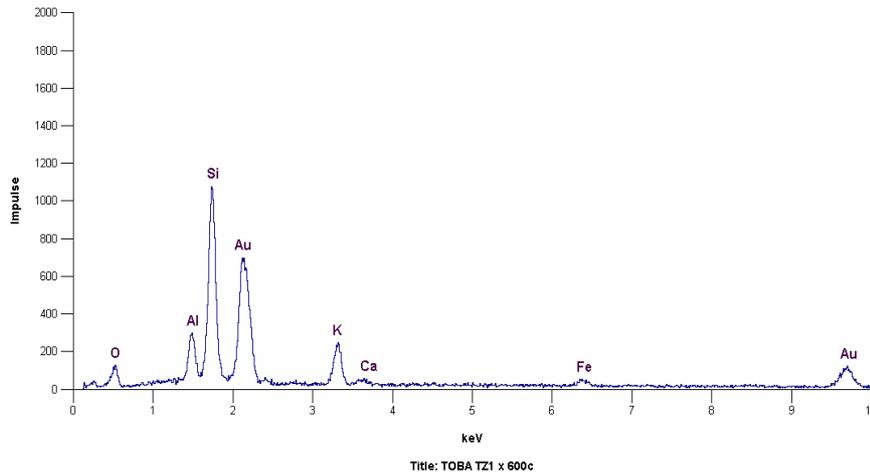


Figura 12. Composición química de los cristales de heulandita obtenida por EDS. Predomina el K y aparece el Ca en menor cantidad.

Liberación de fases minerales

El estudio de liberación de fases demostró que más del 80 % del material inicial triturado por debajo de 3,15 mm, se logra llevar a la fracción menor de 74 μm para un tiempo de molienda en seco de 30 min. Las curvas de las características granulométricas según el material retenido se muestran en la figura 13.

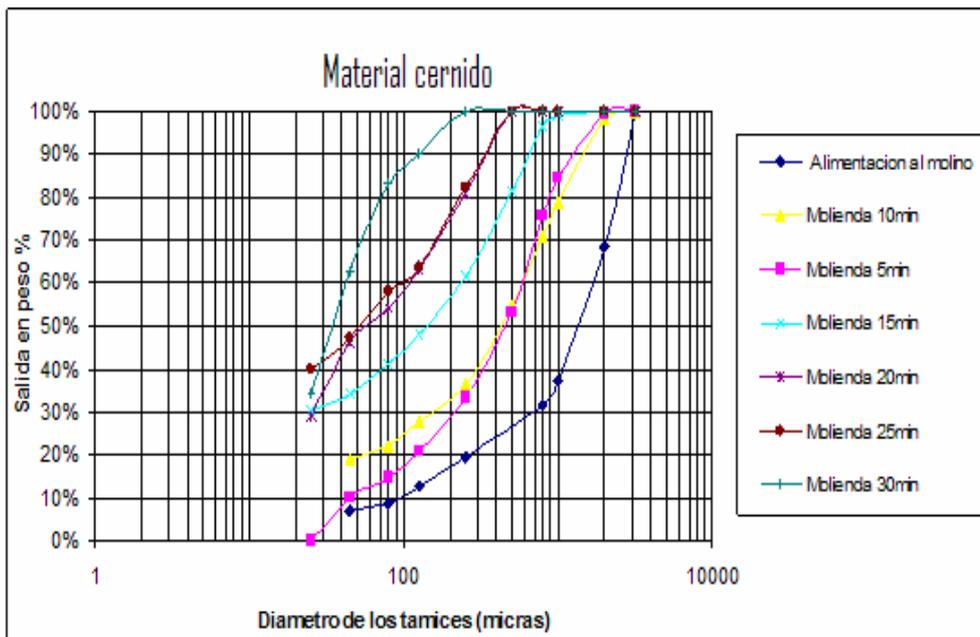


Figura 13. Cinética de la molienda de la muestra triturada por debajo de 3,15 mm y molida en seco diferentes tiempos.

