

Activación mecanoquímica de
 α -espodumeno con NaF

Mechanical activation of
 α -espodumene with NaF

Rosales G. D.^{1/2}

Resentera A. C.¹

Wuilloud R. G.²

Rodriguez M. H.¹

Esquivel M. R.^{3/4}

¹Laboratorio de Metalurgia Extractiva y Síntesis de Materiales (MESiMat), Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (FCEN) UNCUYO, Padre Contreras 1300, CP 5500 Mendoza, Argentina.

²Laboratorio de Química Analítica para Investigación y Desarrollo (QUIANID), Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (FCEN) UNCUYO, Padre Contreras 1300, CP 5500 Mendoza, Argentina.

³Centro Atómico Bariloche, (CNEA - CONICET), Avenida Bustillo km 9.5, C.P.8400, Bariloche, Argentina.

⁴UNCo Bariloche, Quintral 1250, CP 8400, Bariloche, Argentina
Correo electrónico: gd_rosales@hotmail.com



RESUMEN

El presente trabajo plantea el estudio del efecto de la molienda de alta energía de la mezcla α -espodumeno/NaF. Las variables operativas estudiadas fueron, relación de carga: masa de bolas/masa de muestra (R) y tiempo de procesamiento por molienda. Los reactivos y productos fueron caracterizados mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y espectroscopía dispersiva en energías.

Los resultados obtenidos muestran que al aumentar la relación R y el tiempo de molienda se produce un cambio en los parámetros microestructurales, deformación de parámetros de celda y tamaño de cristalita, de la mezcla reactiva; los cuales fueron cuantificados en la mezcla reactiva y en los productos de molienda.

Palabras Clave: espodumeno, litio, molienda de alta energía, procesamiento de minerales.

ABSTRACT

In this work, the effect of the high energy mechanical alloying on the α -spodumen/NaF mixture is studied. The studied operating parameters were the balls to sample mass ratio and the processing time. Both the reactants and products were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy. The obtained results showed that microstructure parameters, crystallite size and strain, increased as both R and milling time increased. These parameters were quantified in the reactants and milling products.

Keywords: spodumene, lithium, high-energy milling, mineral processing.

INTRODUCCIÓN

Mundialmente, el litio es considerado un metal estratégico debido a sus amplias aplicaciones, tales como dispositivos de conservación y almacenamiento de energía, vidrios y cerámicas, grasas lubricantes, fármacos psiquiátricos, aleaciones especiales y componentes ópticos para equipos de análisis [1-3].

Dentro de la gran variedad de minerales conocidos de litio, el de mayor importancia económica debido a su contenido del elemento (4 - 8,03% Li_2O), es el α -espodumeno. En general, los procesos extractivos que emplean este mineral implican la calcinación a 1.050°C para transformarlo en su fase β , mucho más reactiva, seguido por una digestión ácida o alcalina [1,3-9]. Este tipo de procesamientos conllevan un gran número de etapas para la producción de compuestos, un importante gasto energético y un fuerte impacto ambiental.

Actualmente, la activación mecánica es utilizada en metalurgia extractiva para el procesamiento de minerales, mejorando los rendimientos en los procesos de calcinación, lixiviación [1,10,11]. Los procesos de molienda pueden aportar energía mecánica a sistemas reaccionantes, aumentando su superficie y generando deformaciones y defectos en la red cristalina de los sólidos. En consecuencia, se generan regiones de alta reactividad que facilitan el desarrollo de los procesos químicos en fase sólida [12]. Si bien existen numerosas publicaciones sobre activación por molienda reactiva de minerales, ésta siempre es utilizada como un paso previo a los métodos extractivos habituales, en vez de constituirse como un proceso extractivo por sí mismo. Kotsupalo y colaboradores estudiaron la activación mecánica del mineral α -espodumeno en un molino de bolas de tipo planetario, reduciendo la temperatura de cambio de fase en 200°C debido a la ruptura de los enlaces Li-O y Al-O y produciendo la amorfización del mineral del mismo a los 30 min de molienda [11].

