**XVIII SIMPOSIO DE SOLDADURA Y MATERIALES**

**Aprovechamiento de colas niquelíferas de la Planta “Ernesto Guevara” para la obtención de materiales cerámicos**

***Use of niqueliferos tail from the “Ernesto Che Guevara” Plant to obtain ceramic materials***

**Liena Yanes Sierra1, Evelin Rodríguez Sosa2**

1-Liena Yanes Sierra. Centro de Investigación de Soldadura. Facultad de Ingeniería Mecánica e Industrial. Universidad Central “Martha Abreu” de Las Villas, Cuba. E-mail: lyanes@uclv.cu.

2- Evelin Rodríguez Sosa. Departamento de Licenciatura Química. Facultad Química Farmacia Universidad Central “Martha Abreu” de Las Villas, Cuba. E-mail: evelynrs@uclv.edu.cu

3-Rafael Quintana Puchol. Centro de Investigación de Soldadura. Facultad de Ingeniería Mecánica e Industrial. Universidad Central “Martha Abreu” de Las Villas, Cuba.

**Resumen:**

* **Problemática:** Las colas generadas por la planta hidrometalúrgica “Comandante Ernesto Che Guevara” situada en Moa, Holguín presentan baja compatibilidad con el medio ambiente, lo que hace que sea obligatorio la búsqueda de alternativas para aprovecharlas ecológicamente, tanto de forma directa como indirecta, mitigando así su efecto dañino.
* **Objetivo(s):** Evaluar el aprovechamiento de las colas niquelíferas de la planta “Comandante Ernesto Che Guevara” para obtener materiales cerámicos.
* **Metodología:** Se realizó una caracterización de las colas niquelíferas mediante análisis granulométrico y FRX, lo cual propició conocer fundamentos esenciales a tener en consideración para la posterior confección de mezclas aluminotérmicas basadas en los principios estequiométricos y termodinámicos. Se confeccionaron pastillas prensadas que fueron sometidas a un tratamiento térmico escalonado con el objetivo de que ocurrieran reacciones de auto-propagación inducidas térmicamente, las cuales, podrán conducir a la obtención de materiales de avanzada. Se realiza una valoración 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.
* **Resultados y discusión:** La caracterización granulométrica y química, realizada a la cola permite aseverar que estas últimas constituyen una atractiva fuente de materia prima, que se puede aprovechar. Además, la determinación de los contenidos de los elementos químicos presentes en la cola, permite diseñar estequiométricamente la relación necesaria entre el aluminio, el grafito y la cola. La reacción ocurrió por reducción-difusión.
* **Conclusiones:** El estudio realizado permitió diseñar una mezcla reactiva obteniendo materiales de alto valor de uso y altas prestaciones.
* **Palabras Clave:** Colas niquelíferas; reacciones autopropagadas a alta temperatura; Cermet.

***Abstract:***

* **Problematic:** The tailings generated by the "Comandante Ernesto Che Guevara" hydrometallurgical plant located in Moa, Holguín have low compatibility with the environment, which makes it mandatory to search for alternatives to take advantage of them ecologically, both directly and indirectly, thus mitigating their harmful effect.
* **Objective:** Evaluate the use of nickel tailings from the "Comandante Ernesto Che Guevara" plant to obtain cermet-type materials.
* **Methodology:** A characterization of the tail nickeliferous was carried out by mearn of the granulometric analysis, X-Ray Fluorescence, which made to know the main reasons to take into consideration for further preparations of the aluminotermic mixtures based is the estequiometric and thermodynamic principles. Pressed tablets were made that were subjected to a heat treatment with the aim of producing SHS, which, may lead to obtaining advanced materials. A restricted evaluation is carried out based on the analytic results of the DRX of the thermally treated pellet in search of discerning the possible interactions that occurred during the SHS.
* **Results and Discussion:** The particle size and chemical characterization carried out to the tail allows. Affirm that the latter constitute an attractive source of raw material, which can be, take advantage to obtain products of appreciable demand and high use value in addition. The determination of the contents of the chemical elements present in the tail, allows the formulation of the formulation of the stechiometrically with a high degree of certainty. Aluminum thermal load, as well as the necessary relationship between aluminum, graphite and queue. The reaction occurred by reduction-diffusion.
* **Conclusions:** The results obtained through the chemical characterization of the tail, the realization of the mass balance based on the stoichiometry of the aluminothermic reactions of the reactants and the thermodynamic study carried out based on the Ellingham principles allowed the design of a reactive mixture that acts as a termite, obtaining materials with high use value and high performance.
* ***Keywords:*** *Cermet; nickeliferous tailing; selfpropagating high temperatura synthesis (SHS).*