Los resultados de microscopía óptica mostraron que para la fracción mayor de 0,125 mm y tiempo de molienda de 25 minutos, aún se observan agregados formados por el material vitroclástico zeolitizado (zeolita), cuarzo y óxidos de hierro; este último como material amorfo ya que no aparece como fase en ningún difractograma (figura 14). Para tiempo de molienda de 30 min, ya se aprecian granos liberados de las fases mineralógicas antes mencionadas (figura 15).



Figura 14. Material molido 25 minutos, fracción mayor de 0,125 mm. Se aprecian agregados del material vitroclástico zeolitizado(zeolita) y cuarzo y óxido de Fe adherido a este material.



Figura 15. Material molido 30 minutos, fracción menor de 0,125 mm. Se aprecian granos del material vitroclástico zeolitizado(zeolita) liberados del cuarzo y del óxido de Fe.

Caracterización del material triturado y molido 5 minutos en seco

Después de moler 5 minutos en seco la muestra triturada, la fracción predominante fue la menor de 44 micrones, que representa el 25 % de la muestra total (figura 16).

Los resultados del análisis térmico para las fracciones menores de 80 micrones se muestran en las figuras 17 y 18. Las curvas ATD presentan una reacción endotérmica con máximos a los 100 y 200 grados, típica de la reacción de pérdida del agua zeolítica, y pequeños máximos entre los 580 y 680 grados, relacionados posiblemente con la presencia de poca cantidad de arcillas. Este comportamiento térmico, unido a la pérdida continua del agua expresada en las curvas TG, es típico del mineral clinoptilolita, según Gottardi y Galli (1985), por lo que se puede aseverar que esta fase mineral predomina en las fracciones más finas. Para corroborar este resultado se hicieron análisis cuantitativos por medio de la difracción de rayos X y empleando el software AUTOQUAN. El contenido de clinoptilolita es predominante sobre el componente heulandítico para la fracción 0,044-0,074 mm (figura 19).

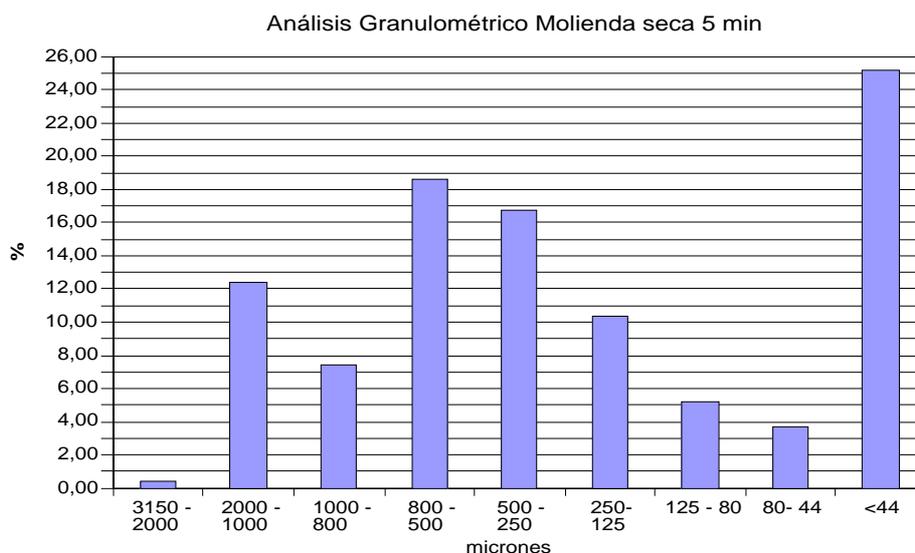


Figura 16. Análisis granulométrico de la muestra triturada y molido en seco durante 5 minutos. Predomina la fracción menor de 44 micrones.

En la figura 20 se observa el predominio de la fase heulandita sobre la clinoptilolita para la fracción 0,074-0,016 mm, lo que verifica los resultados de la MEB acerca de la presencia de

cristales bien desarrollados de heulandita en la masa vitroclástica. En la figura 21 la curva ATD muestra una intensa reacción endotérmica a los 320 °C que según Gottardi y Galli (1985) está relacionada con un segundo escalón de pérdida del H₂O de la heulandita; esto corrobora los resultados del análisis cuantitativo por difracción de rayos X, de que la composición de esta fracción de la muestra es eminentemente heulandítica. La curva TG es escalonada, a diferencia de la de la clinoptilolita que es continua.

