



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Caracterización, identificación y contribución de mejora de la metodología de beneficio de un mineral de casiterita Colombiano

Ronald Orlando Cristancho Amaya

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Química
Bogotá, Colombia

2013

Caracterización, identificación y contribución de mejora de la metodología de beneficio de un mineral de casiterita Colombiano

Ronald Orlando Cristancho Amaya

Tesis de investigación presentada como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ciencias Química

Directora:

Doctora Carmen María Romero Isaza

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Química
Bogotá, Colombia

2013

Resumen

Es evidente que el desarrollo tecnológico de la humanidad ha estado acompañado de un incremento en la demanda de metales como oro, tantalio, niobio, plata, estaño, platino y uranio, entre otros; debido a sus importantes aplicaciones en la actualidad existe una denominación específica para dichos metales y es la de estratégicos. Esto pues son muy utilizados en la fabricación de componentes electrónicos y aleaciones súper resistentes, en aparatos de telefonía móvil, informática, consolas de video, iPods, microprocesadores, satélites, GPS, armamento, prótesis, implantes médicos, sistemas de alerta y de monitoreo climático entre muchas otras aplicaciones. Debido principalmente a sus particulares y muy deseadas propiedades intrínsecas como su alta resistencia mecánica, química y térmica.

En Colombia, existen minerales con algún contenido de elementos (o compuestos) como tantalio y niobio, erróneamente definidos como “coltán”. Sobre ellos, la información sobre su naturaleza y propiedades químicas, así como sus características mineralógicas es muy escasa. El objeto de este estudio es brindar un aporte para cambiar esta situación y proveer información más objetiva sobre el tema. En el trabajo se presentan los resultados sobre la caracterización e identificación de un mineral de casiterita hospedera de casi 8.4% en peso de óxidos de tantalio y niobio, actualmente extraída del cerro hormiga, Departamento del Vichada.

La caracterización del mineral se llevó a cabo por medio de técnicas de análisis granulométrico, petrográfico, Fluorescencia de rayos X (FRX), Difracción de rayos X (DRX), Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Microscopia Electrónica de Barrido con sistema de microanálisis (MEB-EDAX). Luego, a partir de la información obtenida, con base en el método factorial 2^3 , se presentan las bases de una contribución de mejoramiento a la metodología de beneficio existente utilizando un proceso de activación mecánico. Los resultados muestran que este proceso genera ventajas por la eliminación de etapas intermedias del procesamiento actual como es la etapa de fundición y facilitando algunas otras, como es el caso de la extracción.

Palabras clave: casiterita, tantalio, niobio, FRX, DRX, MEB-EDAX, activación mecánica.

Abstract

It is evident that the technological development has been accompanied by an increase in the demand of metals such as gold, tantalum, niobium, silver, tin, platinum and uranium; due to their important application, actually these metals are designated as strategic. They are used in the manufacture of electronic components and super-resistant alloys, in mobile devices, computers, computer, video consoles, iPods, microprocessors, satellites, GPS, weapons, prosthetics, medical implants, warning systems and climate monitoring and many other applications. This is mainly due to their unique and very desirable intrinsic properties such as high mechanical, chemical and thermal resistance.

In Colombia, minerals exist with some content of elements or compounds such as tantalum and niobium, erroneously defined as 'coltán'. The information concerning its nature and chemical properties and mineralogical characteristics is scarce. The aim of this study is to provide a contribution to change this situation and provide objective information on the subject, the paper presents the results on the characterization and identification of a host cassiterite ore nearly 8.4 wt.% tantalum and niobium oxides, currently extracted from Homiga hill, Vichada Department..

Mineral characterization was performed by sieve analysis techniques, petrographic analysis, X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and scanning electron microscopy with microanalysis system (SEM-EDAX). Then with the information obtained and based on a 2^3 factorial method, the fundamentals of a contribution to the improvement of the existing benefit methodology using mechanical activation process are presented. The results show that this process generates advantages by eliminating intermediate steps such as the actual pyrometallurgy process and making others more feasible, such as extraction.

Keywords: cassiterite, tantalium, niobium, XRF, XRD, SEM-EDAX, Mechanical activation.

Contenido

| | Pág. |
|---|-----------|
| Introducción | 1 |
| 1. Estado del tema..... | 3 |
| 1.1 Estaño | 4 |
| 1.1.1 Descripción | 4 |
| 1.1.2 Extracción materia prima..... | 4 |
| 1.1.3 Aplicaciones del estaño..... | 6 |
| 1.2 Tantalio | 7 |
| 1.2.1 Descripción | 7 |
| 1.2.2 Extracción materia prima..... | 7 |
| 1.2.3 Aplicaciones del tantalio | 9 |
| 1.3 Niobio | 11 |
| 1.3.1 Descripción | 11 |
| 1.3.2 Extracción materia prima..... | 11 |
| 1.3.3 Aplicaciones del niobio..... | 12 |
| 1.4 Coltán | 13 |
| 1.4.1 Descripción, aplicaciones y extracción de materia prima..... | 13 |
| 1.4.2 El coltán en Colombia | 15 |
| 1.5 Procesamiento general de minerales con contenidos de Ta, Nb y Sn | 16 |
| 1.5.1 Extracción y refinería..... | 16 |
| 1.5.2 Recientes modificaciones al proceso general..... | 19 |
| 1.5.2.1 Variación de la etapa Pirometalúrgica | 19 |
| 1.5.2.2 Variación de la etapa Hidrometalúrgica | 20 |
| 1.5.3 Tratamiento productos finales: manufactura metalmecánica | 24 |
| 1.5.4 Alternativa al procesamiento general: activación mecánica..... | 25 |
| 1.5.5 Alternativa al procesamiento general: reducción en fase gaseosa | 28 |
| 2. Caracterización e identificación del mineral | 30 |
| 2.1 Materiales y métodos..... | 30 |
| 2.1.1 Espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX) | 30 |
| 2.1.2 Petrografía | 31 |
| 2.1.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM) | 31 |
| 2.1.4 Difracción de rayos X (DRX)..... | 32 |
| 2.1.5 Análisis granulométrico..... | 33 |
| 2.2 Resultados de la caracterización química y mineralógica | 34 |
| 2.2.1 Litología del mineral | 34 |
| 2.2.2 Distribución por tamaños | 35 |
| 2.2.3 Análisis microscópicos elementales | 36 |
| 2.2.4 Análisis micropuntual y de inclusiones microscópicas | 39 |