El presente trabajo plantea el estudio del efecto de molienda en molino de alta energía de la mezcla α -espodumeno/NaF, mediante el análisis de los parámetros microestructurales (deformación de parámetros de celda y tamaño de cristalita) de los componentes de la misma. Las variables operativas estudiadas fueron, la relación de carga: masa de bolas/masa de muestra (R) y el tiempo de molienda. Los reactivos y productos fueron caracterizados por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y análisis dispersivo en energías.

EXPERIMENTAL

Materiales

El mineral empleado fue α -espodumeno, proveniente de la mina “Las Cuevas” situada en el Departamento San Martín de la Provincia de San Luis, Argentina. En la Tabla 1 se presenta la composición química

mica del espodumeno utilizado (error analítico 5%).

Tabla 1. Composición de la muestra mineral utilizada

Li ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO	Otros
3,01	18,6	68,3	4,21	0,52	0,29	1,14	2,16	0,65	1,12

Las mezclas (α -espodumeno/NaF) se realizaron utilizando el mineral descrito y NaF (Alkeminit, 99,1%).

Caracterización

Los reactivos y productos sólidos fueron caracterizados por difracción de rayos X mediante un equipo PANalytical Empyrean con fuente de Cu K _{α} operado a 40 kV y 30 mA. Además, se realizó el análisis morfológico y composicional de las muestras empleando un microscopio FEI Inspect s50 equipado con detector Octane Pro (EDAX). El tamaño de cristalita y la deformación del parámetro de celda para cada muestra fue calculado utilizando el software X`pert High Score 2.1b (2.1.2) utilizando una muestra de referencia de Al₂O₃ (NYST).

Equipo experimental y procedimiento

Para los ensayos experimentales se prepararon mezclas de α -espodumeno:NaF con relación molar Li:Na 1:2, respectivamente, en un mortero de cerámica durante 5 minutos. Posteriormente, cada mezcla fue colocada en un molino planetario (Retsch 100) con cámara y bolas de acero inoxidable, en atmosfera de aire. Se estudiaron varios tiempos de molienda que van desde 15 a 600 minutos a una velocidad de rotación constante de 500 rpm.

El parámetro R para cada ensayo fue calculado de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$R = m_b/m_M \quad (1)$$

donde: m_b , es la masa de las bolas utilizadas y m_M es la masa de mezcla utilizada.

Durante diferentes lapsos de tiempo se tomaron alícuotas de 0,05 g de mezcla para su análisis por DRX y SEM.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización Mineralógica

En la Figura 1a y b se presentan el difractograma de la mezcla (α -espodumeno/NaF) sin activación mecánica y una micrografía del mineral sin activación, respectivamente.

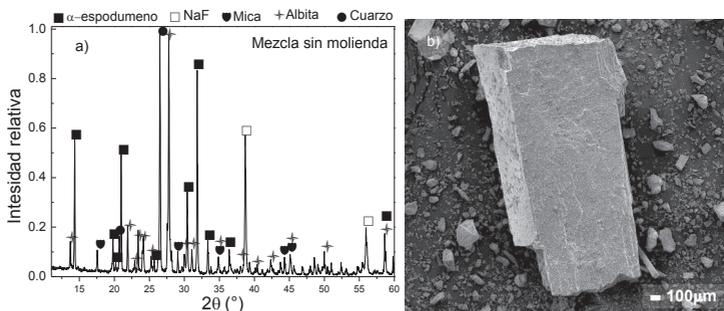


Figura 1. a) Difractograma del mineral α -espodumeno. b) Micrografía de una partícula de α -espodumeno.

En el difractograma presentado en la Figura 1a se observa la presencia del mineral espodumeno en su fase alfa (PDF 010711563), mica (PDF 010701869), albita (PDF 010761819), cuarzo (PDF 010782315) y NaF (PDF 010731922). Las líneas de difracción ofrecen perfiles bien definidos con una relación elevada de intensidad sobre fondo con picos esbeltos indicando la presencia de fases cristalinas. Las formas de los picos, por ejemplo en 2θ - 26° , con perfil esbelto y fondo relativo más ancho sugieren la presencia de una distribución de tamaños de cristalita para una misma fase (cuarzo).

En la micrografía del mineral presentada en la Figura 1.b, la partícula de espodumeno concuerda con el hábito y forma del sistema cristalino de la fase estudiada ($C2/c$) con crecimiento desarrollado mayoritariamente en el eje c .