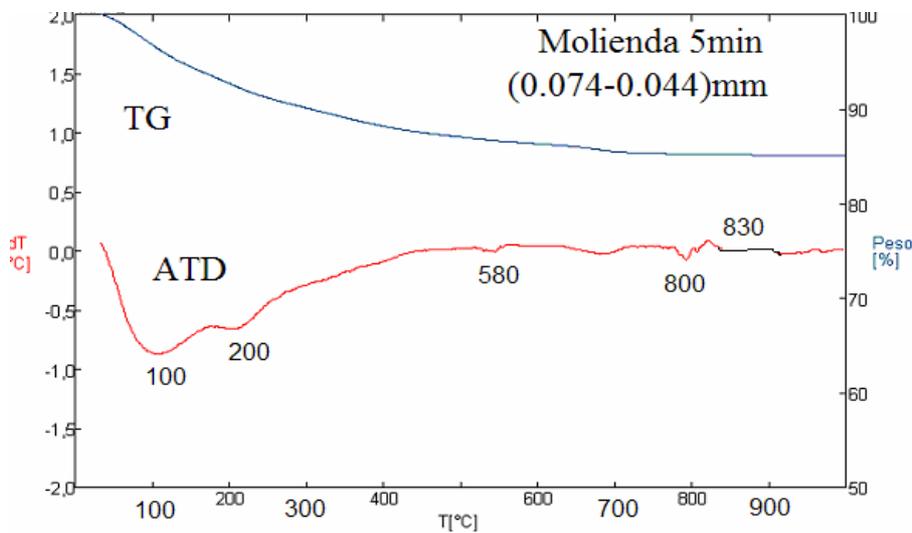


Figura 17. Curvas térmicas ATD yTG de la muestra molida 5 minutos y clasificada granulométricamente entre 44 y 74 micrones. Comportamiento térmico tipo clinoptilítico.

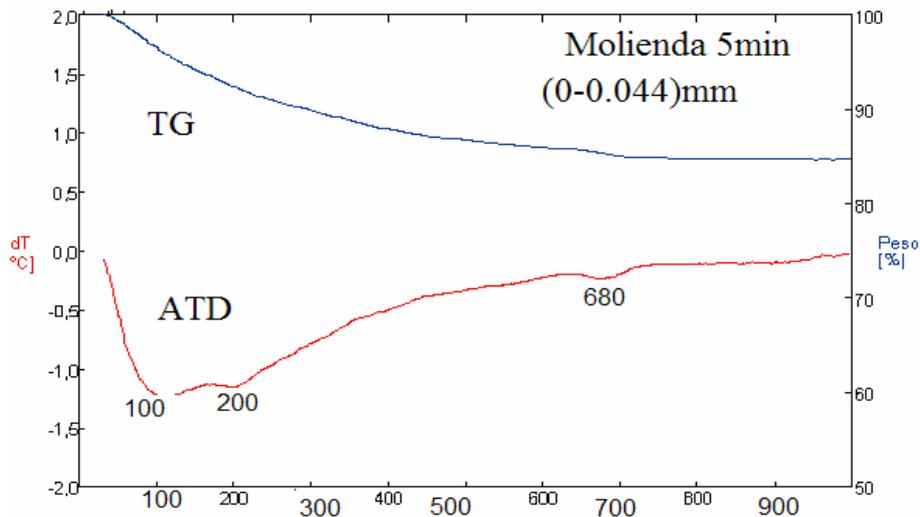


Figura 18. Curvas térmicas ATD y TG de la muestra molida 5 minutos y clasificada granulométricamente por debajo de los 44 micrones. Comportamiento térmico tipo clinoptilítico.