| | |
|--|-------------------------------------|
| 3. Contribución al mejoramiento de la metodología de beneficio | Error! Marcador no definido. |
| 3.1 Reduccion de tamaño y clasificacion del mienral | 44 |
| 3.2 Proceso de activación mecánica | 46 |
| 3.3 Lixiviación en medio ácido | 49 |
| 3.4 Resultados y discusión de la metodología desarrollada | 51 |
| 3.4.1. Reduccion de tamaño y clasificación del mineral | 51 |
| 3.4.2. Proceso de activación mecánica..... | 51 |
| 3.5 Lixivación en medio ácido | 56 |
| | |
| 4. Conclusiones y recomendación | 62 |
| | |
| A. Anexo : Nombrar el anexo A de acuerdo con su contenido | 67 |
| A.1 Norma ASTM D422-63 | |
| A.2 Norma ASTM E11-04 | |
| A.3 Análisis de Fluorescencia de rayos X: XRF-2504. | |
| A.4 Análisis de Fluorescencia de rayos X: XRF-2907 y 2908. | |
| A.5 Análisis de Fluorescencia de rayos X: XRF-3182 a 3191. | |
| A.6 Muestra de cálculo de análisis análogo al elemental | |
| A.7 Análisis de Difracción de rayos X | |
| A.8 Microanálisis EDAX | |
| A.9 Análisis de Difracción de rayos X | |
| A.10 Análisis de Fluorescencia de rayos X | |
| A.11 Muestra de cálculo análisis de datos de DRX | |
| A.12 Muestra de cálculo análisis de datos de FRX | |
| | |
| Bibliografía | 68 |

Lista de tablas

| | Pág. |
|---|-------------|
| Tabla 1. Fuentes y cantidad de producción del Sn..... | 5 |
| Tabla 2. Proyección de fuentes de tantalio en el mundo..... | 8 |
| Tabla 3. Porcentaje de obtención del tantalio según proceso de extracción..... | 9 |
| Tabla 4. Productos, aplicaciones, atributos y beneficios técnicos del tantalio..... | 9 |
| Tabla 5. Productos, aplicaciones, atributos y beneficios técnicos del niobio..... | 12 |
| Tabla 6. Variación etapa Pirometalúrgica del procesamiento general..... | 19 |
| Tabla 7. Variación primer parte etapa Hidrometalúrgica del procesamiento general..... | 20 |
| Tabla 8. Variación segunda parte etapa Hidrometalúrgica del procesamiento general..... | 22 |
| Tabla 9. Ejemplos del proceso de activación mecánica..... | 26 |
| Tabla 10. Ejemplos del proceso de reducción mecano-química..... | 27 |
| Tabla 11. Ejemplos del proceso de reducción gaseosa..... | 28 |
| Tabla 12. Datos análisis granulométrico..... | 35 |
| Tabla 13. Datos análisis de XRF..... | 37 |
| Tabla 14. Análisis de contenidos de minerales que contienen Ta y Nb..... | 43 |
| Tabla 15. Factores y dominio experimental..... | 46 |
| Tabla 16. Matriz de experimentos..... | 46 |
| Tabla 17. Orden de cálculo de los efectos..... | 47 |
| Tabla 18. Condiciones de desarrollo de la molienda intensiva..... | 47 |
| Tabla 19. Reglas de Hume-Rothery para predecir aleaciones..... | 48 |
| Tabla 20. Análisis de las reglas de Hume-Rhotery..... | 48 |
| Tabla 21. Esquema de experimentación propuesto para la lixiviación acida..... | 49 |
| Tabla 22. Respuesta al desarrollo del método factorial..... | 52 |
| Tabla 23. Cálculo de los efectos para cada plano cristalino evaluado..... | 52 |
| Tabla 24. Mejores condiciones de afectación de los planos evaluados..... | 56 |
| Tabla 25. Datos análisis de XRF digestión base..... | 57 |

Lista de figuras

| | Pág. |
|--|-------------|
| Figura 1. Estudio del gobierno de malasia sobre las aplicaciones del estaño..... | 6 |
| Figura 2. Esquema general de tratamiento de minerales contenedores de Ta y Nb..... | 17 |
| Figura 3. Granos del material disponible para análisis..... | 35 |
| Figura 4. Porcentaje de distribución por tamaño de la muestra..... | 36 |
| Figura 5. Difractograma de la muestra C1 con análisis de perfil..... | 38 |
| Figura 6. Difractograma de la muestra C2 con análisis de perfil..... | 38 |
| Figura 7. Microfotografías SEM (S-4100-HITACHI) de muestras mezcladas (a) y C1 (b)..... | 39 |
| Figura 8. Microfotografías SEM a 80x, 100x, 1000x y 5000x aumentos..... | 40 |
| Figura 9. Ejemplo de resultados microanálisis EDAX a muestra C1..... | 41 |
| Figura 10. Microfotografía SEM y análisis EDAX de la muestra C1 a 10.000x aumentos..... | 41 |
| Figura 11. Microfotografía SEM y análisis puntual EDAX de incrustación de C2..... | 42 |
| Figura 12. Matriz de los efectos método factorial 2^3 | 48 |
| Figura 13. Porcentaje de cambio de los experimentos del diseño factorial completo 2^3 | 54 |
| Figura 14. Incremento de la fracción másica diluida de los elementos..... | 57 |
| Figura 15. Efecto de Temp. en la dilución de Sn, Ti y W de la casiterita a 7.2M HCl..... | 58 |
| Figura 16. Efecto de HCl en la dilución de Sn, Ti y W de la casiterita a 70°C..... | 59 |
| Figura 17. Efecto de Temp. en la dilución de Ta, Nb, Fe y Mn de la Tan-Col a 7.2M HCl..... | 60 |
| Figura 18. Efecto del HCl en la dilución de Ta, Nb, Fe y Mn de la Tan-Col a 70°C..... | 60 |

Introducción

Elementos químicos como Nb, Ta, W, Sn, Zr, Hf, Ga, Ge, Re, y los elementos de las tierras raras (REE) o sus compuestos, juegan un papel indispensable en las sociedades modernas; propiedades como su alta resistencia mecánica, química y térmica, hoy en día son la base de su creciente aplicación en la construcción de componentes electrónicos como los semiconductores y microprocesadores, en procesos catalíticos, de metalurgia, cerámicas y vidrios especiales y en la nanotecnología. Estas excepcionales propiedades eran desconocidas o no se podían manejar hace algunos años, sin embargo, desde hace dos décadas las investigaciones tanto especiales como interdisciplinarias sobre este grupo de elementos han permitido llegar al punto de poder manipularlos y ponerlos a disposición de la humanidad. El incremento en la demanda combinada, con el hecho de que estos elementos se concentran solamente en pocos ambientes geológicos de manera explotable, ha llevado a que los países industrializados consideren sus menas como “minerales estratégicos”, y que además su precio tienda a aumentar en los últimos años.