Estudio de la microestructura

En la Figura 2, se presentan los difractogramas de una muestra molida durante diferentes tiempos (15 a 600 min), con un R igual a 9,53.

Los difractogramas presentados en la Figura 2 muestran que con el

aumento del tiempo de molienda se produce una marcada disminución de la relación intensidad/fondo para los picos de las fases presentes. Adicionalmente, se produce un ensanchamiento de los picos lo que sugiere la disminución en el tamaño de cristalita. A tiempos superiores a 300 min la fase mica no puede ser detectada por la técnica de DRX.

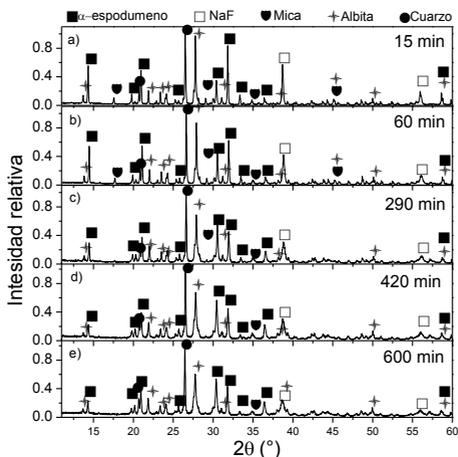


Figura 2. Difractogramas comparativos del efecto del tiempo de molienda sobre una mezcla α -espodumeno/NaF ($R=9,53$). a) 15 min, b) 60 min, c) 290 min, d) 420 min y e) 600 min.

A partir de estos difractogramas, se cuantificó el efecto de la molienda sobre el sistema mediante el cálculo del tamaño de cristalita (D) y la deformación del parámetro de celda (s) utilizando las ecuaciones descritas en (2) y (3). Los cálculos fueron realizados para los índices de difracción representativos -221 y 310 de la fase α -espodumeno presente en la Figura 2.

$$D = \frac{K\lambda}{B \cos \theta} \quad (2)$$

$$s = \frac{B}{4 \tan \theta} \quad (3)$$

En estas ecuaciones, B es el ancho estructural que resulta de la diferencia entre la muestra analizada y una referencia. K es un factor de forma asociado a la cristalita estudiada, λ es la longitud de onda

utilizada y θ refiere al ángulo donde se produce la difracción.

La variación de D y s en función del tiempo de molienda se presentan en la Figura 3. Puede notarse que la fase presenta una distribución notable de tamaños de cristalita al observar las diferencias en los valores de -221 y 310 en el menor tiempo de molienda.

En esta Figura, se puede apreciar que D disminuyó notablemente con el tiempo de molienda mientras que s fue aumentando de manera lineal con el tiempo. Por encima de los 420 min no se observa una disminución considerable en el tamaño de cristalita. Asimismo, el efecto de procesamiento fue diferente para ambas familias de planos, ya que se observó una fuerte disminución relativa de D para 310 en relación a -221, llegando ambas familias de planos a valores finales similares. En las Figuras 3 y 4 las líneas que recorren los puntos son una ayuda para del lector.

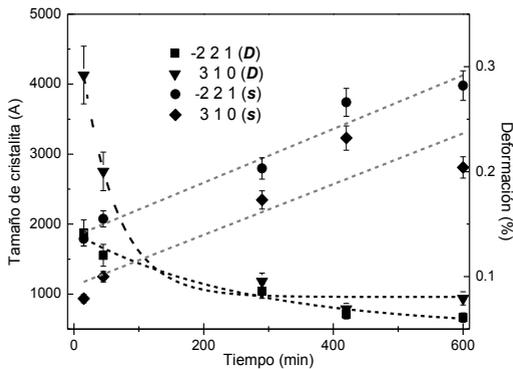


Figura 3. Efecto del tiempo de molienda sobre D y s .

El efecto que ejerce el factor R sobre D y s de la fase α -espodumeno, fue estudiado mediante ensayos de molienda a 420 min con valores de R entre 4,72 y 63,7. En la Figura 4, se presentan los resultados obtenidos.