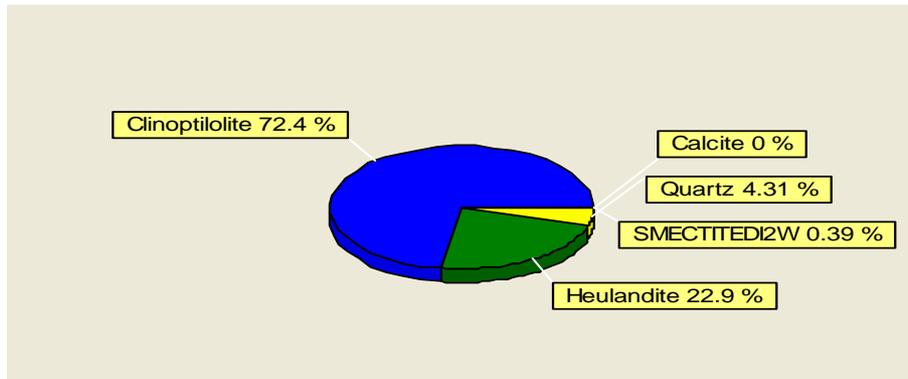


Figura 19. Resultado del análisis cuantitativo por difracción de rayos X con el empleo del software Autoquan. El contenido de clinoptilolita es mas de 3 veces mayor en la muestra que el de heulandita. Fracción 0,044-0,074 mm.

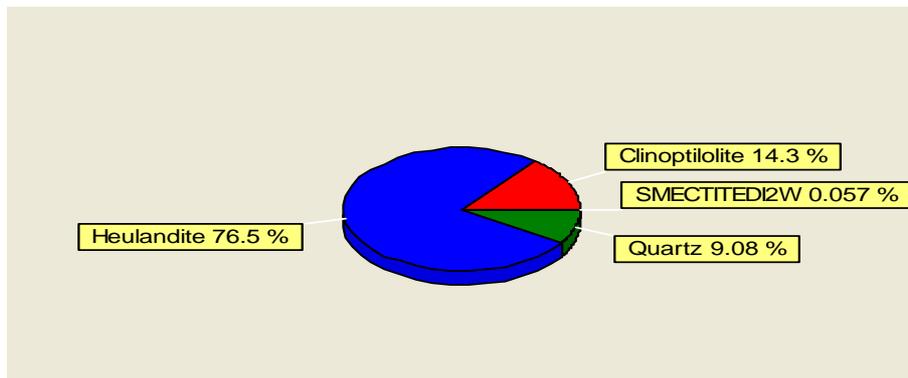


Figura 20. Resultado del análisis cuantitativo por difracción de rayos X con el empleo del software Autoquan. El contenido de heulandita es mas de 5 veces mayor en la muestra que el de clinoptilolita. Fracción 0,074-0,16 mm.

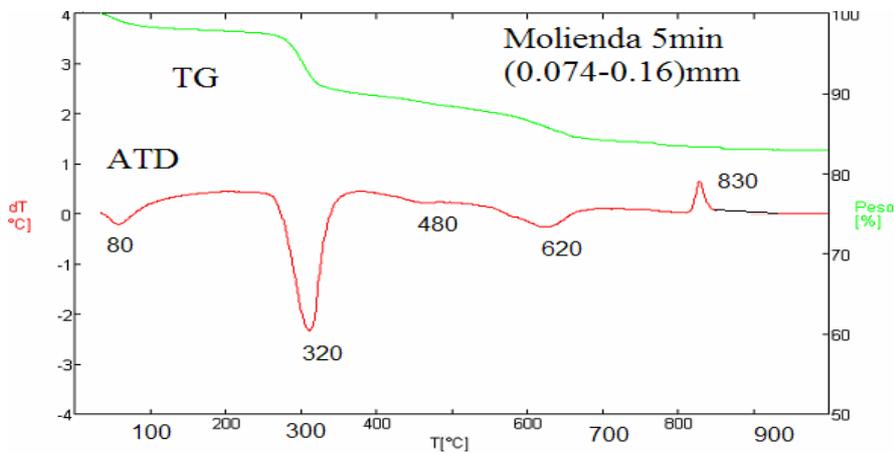


Figura 21. Curvas térmicas ATD y TG de la muestra molida 5 minutos y clasificada granulométricamente entre 0,074 y 0,16 mm. Comportamiento térmico tipo heulandítico.