**1. Introducción**

Al norte de la provincia de Holguín se encuentra localizada la planta hidrometalúrgica “Comandante Ernesto Che Guevara” que procesa corteza de intemperismo ferroniquelíferas para la extracción de níquel y cobalto, la misma realiza el proceso hidrometalúrgico de lixiviación carbonato-amoniacal, ya que, se adecua a un mayor contenido de magnesio (serpentina) que tiene la mena al ser procesada, el cual genera residuos sólidos lixiviados o como comúnmente se les dice: colas. (García 2012) expresa que el 55.4% de los 139 millones de toneladas de colas que se producen anualmente por la industria hidrometalúrgica del níquel y el cobalto en Cuba corresponden al proceso CARON. 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 amoniacales ([Rodríguez-Pacheco, 2002](#_ENREF_30)), lo que hace que sea obligatorio la búsqueda de alternativas para aprovechar ecológicamente estas colas, tanto de forma directa como indirecta, mitigando así su efecto dañino (Puchol et al., 2016).

La caracterización de las colas ha sido realizada por diversos autores, dentro de ellos se encuentran: ([Ponce et al., 1986](#_ENREF_26)); ([Purón and Breff, 2003](#_ENREF_28));([García et al., 2013](#_ENREF_10)) y esta nos permite aseverar que las mismas 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 (Puchol et al., 2016). Características químicas que hacen posible que estas puedan ser utilizadas como materia prima de reacciones aluminotérmicas autosostenidas para obtener simultáneamente productos metálicos y cerámicos, constituyendo este el punto investigativo del presente trabajo, que tiene como objetivo: Evaluar la posibilidad de aprovechamiento de las colas niquelíferas.

**2. Metodología**

**Caracterización de la cola**

Las colas resultantes de los procesos hidrometalúrgicos de las lateritas niquelíferas deben presentar una composición química y mineralógica constante, pero en realidad ellas presentan distintas características químicas y fásicas por zonas a lo largo, ancho y profundidad de cada presa. Esto se debe a la ocurrencia de una diferenciación topográfica y volumétrica de los diferentes procesos de meteorización y de metamorfosis, que ocurren en la superficie e interior de los depósitos de cola en el transcurso del tiempo. Estas alteraciones en las características de los depósitos de cola conllevan zonalmente a presentar diferentes características químicas y mineralógicas de las muestras de cola extraídas (Puchol et al., 2016). Por lo que en el presente trabajo se lleva a cabo inicialmente una indagación investigativa sobre las particularidades químicas y granulométrica de las colas, utilizando técnicas analíticas instrumentales tales como análisis granulométrico (juego de tamices y granulómetro LASER) y análisis químicos (FRX).

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. 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 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". 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 µm en el análisis granulométrico por tamices supera el 60 % de la masa inicial. La valoración de los estadísticos, que describen el comportamiento granulométrico, se realizaron utilizando la función phi [ɸ = -log2(di)] (Blott –Pye, 2001). El análisis granulométrico se realiza con una muestra de 100 g la cual fue previamente tratada con agua destilada porque no ocurre interacción con la muestra.

El análisis de FRX por Energía Dispersiva de la muestra de cola se realizó 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 Å] desde Ca (Z= 20) hasta U (Z=92). El ensayo de FRX fue realizado sobre una muestra de cola triturada y tamizada por una malla de N° 200 (72 µm). Los resultados de todas las muestras fueron analizadas mediante un programa propio del equipo: XRF/EDX software ZSX Primus II.