En Colombia, se sabe de la existencia y comercialización (legal e ilegal), de un grupo de minerales con contenido de elementos de tantalio y niobio bajo el nombre “*coltán*”, los cuales son posibles de encontrar en los departamentos orientales de Vichada, Guainía, Vaupés y Guaviare. Este grupo de minerales han sido objeto de mucha especulación generado un “*boom minero*” en estas zonas selváticas de alta diversidad biológica y que son social y ambientalmente sensibles, debido a la implementación de políticas de

desarrollo económico en los últimos 12 años, que enfocan la explotación de los recursos naturales como medio para generar riqueza y que considera la minería como eje fundamental para lograr este objetivo. Sin embargo, un entorno problemático se ha originado al respecto, principalmente debido al poco control gubernamental, al establecimiento de normas carentes de conocimiento científico-técnico y a que no se sabe casi nada acerca de la extensión, volumen y mineralogía reales de este tipo de minerales, propiciando un desarrollo inadecuado de la minería en el país, convirtiéndola en una actividad insegura, no competitiva y ambientalmente destructiva.

Queriendo brindar un aporte para cambiar esta situación y proveer información más objetiva sobre el tema, este trabajo presenta en primer lugar, los resultados sobre la caracterización e identificación, de una mineralización secundaria (concentraciones aluviales de casiterita) hospedada de elementos de tantalio y niobio, actualmente extraída del cauce del Rio Inírida, en cercanías del municipio de Matraca, Departamento del Guainía; por medio de técnicas de análisis granulométrico y petrográfico, y técnicas de análisis instrumental como Fluorescencia de rayos X (XRF), Difracción de rayos X (XRD), Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Microscopia Electrónica de Barrido con sistema de microanálisis (SEM-EDAX).

Posteriormente, a partir de la información obtenida en la primera parte de esta investigación, se presentan los resultados de una contribución de mejoramiento en el beneficio de este mineral, alternativa al procesamiento general existente para este tipo de minerales. Para ello se propone la utilización de un proceso de activación mecánico, el cual simplifica el procedimiento, evitando etapas actuales de tratamiento como la fundición y facilitando otras etapas como la extracción en medio ácido. De esta manera se reducen los costos de operación y se incrementa el valor agregado del material, ya que se puede generar un ahorro de casi el 99% de la energía requerida por hora en una parte del procesamiento general, ya que se evitaría la etapa Pirometalúrgica, así como también, se favorecerían técnica y económicamente posteriores etapas de extracción, debido al uso de un agente de lixiviación económico (HCl) que no necesita equipamiento tan exigente como cuando se trabaja con la mezcla ácida HF-H₂SO₄. Se espera de esta forma contribuir al ideal de minería ambiental y socialmente sostenible.

1. Estado del tema

El desarrollo tecnológico de la humanidad ha estado acompañado con un incremento en la demanda de algunos metales que poseen una denominación de estratégicos; estos materiales son esenciales, imprescindibles y ampliamente utilizados en la industria debido a sus particulares y muy deseadas propiedades intrínsecas. En Colombia, la definición de *minerales de interés estratégico* se hizo teniendo en cuenta las tendencias del mercado internacional y las características geológicas del territorio colombiano; de esta manera se elaboró la resolución 180102 del 30 de enero de 2012, en donde se determinaron los siguientes minerales como de *interés estratégico* para el país: oro, platino, cobre, minerales de fosfatos, minerales de potasio, minerales de magnesio, carbón metalúrgico y térmico, uranio, hierro y coltán. Con esta clasificación de minerales estratégicos, el Servicio Geológico Colombiano (antiguo INGEOMINAS), basándose en el conocimiento del subsuelo colombiano, identificó las áreas de mayor potencial de alojamiento de estos minerales, con el fin de delimitar las Áreas Especiales de Reserva Estratégica, contempladas en la ley del Plan Nacional de Desarrollo 2010-2014^[1-2].

De esta forma, se identificó que en los departamentos orientales de Colombia (Vichada, Guainía, Vaupés y Guaviare), existe un ambiente geológico propicio para que elementos químicos como Nb (niobio), Ta (tantalio), y Sn (estaño), formen mineralizaciones actualmente explotadas artesanalmente; estos elementos juegan un papel indispensable en la sociedad moderna, debido a que poseen propiedades como alta resistencia mecánica, química y térmica, que permiten usarlos en la construcción de componentes electrónicos como semiconductores y microprocesadores, en procesos catalíticos, en metalurgia, cerámicas y vidrios especiales, y en nanotecnología^[3].

1.1 Estaño^[4-5]

1.1.1 Descripción

El estaño es un metal plateado maleable y dúctil, que posee dos formas alotrópicas: α -estaño y β -estaño; el primero es grisáceo con una estructura cubica que al calentarse a 286K cambia a blanco, color de la segunda y más abundante forma alotrópica del estaño, que posee una estructura tetragonal. Cuando el estaño blanco se enfría por debajo de 286 K, este retorna muy lentamente a ser gris; durante estos cambios de temperatura y de forma alotrópica, la pureza del elemento puede verse afectada por inclusiones o presencia de otros elementos. El estaño es atacado por ácidos fuertes, sustancias alcalinas y sales acidas, así como también el oxígeno en solución.

El mineral de estaño es la casiterita (SnO_2), un dióxido de estaño tetragonal con presencia de otros elementos como Nb, Ta, Zr (zirconio), Mn (manganeso), As (arsénico) y V (vanadio). Es un mineral frágil, con dureza Mohs entre 6-7, densidad relativa ($20^\circ\text{C}/4^\circ\text{C}$) de 6.993^[5]. La composición mineralógica de la casiterita varía en función de la temperatura, por ello su mineralización se clasifica según la temperatura de formación, de esta manera los depósitos provenientes de altas temperaturas (mesotérmicos), generan fragmentos prismáticos bi-piramidales, mientras aquellos que provienen de bajas temperaturas, generan fibras agregadas o cristales aciculares.

Existe un segundo mineral con presencia significativa de estaño, la estannita ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$) con 27.8% en peso de Sn. Este mineral forma un amplio rango de mezclas a baja temperatura con otros minerales como kesterita [$\text{Cu}_2(\text{Fe,Zn})\text{SnS}_4$] y hocartita ($\text{Ag}_2\text{FeSnS}_4$). Existe además una amplia variedad de minerales con presencia de estaño como thoreaulita (SnTa_2O_6) con 22.4% en peso de Sn, con sulfuro de estaño como la teallita (PbSnS_2) con 30.5% en peso de Sn, y con sales azufradas de estaño como kylindrita ($\text{FePb}_3\text{Sn}_4\text{Sb}_2\text{S}_{14}$) con 26.5% en peso de Sn y kanfieldita (Ag_8SnS_6) con 10.1% en peso de Sn^[8].