CONCLUSIONES

Las rocas zeolitizadas del horizonte superior del yacimiento Caimanes están compuestas principalmente por heulandita, existiendo dos tipos químicos: uno cálcico y otro potásico; la clinoptilolita es una fase subordinada a la heulandita, apareciendo ésta última en cristales típicamente tabulares en zonas de cristalización a partir del material vítreo transformado.

El empleo de un esquema de trituración hasta 3,15 mm y posteriormente una molienda en seco de 5 minutos, seguida de clasificación granulométrica húmeda, permite obtener un concentrado enriquecido en la fase clinoptilolita, hasta un 72 % para las fracciones menores de 80 micrones, y de zeolita total hasta 95 %, quedando alrededor del 5 % de cuarzo por lo que la molienda diferencial es exitosa. Para las fracciones por encima de 74 micrones, se enriquece la fase heulandita hasta un 76 % y el contenido de zeolita total alcanza alrededor del 91 % quedando aún el cuarzo en un 10 %, por tanto también para estas fracciones es positivo el resultado de la molienda diferencial. Tiempos de molienda superiores a 5 minutos impiden la obtención de los concentrados al mezclarse ambas fases zeolíticas y el cuarzo en las fracciones más finas donde predomina la heulandita sobre la clinoptilolita.

El uso del software AUTOQUAN para los análisis cuantitativos por DRX constituye una herramienta importante para la cuantificación de las fases, aspecto poco reportado en la literatura. El comportamiento térmico de los concentrados ricos en clinoptilolita y heulandita, respectivamente, corrobora los resultados de la MEB y de los análisis cuantitativos por DRX.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUIRRE, J. 1999. Uso de zeolita natural en el tratamiento del licor residual carbonato amoniacal. [Instituto Superior Minero Metalúrgico]. Moa. (Tesis de Maestría) 80 p.
- LUZ, A. B. 1994. Zeolitas: Propiedades y usos industriales. Serie Tecnología Mineral Cetem, Río de Janeiro, v. 68, p. 1-37 ISSN-01037382, CETEM. Brasil.
- LUZ, A. B.; HAMELMANN, C. & OLIVEIRA, C. 2000. Processing a zeolite by cationic flotation using starch as depressant for iron oxide covered quartz. In: Flotation 2000 (Memories), Adelaide, Australia.
- GENNARO, M. 1997. Ocurrence, properties, use, lectures and poster. Euroworkshop Natural zeolites, Italy.
- GIANNETTO, G., MONTES, A. & RODRÍGUEZ, G. 2000. *Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales*. Editorial Innovación tecnológica. 2da Edición. Caracas.
- GOTTARDI, G. & GALLI, E. 1985. *Natural Zeolites*. Springer Verlag-Berlin-Heidelberg-New York- Tokyo, 409 p.
- NEMECZ, E. 1981. *Clay Minerals*. Academia Kiadó, Budapest. 547 p.
- OROZCO, G. 1996. Caracterización geólogo-mineralógica del yacimiento de tobas zeolitizadas Caimanes, Moa, Holguín. *Minería y Geología*, 13 (3): 27-35.
- OROZCO, G. & RIZO, R. 1998. Depósitos de zeolitas naturales de Cuba. *Acta Geológica Hispánica*, 33(1-4): 335-349.
- RODRÍGUEZ-IZNAGA, I., RODRÍGUEZ-FUENTES, G. & BENÍTEZ-AGUILAR, A. 2000. The Role of carbonate ions in the ion-exchange $\text{Ni}^{2+} = 2\text{NH}_4^+$ in natural clinoptilolite. *Microporous and Mesoporous Material* 41:129-136.
- RODRÍGUEZ-IZNAGA, I., GÓMEZ, A. & RODRÍGUEZ-FUENTES, G. 2002. Natural clinoptilolite as an exchanger of Ni^{+2} and NH_4^+ ions under hydrothermal conditions and high ammonia concentration. *Microporous and Mesoporous Material* 53. 71-81.
- TRIANA, C.J. 1992. *Las zeolitas, más de cien formas de utilización y aplicación*. Editorial Científico Técnica, La Habana, 52 p.