**Diseño de formulaciones**

Inicialmente 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 a partir de la composición química de la cola reportada por el análisis de FRX (Tabla 3.4), se diseña mediante los principios estequiométricos que rigen la aluminotermia y la carbotérmica, 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.

**Tabla 2.1: Reacciones aluminotérmicas y carbotérmicas**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Tipo** | **Ecuaciones** | **Referencias** |
| **Tipo I** | 3 NiO + 2 Al → Al2O3 + 3 Ni3 CoO + 2 Al → Al2O3 + 3 CoMgO + Al2O3 → MgAl2O4 | ([Remy, 1961](#_ENREF_29)) |
| **Tipo II** | 3 MnO + 2 Al → Al2O3 + 3 MnMnO + Al2O3 → MnAl2O4 | ([Remy, 1961](#_ENREF_29)) |
| **Tipo III-a** | 3 SiO2 + 4 Al → 2 Al2O3 + 3 Si3 SiO2 + 2Al → Al2O3 + 3 SiO2 SiO + Al2O3 → Al2Si2O5 | ([Remy, 1961](#_ENREF_29)) |
| **Tipo III-b** | Cr2O3 + 2 Al → Al2O3 + 2 Cr3 Cr2O3 + 2Al → Al2O3 + 6 CrOCrO + Al2O3 → CrAl2O4 | ([Remy, 1961](#_ENREF_29)) |
| **Tipo III-c** | 3 Fe3O4 + 8 Al → 4 Al2O3 + 9 Fe3 Fe3O4 + 2Al → Al2O3 + 9 FeOFeO + Al2O3 → FeAl2O4 | ([Mei et al., 1999](#_ENREF_21) ) |
| **Tipo III-d** | 3 TiO2 + 4Al → 3 Ti + 2 Al2O33 TiO2 + 2Al → 3 TiO + Al2O3TiO + Al2O3 → TiAl2O4 | ([Hendaoui et al., 2009](#_ENREF_15) ) |
| **Tipo IV** | 3Fe + C → Fe3C7Cr + 3C → Cr7C33Mn + C → Mn3CSi + C → SiC | ([Remy, 1961](#_ENREF_29)) |

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 2.1 (Tipo I, II, III), mientras que la cantidad de grafito se determina empleando las ecuaciones (Tipo IV).

Posteriormente se realiza un estudio termodinámico de las reacciones predichas (Tabla 2.1, 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, 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. ([Weast, 1980](#_ENREF_37))

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 polvo de aluminio, utilizado 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 oC, 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 material.

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. 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 al cual se ejercer con la prensa hidráulica accionada mecánicamente una presión de 10 tf/cm2 (98,1 MPa) durante 5 min.

**Síntesis mediante tratamiento térmico escalonado**

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 oC durante 1h, luego a 600 oC y esperar 1h, luego a 800 oC y esperar durante 2h, para por último aumentar la temperatura hasta 1200 oC durante 1h, 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.

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.

**3. Resultados y discusión**

**Caracterización de la cola**

Las características generales promedio del análisis granulométrico por tamización, 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 fi, correspondientes al análisis granulométrico por tamices.

El análisis de las curvas sumatorias muestran la mediana d50=79,89 µm (ɸ= -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 d50 < 79,89 µm (ϕ > -6,32) y los granos gruesos se encuentran en d50 >79,89 µm (ϕ < -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 µm (ϕ = -6,02), la cual se inserta en la denominación de fracción fina. 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-%** | **ɸ**  |  **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 presentan una regularidad y constituyen una serie que se enmarca en una secuencia descendente, cuyo factor es aproximadamente 2n (n = 9…6), lo cual indica que es posible que exista un predominio de un mineral por el campo que abarca cada 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 µm), 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 g/cm3). 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 SiO2).También se aprecia como en los granos finos debe de existir una mayor concentración de las sustancias con la mayor densidad, posiblemente maghemita γ-Fe2O3, hematita α-Fe2O3, magnetita Fe3O4.

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 se determinó la curva de frecuencia e integrales granulométricas que se muestran en la Figura 3.3.