1.1.2 Extracción de materia prima

La mayor parte del estaño producido a nivel mundial se obtiene por el proceso tradicional de fusión en horno eléctrico, en donde en primer lugar, se funde la casiterita en un medio ligeramente ácido, reteniendo el máximo posible de hierro y purificando el estaño. Este proceso de fusión en horno eléctrico se rige por factores como la composición química, la fusibilidad y viscosidad, el peso específico, las propiedades superficiales, y la conductividad eléctrica y la viscosidad.

La venta del estaño metálico está regida por una serie de normas, que establecen las especificaciones para el estaño fino y para las aleaciones estaño-plomo que se denominan soldaduras. Las más importantes son las ASTM (American Society for Testing and Materials), BS (British standards), DIN (Deutsches Institut für Normung) y UNE (Norma Española). Aunque existen estas normas, todas las fundiciones importantes tienen sus propias especificaciones, por lo que existe una amplia gama de estos productos que se utilizan en función del estaño contenido. La Tabla 1, muestra los principales países productores de estaño sólido en lingotes y la cantidad de producción, según el servicio geológico de EEUU para el 2011.

Tabla 1. Fuentes y cantidad de producción del Sn ^[6].

| Fuente | Mkg (10⁶ kilos) | Porcentaje |
|---------------|-----------------------------------|-------------------|
| China | 120000 | 45% |
| Indonesia | 56000 | 21% |
| Peru | 33800 | 13% |
| Bolivia | 20200 | 8% |
| Brazil | 11000 | 4% |
| Australia | 7000 | 3% |
| Congo | 6700 | 3% |
| Otros | 10300 | 4% |
| TOTAL | 265000 | |

1.2 Tantalio ^[5-7]

1.2.1 Descripción

El tantalio es un metal refractario, es decir posee un elevado punto de fusión (3290 K) que le atribuye la característica de soportar altas temperaturas; su resistencia al calor es dos veces la del hierro y sólo es superada por las del wolframio y el renio. Es extremadamente dúctil y maleable, permite ser doblado, enrollado y soldado. También es un buen conductor de la electricidad y del calor; sus aleaciones (como TaC, tantalio-carbono) soportan temperaturas de hasta 4153 K, y su dureza es similar a la del diamante.

A todas estas cualidades se le añade su densidad (16650 kg m^{-3} a 20°C)^a, propiedad muy deseada por la industria militar para diseñar armas que penetren los blindajes; también es valioso para la composición de piezas electrónicas, de equipos para la industria química, de reactores nucleares, entre otros.

Se han identificado numerosos minerales de tantalio con más de 70 composiciones químicas diferentes, siendo las de mayor importancia económica la tantalita- $(\text{Fe,Mn})(\text{Ta,Nb})_2\text{O}_6$ y la microlita- $(\text{Ca,Na})_2(\text{Ta,Nb,Ti})_2\text{O}_6(\text{OH,O,F})$. Es muy común, que algunos minerales que contienen concentraciones elevadas de tantalita, se nombren contenedores de tantalio, ya que estos minerales son los procesados para obtener este elemento y son vendidos sobre esta base.

1.2.2 Extracción de materia prima

Las fuentes de tantalio son extensas y las más importantes conocidas se encuentran en Brasil y Australia. A mediados de 2008 los principales países que desarrollaron operaciones de minería para la extracción de este elemento fueron Australia, Brasil, Canadá, Mozambique y Etiopía; Los cambios económicos mundiales acaecidos a mediados del 2009, originaron que las principales operaciones de extracción de este

^a Fuente: <http://www.webelements.com>

elemento se desarrollaran en Brasil, Etiopia y China, con adicionales cantidades a menor escala en África central, Rusia y el sureste Asiático. En la actualidad, la explotación de este elemento se está llevando a cabo en varios países, principalmente en Egipto, Canadá, Mozambique y Arabia Saudita. Un resumen de las fuentes y cantidad de producción se incluyen en la Tabla 2.

Los minerales son concentrados por medios físicos, en la mina o cerca de ella para incrementar el porcentaje en peso de óxidos de tantalio y niobio. Luego, los minerales concentrados son transportados a una planta para su procesamiento químico. La venta del mineral concentrado de tantalio se realiza con base en los certificados de análisis de óxidos de tantalio (Ta_2O_5), con un rango típico de 20-60% en peso, que depende de la fuente minera.

Tabla 2. Proyección de fuentes de tantalio en el mundo ^{b [6]}.

| Fuente | Mlb (10⁶ libras) | Porcentaje |
|--------------------------|------------------------------------|-------------------|
| Suramérica | 285 | 40% |
| Australia | 145 | 21% |
| China y Sureste Asiático | 73 | 10% |
| Rusia y Este medio | 69 | 10% |
| África Central | 63 | 9% |
| África (otros) | 47 | 7% |
| América del Norte | 12 | 2% |
| Europa | 5 | 1% |
| TOTAL | 698 | |

La más grande operación de extracción simple del tantalio se encuentra en la mina la Mibra de la Compañía Industrial Fluminense en Nazareno (Brasil). Esta mina tiene la capacidad de producir 300.000 libras de Ta_2O_5 por año, lo cual equivale aproximadamente al 20% de la actual producción primaria mundial, aunque por el momento se encuentra en niveles históricamente bajos, ya que en 2007-2008, los niveles reportados estaban entre 5-10% de la producción primaria mundial. Hay otras operaciones importantes de extracción efectuadas en la mina de Kenticha (Etiopia), la mina de Lovozero (Rusia), la mina de Yichun (China) y la mina de Pitinga (Brasil).

^b Esta base se infiere a partir de los recursos hallados y medidos, no incluye proyectos de exploración o en estado de "estudio de viabilidad".

Compuestos de este elemento también están disponibles en Brasil y África Central mediante la recolección de pequeños depósitos aluviales y rocas blandas. En el sureste Asiático, específicamente Malasia y Tailandia, la industria del estaño aun provee tantalio como componente de su escoria, un subproducto de la fundición de la casiterita. La concentración de la estruverita, realizada en el norte de Malasia, también provee contenidos de 9-12% en peso de óxidos de tantalio. El reciclaje de chatarra generada dentro de varios segmentos de la industria del tantalio representa alrededor del 20% de la producción mundial total de cada año, Tabla 3.