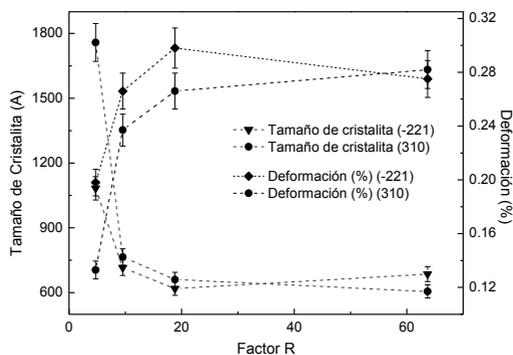


Figura 4. Efecto de R sobre D y s para la fase α -espodumeno.

La Figura 4 muestra que con el aumento de R de 4,53 a 18,8 se produce un aumento exponencial de la deformación y una marcada disminución en el tamaño de cristalita, esto es esperable ya que al aumentar la energía de molienda se debería producir una mayor fragmentación de las partículas, disminuyendo consecuentemente el tamaño de los cristales que forman aquellas. A valores superiores a R 18,8 no se detecta una disminución mayor en el tamaño de cristalita ni un aumento en la deformación del parámetro de red. Este efecto observado es similar para los dos índices de difracción seleccionados (-221 y 310), lo que indicaría que el efecto de molienda es isotrópico. De esta manera, se considera 18.8 como una relación óptima para este sistema.

CONCLUSIONES

La molienda de alta energía de la mezcla α -espodumeno/NaF produce una notable disminución del tamaño de cristalita y un aumento en la deformación del parámetro de celda, para la fase α -espodumeno. Al aumentar el tiempo de molienda y el parámetro R este efecto es más marcado. Por encima de los 420 min de molienda y una relación R 18,88 no se aprecian cambios marcados en D y s . Mediante difracción de rayos X se puede determinar de una manera ágil y sencilla el efecto que ejerce la molienda de alta energía sobre muestras minerales, con diferentes fases presentes en la misma

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la SeCTyP-UNCuyo y a la UNCo PI B202-2017 por el aporte financiero a este trabajo de investigación.

REFERENCIAS

1. F. Habashi. "Handbook of extractive metallurgy", Vol. IV. Wiley-VCH, República Federal de Alemania, 1997.
2. B.W. Jaskula. "Lithium [Advance Release] USGS". Minerals Yearbook. <<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/lithium/myb1-2013-lithi.pdf>>. 2013.
3. P. K. Choubey, K. M. Kim, R. R. Srivastava, J. Lee, J. Lee. "Advance review on the exploitation of the prominent energy-storage element: Lithium. Part I: From mineral and brine resources". Minerals Engineering 89, 119–137. 2016.
4. D. E. Garret. "Handbook of lithium and natural calcium chloride", Vol. I. Elsevier Ltd., Gran Bretaña, 2004.
5. Y. Chen, Q. Tian, B. Chen, X. Shi, T. Liao. "Preparation of lithium carbonate from spodumene by a sodium carbonate autoclave process". Hydrometallurgy 109, 43-46, 2011.
6. Q. Yan, X. Li, Z. Yin, Z. Wang, H. Guo, W. Peng, Q. Hu. "A novel process for extracting lithium from lepidolite". Hydrometallurgy 121-124, 54-59, 2012.
7. V. T. Luong, D. J. Kang, J. W. An, M. J. Kim, T. Tran. "Iron sulphate roasting for extraction of lithium from lepidolite". Hydrometallurgy, 141, 8-16, 2014.
8. G. D. Rosales, M. C. Ruiz, M. H. Rodriguez. "Alkaline metal fluorides synthesis as subproduct of β -spodumene leaching". Hydrometallurgy 139, 73-78, 2013.
9. G. D. Rosales, M. C. Ruiz, M. H. Rodriguez. "Novel process for the extraction of lithium from β -spodumene by leaching with HF". Hydrometallurgy 147-148, 1-6, 2014.
10. A. da Luz, J. Alves Sampaio, S. França. "Tratamento de Minérios". 5ª Edição. 2010.
11. N. P. Kotsupalo, L. T. Menzheres, A. D. Ryatseb, V. V. Boldyrev. "Mechanical activation of α -spodumene for further processing into lithium compounds". Theoretical Foundations of Chemical Engineering 44, 503-507, 2010.
12. T. TSuzuky, G. P. Mc Cormik. "Mechanochemical synthesis of nanopaticules". Journal of Material Science, 39, 5343-5346, 2004.