**Figura 3.3: Curva de frecuencia y sumatoria vs fi, correspondientes al análisis granulométrico por Laser.**

El análisis de la curva de frecuencia, obtenida por el granulómetro Laser, presenta la mediana d50 =32,44 µm (ø= -5,02) como punto de equilibrio másico entre la fracción gruesa y fina, indicando que los granos finos se encuentran en la región de d50 < 32,44 µm (ø > -5,02) y los granos gruesos se encuentran en la región de d50 > 32,44 µm (ø < -5,02). Se observa una diferencia en el valor de ésta con respecto a la mediana obtenida mediante el análisis granulométrico por tamices (d50=79,89 µm), 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, incrementó el número de fracciones granulométricas más pequeñas y desplazó el equilibrio de la curva hacia la zona de los granos más pequeños. La percepción visual del desarrollo de la curva de frecuencia, arroja que ésta presenta de igual forma un carácter polimodal Tabla 3.3, pero la manifestación de las modas se encuentra con un cierto grado de enmascaramiento (solape). 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).

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

|  |
| --- |
| **Máximos de la curva de frecuencia (modas: Mo)** |
| **Modas** | **m-%** | **ø**  | **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 |

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 valoración y descripción de la distribución granulométrica por tamización y Laser se utilizó dos descriptores estadísticos: la moda y la mediana. Existe una aceptable correspondencia entre los valores de la media y los de la mediana (d50 =32,44 µm) debido a que los primeros constituyen valores geométricos respecto a la masa de la población granulométrica. El estadístico, grado de dispersión es σ1 = 2,28, por lo que el criterio cualitativo indica que la población granulométrica se encuentra muy mal dispersa, lo que confirma la posible existencia de la formación de granos aglomerados. El índice de asimetría es Sk1= 0,45, lo que indica que la gráfica es muy asimétrica hacia los granos finos, 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) es KG = 1,15 lo que indica que la curva de frecuencia es leptocúrtica, es decir, esta poco dispersa (bien seleccionada). El tamaño promedio de grano para toda la población granulométrica de la cola es de 92,31 µm, mientras que la densidad de la misma es de 4,042 g/cm3.

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. Lo cual permite establecer una estrategia para el diseño de formulaciones.

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

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Compuestos | SiO2 | MgO | CaO | P2O5 | Al2O3 | Fe2O3 | Na2O |
| **%** | 13,26 | 7,08 | 0,13 | 0,01 | 3,40 | 68,94 | 0,04 |
|  |
| Compuestos | TiO2 | MnO | NiO | CoO | Cr2O3 | ƩMexOy |
| **%** | 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.

**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 2.1) se diseñó una mezcla de los reactantes como se muestra a continuación:

**Tabla 3.5: Cálculos estequiométricos para la mezcla que contiene grafito**

|  |  |
| --- | --- |
| **Reactantes** | **Productos** |
| **Cola** | **Grafito** | **Aluminio** | **Metales** | **Al2O3** |  |
| **Óxidos** | **m(g)** | **m(g)** | **m(g)** | **Metal** | **m(g)** | **m(g)** | **Otros** | **m(g)** |
| Fe3O4 | 68,652 | 5,881 | 20,509 | Fe | 47,193 | 34,241 | FeAl2O4 | 7,727 |
| NiO | 0,377 |  | 0,091 | Ni | 0,296 | 0,171 | CrAl2O4 | 2,876 |
| CoO | 0,103 |  | 0,025 | Co | 0,081 | 0,047 | MnAl2O4 | 0,269 |
| Cr2O3 | 5,147 |  | 1,521 | Cr | 2,641 | 1,150 | Al2Si2O5 | 4,322 |
| MnO | 1,102 |  | 0,251 | Mn | 0,768 | 0,317 | MgAl2O4 | 25,742 |
| SiO2 | 13,661 |  | 7,356 | Si | 5,106 | 11,589 | TiAl2O4 | 0,080 |
| Al2O3 | 3,507 |  |  | Ti | 0,069 | 0,066 | Fe3C | 50,573 |
| MgO | 7,296 |  |  |  |  |  | Mn3C | 0,824 |
| TiO2 | 0,155 |  | 0,061 |  |  |  | Cr7C3 | 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.