Tabla 3. Porcentaje de obtención del tantalio según proceso de extracción ^[6].

| Proceso | Porcentaje |
|--------------------------|------------|
| Concentración primaria | 60% |
| Concentración secundaria | 10% |
| Lodos de estaño | 10% |
| Reciclaje | 20% |

1.2.3 Aplicaciones del tantalio

En la Tabla 4, se presentan algunas de las aplicaciones más importantes de productos del tántalo, así como los correspondientes atributos o beneficios técnicos:

Tabla 4. Productos, aplicaciones, atributos y beneficios técnicos del tantalio ^[6].

| Productos de tantalio | Aplicación | Atributos/beneficios técnicos |
|-----------------------|--|--|
| Carburo de tantalio | Herramientas de corte | Incrementa la temperatura de deformación |
| Tantalato de litio | Teléfonos móviles, equipos electrónicos | Mejora las señales de recepción de audio y video. |
| Óxido de tantalio | Lentes de cámaras digitales, películas de rayos X e inyectores de impresoras | Provee alto índice de refracción de lentes que mejoran la calidad de las imágenes. Incrementa resistencia al desgaste y reduce tamaño de capacitadores. |
| Polvo de tantalio | Capacitadores de Ta para circuitos electrónicos de equipos médicos como audífonos y marcapasos, partes de automóviles (ABS, activación del airbag, GPS). Electrodomésticos portátiles (PC-laptop, | Opera dentro de un gran rango de temperatura (-55 a 200°C). Resistencia a fuerzas de vibración severa. Alta capacidad de almacenamiento eléctrico. |

| | | |
|--------------------------------|--|--|
| | teléfonos móviles, cámaras), otros equipos (DVD, TV pantalla plana, consolas de videojuegos, cargadores de baterías, etc.). Sinterización de moldes y componentes para hornos. | El polvo de tantalio proporciona cerca del 25% de la utilización de este material en el mercado. |
| Láminas de tantalio | Equipos para industria química (tanques, Intercambiadores de calor, hornos, etc.), sistemas de protección catódicos para estructuras de metal a la intemperie (puentes, tanques de agua), equipos para la industria textil (hilanderas). | Resistencia superior a la corrosión-equivalente al vidrio. Alto punto de fusión 2996°C en atmósferas controlada o vacío. |
| Alambre y varillas de tantalio | Prótesis para servicio humano como articulaciones de cadera, platinas para cráneos, recuperación de huesos luego de daño por cáncer y/o rupturas, reemplazo de vasos sanguíneos, entre otros. | No sufre ataque alguno por fluidos de cuerpo. Alta bio-compatibilidad. |
| Lingotes de tantalio | Pulverización catódica (vaporización de átomos en una superficie de otro metal) | Formación de películas delgadas sobre materiales, técnicas de grabado y técnicas analíticas. |
| Lingotes de tantalio | Aleaciones de alta temperatura para turbinas de aviones, hidroeléctricas, cohetes, misiles y transbordadores espaciales. | Aleaciones que contienen 3-11% en peso de Ta, ofrecen resistencia a la corrosión por gases calientes, permiten altas temperaturas de operación y generan altos rendimientos de operación por menos consumo de combustible. |
| Lingotes de tantalio | Disco duro de computadoras | Una aleación del 6% en peso de Ta, genera una gran capacidad de memoria. |

1.3 Niobio ^[5-7]

1.3.1 Descripción

El niobio es un metal refractario, es decir posee un elevado punto de fusión (2750 K), que le brinda la característica de soportar altas temperaturas. Es un metal dúctil, gris brillante, que pasa a presentar una coloración azul cuando permanece al aire a temperatura ambiente por un periodo prolongado. Sus propiedades químicas son muy parecidas a las del tantalio, que está situado en el mismo grupo 5. Su capacidad calorífica específica es la más alta de la tabla periódica, con más de 6000 J/g K.

1.3.2 Extracción de materia prima

El principal mineral del que se obtiene niobio se conoce como pirocloro. El mayor depósito mundial está localizado en Araxá, Brasil y es propiedad de la Compañía Brasileira de Metalurgia y Minería (CBMM); sus reservas pueden suplir la demanda mundial actual por cerca de 500 años, casi 460 millones de toneladas. La extracción del mineral erosionado, que está entre 2.5-3.0% en peso de Nb_2O_5 , se lleva a cabo por una sencilla minería a cielo abierto, sin necesidad de perforación ni explosivos. Alrededor del 85 al 90% de la industria de niobio, se obtiene de minerales de este elemento de fuentes distintas a las relacionadas con la extracción de minerales que contienen tantalio. Otra mina de pirocloro en Brasil es propiedad de Anglo American Brasil Mineração Catalão y posee 18 millones de toneladas al 1.34% en peso de óxido de niobio. El tercer mayor depósito de pirocloro es la mina de Niobec en Quebec, Canadá, propiedad de Cambior, con reservas de 18,000 toneladas.

En las tres instalaciones, el pirocloro es procesado por una tecnología primaria, obteniendo un concentrado del rango de 55-60% en peso de óxido de niobio. Estas tres empresas producen alrededor del 85% de la demanda mundial de productos de niobio; la mayor parte de esta producción se realiza en forma de ferro-niobio, con un valor nominal de 60% en peso de óxido de niobio y el cual se utiliza para la fabricación de aleaciones con acero que exhibe alta resistencia.

La columbita, es un mineral con una proporción de $Nb_2O_5:Ta_2O_5$, con relaciones de 10:1 a 13:1, que se produce en Brasil, Nigeria, Australia y en países de África central. El niobio es recuperado de este mineral cuando se procesa para la obtención de tantalio. El niobio también se encuentra en pequeñas cantidades en la escoria generada a partir de la fusión de algunos minerales de estaño.

1.3.3 Aplicaciones del niobio

En la Tabla 5, se presenta algunas de las aplicaciones más importantes de productos del niobio, así como los correspondientes atributos o beneficios técnicos:

Tabla 5. Productos, aplicaciones, atributos y beneficios técnicos del niobio ^[6].

| Productos de niobio | Aplicación | Atributos/beneficios técnicos |
|--|--|--|
| HSLA ferro-niobio (~60%) | La adición de Nb en aleaciones con acero o acero inoxidable, genera alta resistencia para tanques de gas y combustibles, herramientas, carrocerías, vías de trenes, etc. | Alta fortaleza a impactos y reducción de peso. |
| Óxido de niobio | Manufactura de filtros de ondas acústicas, lentes de cámaras, revestimientos de pantallas de video y capacitadores cerámicos. | Provee alto índice de refracción de lentes que mejoran la calidad de las imágenes. Alta constante dieléctrica. Incrementa transmitancia de la luz. |
| Carburo de Nb | Composición de herramientas de corte | Incrementa la temperatura de deformación |
| Aleación Nb-1% Zirconio | Lámparas de vapor de sodio y equipos de industria química. | Resistencia a la corrosión, a la fijación de oxígeno en su superficie y al deterioro. |
| Polvo de niobio | Capacitadores de Nb para circuitos electrónicos. | Alta constante dieléctrica, estabilidad dieléctrica del óxido. |
| Láminas, alambre, varillas y tubos con Nb. | Pulverización catódica (vaporización de átomos en una superficie de otro metal); equipos para industria química (tanques, Intercambiadores de calor, hornos, etc.), sistemas de protección catódicos para estructuras de metal a la intemperie (puentes, tanques de agua). | Resistencia a la corrosión, por formación de películas de óxido y nitratos, aun a elevadas T. |

| | | |
|-----------------------------|---|--|
| Aleaciones de Nb-Ti y Nb-Sn | Formación de superconductores de equipos para RMN, MEG ^c , sistemas de transporte por levitación, equipos para experimentación con partículas. | Resistencia eléctrica en un amplio grado de temperaturas de 273 hasta 4 K. |
| Ferro-níquel y Ferro-niobio | Formación de súper aleaciones para turbinas. | Incrementa la temperatura de resistencia del material y a la corrosión, reduce erosión del material y formación del óxido. |