#### Figura 3.4: El comportamiento de ΔG (cal/mol) vs T(K) para las ecuaciones tipo I, II y III, planteadas en la Tabla 2.4.

El estudio termodinámico se muestra en la Figura 3.4, este indica que las reacciones predichas en la Tabla 2.4 tipo I, II y III pueden ocurrir de manera espontánea, exceptuando las siguientes reacciones 3 Cr2O3 + 2Al → Al2O3 + 6 CrO, 3 SiO2 + 2Al → Al2O3 + 3 SiO, 3 TiO2 + 2Al → 3 TiO + Al2O3, MgO + Al2O3 → MgAl2O4 que no ocurren de manera espontánea. Es importante destacar que la reacción con mayor carácter espontáneo (ΔG más negativo) es: 3 Fe3O4 + 8 Al → 4 Al2O3 + 9 Fe, la cual contiene la magnetita que es el reaccionante que se encuentra en proporción mayoritaria en la cola.

Durante el proceso de sinterización escalonado 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 cola 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.

**Caracterización de las pastillas tratadas térmicamente**

En la Figura 3.5 se expone el patrón de difracción de las pastillas tratadas, en el cual se detectó la presencia de las fases minerales siguientes: corindón (Al2O3), hercyneta (FeAl2O4), espinela [Mg(Al,Fe)2O4], óxido de silicio (SiO2), aluminoferrita (Al3Fe5O12). La aluminoferrita constituye la fase mineral principal.

La identificación de las fases mencionadas anteriormente permite corroborar lo acertado de las reacciones predichas (ver Tabla 2.1) y del tratamiento térmico utilizado, que se muestra con la formación de las fases FeAl2O4 y Al2O3, pero la existencia de las fases Mg(Al,Fe)2O4 y Al3Fe5O12 indican que el mecanismo por el cual ocurren las reacciones es aún más complejo de lo planteado en el presente trabajo. La no existencia de carburos en las muestras revela que el grafito no reaccionó como se había predicho, lo cual va en contra del aporte de dureza al material.

#### Figura 3.5: Patrón de difracción de rayos-X de las pastillas tratadas térmicamente.

**4. Conclusiones**

* 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.
* 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.
* La caracterización fásica 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.

**5. Referencias bibliográficas**

1. 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
2. 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.
3. GARCÍA, C. 2012. Impacto y riesgo ambiental de los residuos mineros-metalúrgicos de la sierra de Cartagena-La Unión (Murcia-España). Tesis Doctoral, Universidad politécnica de Cartagena.
4. HENDAOUI, 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.
5. MEI, J., HALLDEAM, R. D. & XIAO, P. 1999. Mechanisms of the aluminium-iron oxide thermite reaction. *Scripta Materialia,* 41**,** 541-548.
6. OLMOS, P. A. 2012. *Nuevos materiales tipo cermet de matriz Fe: Estudio de la composición, microestructura y propiedades.* Doctoral, Universidad Carlos III de Madrid.
7. PURÓN, A. & BREFF, A. 2003. Composición mineralógica de las colas del proceso Caron en Moa, Holguin, Cuba. *Minería y Geología***,** 21-28.
8. QUINTANA PUCHOL, R., RODRÍGUEZ SOSA, E., PERDOMO GONZÁLEZ, L., PAUMIER CASTAÑEDA, Y. & YANES SIERRA, L. 2016. Concepción novedosa de la reutilización de los residuos sólidos de la industria hidrometalúrgica niquelífera cubana. Revista Centro Azúcar
9. REMY, H. 1961. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Akademische Verhagsgesellschaft.
10. 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.
11. SANDHAGE, K. H. & CLAUSSEN, N. 2003. Reaction casting of ceramic/metal and ceramic/intermetallic composite.**,** 421-434.
12. WEAST, R. C. 1980. *Hanbook of Chemistry and Physics.* CRC PRESS, Boca Ratón, Florida.