1.4 Coltán ^[5-7]

Con respecto al coltán este no es ningún mineral, sino un término comercial usado originalmente en África, para nombrar una serie de minerales que tienen los elementos tantalio (Ta) y niobio (Nb) en alta concentración. Actualmente, han sido identificadas más de 70 mineralizaciones que contienen estos elementos con composiciones químicas y estructuras cristalinas diferentes. Estos metales refractarios, que tienen la excepcional propiedad de resistir altas temperaturas y ataques de la corrosión, son empleados en la fabricación de componentes electrónicos y aleaciones super-resistentes, se utilizan en aparatos de telefonía móvil, informática, consolas de video juegos, iPods, microprocesadores, satélites, GPS, armamento, prótesis e implantes médicos y en sistemas de alerta y monitoreo climático. Debido al uso extendido de estos metales, se ha logrado una mayor eficiencia y una miniaturización de las tecnologías actuales, al punto de obtener componentes nanotecnológicos.

1.4.1 Descripción, aplicaciones y extracción de materia prima ^[6,8]

Debido a la gran similitud entre los radios iónicos del niobio y el tantalio (Nb: 0.69 Å, Ta: 0.68 Å) y a su mismo estado de valencia (+5), ambos elementos forman minerales con fórmula general $A_xB_yO_z$, en donde:

^c. **RMN** (resonancia magnético nuclear): técnica que permite estudiar la información estructural o química de una muestra; **MEG** (magnetoencefalografía): técnica no invasiva que registra la actividad funcional cerebral, mediante la captación de campos magnéticos.

A: Na, Ca, Ba, Th, Pb, REE (del inglés: Rare Earth Elements), Zr, Fe²⁺.

B: Nb, Ta, Ti, Fe³⁺, Sn, Hf, W, Al.

C: O, OH, F.

Actualmente, han sido identificadas más de 70 mineralizaciones que contienen estos elementos con composiciones químicas y estructuras cristalinas diferentes. Entre alguna de estas combinaciones, aparece el mineral denominado coltán; este nombre no se utiliza en el lenguaje científico y solamente se usa con fines comerciales, y corresponde a la contracción de dos minerales bien conocidos: la columbita, óxido de niobio con hierro y manganeso [(Fe,Mn)Nb₂O₆], y la tantalita, óxido de tantalio con hierro y manganeso [(Fe,Mn)Ta₂O₆]. Estos óxidos constituyen una solución sólida completa entre ambos minerales. Son escasos en la naturaleza y constituyen un claro ejemplo de cómo el avance tecnológico contribuye a que materiales considerados simples curiosidades mineralógicas sean cruciales debido a sus nuevas aplicaciones. Cuanto más niobio contenga el mineral y menos tantalio, se llama columbita-tantalita o ferrocolumbita-tantalita, y cuanto menos niobio y más tantalio contenga se denomina tantalita-columbita; es frecuente que en la naturaleza los elementos que forman los minerales estén combinados y predomine uno sobre otro.

La composición química de los minerales que contienen tantalio y niobio, es extremadamente variada, debido al amplio rango de grupos de minerales de columbita-tantalita, o grupo de minerales de la columbita, en inglés CGM y a su habilidad de incorporar un gran número de elementos adicionales en su estructura. De esta forma, los minerales de coltán pueden también contener fases de otros minerales contenedores de tantalio como tapiolita (FeTa₂O₆), wodgnita [(Mn,Sn,Fe,Ti,Li)Ta₂O₈], ixiolita [(Nb,Ta,Sn,Fe,Ti,Li)₄O₈], bismutotantalita [Bi(Nb,Ta)O₄], stibiotantalita [Sb(Nb,Ta)O₄], minerales del grupo de los pirocloro como Microlita [(Ca,Na)₂Ta₂O₆(O,OH,F)], y minerales complejos de los grupos de la fergusonita, la aeschinita y la euxenita.

El coltán o los materiales compuestos por Ta y Nb, tienen propiedades características como superconductividad, carácter ultra refractario (capaz de soportar temperaturas muy elevadas), ser capacitores (almacenan carga eléctrica temporal y la liberan cuando se necesita), alta resistencia a la corrosión y a la alteración en general, lo cual los hace adecuados como materiales para uso extraterrestre en la Estación Espacial Internacional

y en futuras plataformas o bases espaciales. También son imprescindibles para formar aleaciones con acero en los oleoductos y en la construcción de baterías más pequeñas, permitiendo que su carga dure mucho más tiempo.

Los principales productores mundiales de coltán son Australia, Brasil, Canadá, China y algunos países africanos. Otros países como Rusia también son ricos en este recurso, aunque sus depósitos no han sido explotados aun. En África, el coltán se extrae en muchas regiones del Congo, Ruanda, Etiopía, Nigeria, Zimbabwe, Mozambique, Namibia, Sudáfrica y Egipto. En la mayoría de estos países se realiza un tratamiento primario del mineral para obtener un concentrado de 10-40% en peso de Ta_2O_5 , ya que su valor comercial se calcula sobre el contenido de óxido de tantalio.

1.4.2 El coltán en Colombia ^[3]

Los minerales de tantalio y niobio se nombraron por primera vez en Colombia hacia mediados del año 1986 en un estudio entre INGEOMINAS y USGS (Servicio Geológico de Estados Unidos), allí se mencionaron la existencia de depósitos de elementos de tierras raras en fosfatos, además de minerales de Ta y Nb. Luego hacia 1988 se encuentran reportes sobre contenidos de Nb anómalos (70 ppm- partes por millón) y minerales de la serie columbita-tantalita en una vena pegmatítica en cercanías a Puerto Carreño-Vichada; estos reportes sugieren una concentración de minerales en depósitos relacionados con diques pegmatíticos emplazados en el Granito de Parguaza (Amazonia Colombo-venezolana) y otros granitoides similares. Existe un reporte de 1998 donde se indica posibles mineralizaciones de Ta y Nb en la cuenca media y alta de los ríos Guainía e Inírida.

Entre 2005 y 2006, INGEOMINAS profundiza la exploración del oriente colombiano con diferentes proyectos, entre estos el mapa geoquímico de Colombia y en especial el Proyecto del Potencial de Recursos Minerales en el Oriente Colombiano. Este último evalúa directamente ocurrencias de tantalio y niobio en los departamentos de Vichada, Guainía y Vaupés. Desde el año 2008 el Grupo de Estudios en Geología Económica y Mineralogía Aplicada (GEGEMA) de la Universidad Nacional de Colombia ha desarrollado investigaciones en depósitos aluviales con ocurrencias de minerales de

tantalio, niobio, wolframio, estaño, titanio y elementos de tierras raras. De estos estudios se encuentra que los que presentan contenidos importantes de estos elementos se encuentran en el territorio venezolano y corresponden a porcentajes en peso de 57% de Ta y 19% de Nb sin contar el contenido de oxígeno, mezclados con otros metales como titanio 7% y hierro 15%. Gracias a las investigaciones del grupo GEGEMA y con el apoyo del Servicio Geológico Colombiano (antiguo INGEOMINAS), se elaboró la resolución 18 0102 del 30 de Enero de 2012 anteriormente mencionada y la resolución 18 0241 del 24 de Febrero de 2012, donde se declaran y limitan áreas estratégica mineras.

1.5 Procesamiento general de minerales con contenidos de Ta, Nb y Sn.

El tantalio se presenta en la naturaleza junto con el niobio como óxidos de minerales complejos. La calidad y composición de los minerales contenedores de Ta y Nb, hallados en los mercados mundiales, varía considerablemente dependiendo de la maquinaria usada para su extracción, la experticia de los mineros y los procesos de beneficio efectuados ^[9]. La Figura 2, muestra el tratamiento general que se aplica para tres de los principales minerales contenedores de tantalio (tantalita, casiterita y estibio-tantalita); este proceso fue utilizado desde 1950 y permaneció casi inalterable por alrededor 50 años ^[10].

1.5.1 Extracción y refinería ^[6-7]

La mayor parte de los metales en la corteza terrestre están tan diluidos que a veces no es económicamente factible su explotación, sin embargo, cuando se encuentran grandes cantidades de metales concentrados por procesos geológicos en un área pequeña, se identifica el sitio y se cuantifica el material; si se concluye que la extracción es económicamente rentable, a estos depósitos se les llama “mena” y el lugar donde se encuentran acumulados es denominado un “yacimientos”.

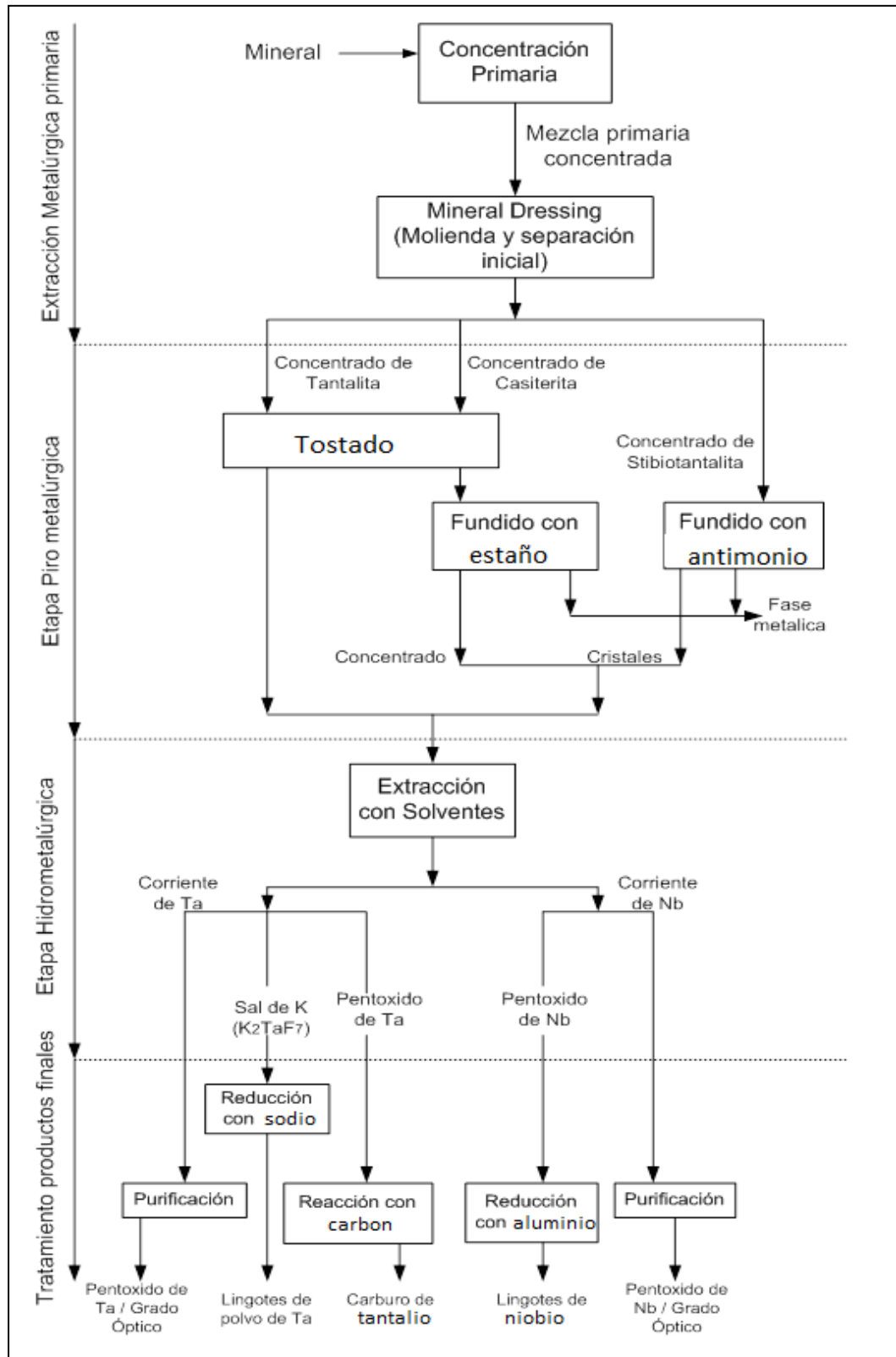


Figura 2. Esquema general de tratamiento de minerales contenedores de Ta y Nb.
Fuente: referencia [10].

Generalmente, la fuente primaria de la tantalita y la columbita, son rocas magmáticas llamadas pegmatitas, en las cuales el tantalio se ha enriquecido 10.000 veces con relación a la concentración promedio normal. Si los principales minerales que conforman las pegmatitas, es decir, feldespatos, micas y cuarzos, son destruidos por la meteorización, acción del viento, agua y la temperatura, los demás minerales, más resistentes a la abrasión y la descomposición como los óxidos de hierro, titanio, estaño, tantalio y niobio, pueden alcanzar mayores concentraciones y formar yacimientos de gran tamaño en los lechos de los ríos. Estos minerales, gracias a su mayor densidad, pueden ser extraídos de los afluentes a través del “barequeo” o cavando fosas, depurando y seleccionando las gravas. En este caso la densidad es esencial, pues mientras un mineral normal silicático como el cuarzo tiene una densidad de 2.7 g/cm^3 , uno denso metálico puede tener densidad entre $3\text{-}8 \text{ g/cm}^3$ como ocurre con las tantalitas

Básicamente hay dos formas de extracción: la excavación de minas a cielo abierto o subterránea y la extracción de los depósitos aluviales que es la forma predominante. Lo que hacen las plantas ubicadas en Alemania, China, Japón, Tailandia, Kazajstán y Estados Unidos, es triturar los concentrados que reciben de las menas y determinar los métodos más adecuados para el procesamiento según el tipo de mineralización, que es función de la cantidad de Ta y Nb, que posean.

Posteriormente, para el beneficio y separación del metal, estos concentrados se someten a diversos procesos, debido a que la fundición no es una posibilidad para separar y purificar metales refractarios que requerirían temperaturas extremadamente altas. Por lo anterior tienen que ser tratados con una mezcla de $\text{HF-H}_2\text{SO}_4$ a temperatura elevada, disolviendo Ta y Nb como fluoruros complejos, pero también disolviendo numerosas impurezas de silicio, hierro, manganeso, titanio, zirconio, uranio, torio, tierras raras, etc.

La filtración de los lodos, y el posterior tratamiento a través de la extracción con disolventes como metilisobutilcetona (MIBK en inglés), también produce soluciones altamente purificadas de tantalio y niobio. Finalmente, las soluciones de tantalio se convierten en fluoruro de potasio y tantalio (K_2TaF_7) u óxidos de tantalio (Ta_2O_5). Por su parte, el niobio es recuperado como óxido de niobio (Nb_2O_5) por neutralización del

complejo de fluoruro de Nb con amoníaco para formar el hidróxido, seguido de una calcinación para formar el óxido.

1.5.2 Recientes modificaciones al proceso general

1.5.2.1 Variación de la etapa Pirometalúrgica

Actualmente se han estudiado nuevos métodos de procesamiento de estos minerales que implican la reducción de los minerales con cloro gaseoso a elevada presión y temperatura. La Tabla 6 presenta un resumen de este tipo de variaciones.

Tabla 6. Variación etapa Pirometalúrgica del procesamiento general.

| Mineral | Agente reductor | Condiciones | Resultados y Comentarios | Ref. |
|---|--|--|--|------|
| Mineral de columbita concentrada | Cl _{2(gas)} con Argón | D _{part} ^d = 45 a 75µm P _(CL2) = 33 kPa T= >500°C | <ul style="list-style-type: none"> • Se volatiliza como cloruros Fe y Mn, purificando el Ta y Nb. • Uso de pocas etapas de recuperación de elementos valiosos. • Problemas con operación con gases y recuperación de Nb_(g) que se volatiliza. | [11] |
| Lodos provenientes de la extracción Pirometalúrgico del estaño en la casiterita | Cl ₂ + CO en N ₂ | T= 300 a 500°C | <ul style="list-style-type: none"> • Se recupera 99.7% en peso de Nb₂O₅ a 300⁰C y 98.4% en peso de Ta₂O₅ a 500°C. • Usado para lodos con bajo contenido de Nb y Ta (2% en peso). • Uso de pocas etapas de recuperación de elementos valiosos • Problemas con operación con gases. | [12] |

^dD_{part}: diámetro de partícula del mineral a analizar

1.5.2.2 Variación de la etapa Hidrometalúrgica

El proceso Hidrometalúrgico en el procesamiento general posee dos partes, una de digestión del mineral llamada extracción con solventes en la Figura 2; esta etapa presenta algunas variaciones recientes que son resumidas en la Tabla 7.

Tabla 7. Variación primer parte etapa Hidrometalúrgica del procesamiento general.

| Mineral | Agente de Lixiviación | Condiciones | Resultados y Comentarios | Ref. |
|---|-----------------------|---|---|------|
| Ferrocolumbita | HF | $D_{part.} \approx 45 \mu m$ Sol/liq=1.82%w/v $T_{dil.} = 493 K$ $t_{dil.} = 85 \text{ min}$ | <ul style="list-style-type: none"> Dilución del 81% del material añadido. No hay efecto significativo por cambios en velocidad de agitación durante dilución. Ataque selectivo donde existen elementos pesados. Problemas con uso de HF y generación de gran cantidad de lodos ácidos, difíciles de tratar. | [13] |
| Pirocloro concentrado | HCl | $D_{part.} \approx 38 \mu m$ $T_{dil.} = 200 \text{ }^\circ C$ $t_{dil.} = 4 \text{ h}$ [HCl]= 10 N | <ul style="list-style-type: none"> Purificación hasta 90% en peso Nb_2O_5 (grado técnico) en un autoclave de un concentrado de 57% en peso de Nb_2O_5. El proceso se lleva en un reactor agitado y es controlada por el proceso de difusión. Existe alto costo de equipos y poca selectividad. | [14] |
| Mezcla de minerales de samarskita, fergusonita, betafita y pirocloro. | H_2SO_4 | $D_{part.} \approx 74 \mu m$ Sol/liq=1.82%w/v $T_{dil.} = 150 \text{ }^\circ C$ $t_{dil.} = 2 \text{ h}$ [H_2SO_4]= 4.5 M | <ul style="list-style-type: none"> 91.6% en peso del Nb y 78.8% en peso de Ta presentes son diluidos de la mezcla. Útil con minerales de bajo contenido de Nb y Ta, (1.7% y 0.6% en peso). Alto valor de triazoloquinazolinona para extraer Nb; problemas con corrosividad y alta T de operación. | [15] |

| | | | | |
|--|--|---|--|------|
| Mezcla de minerales de euxenita, samarskita y fergusonita. | H_2SO_4 | $D_{part.} \approx 75 \mu m$ Min/acid=1/3 w/v $T_{dil.} = 80 \text{ } ^\circ C$ $t_{dil.} = 3 \text{ h}$ $[H_2SO_4] = 10.8 \text{ M}$ | <ul style="list-style-type: none"> Se obtiene una solución con 11.49 g/l de Nb, 10.05 g/l de Ta y algunas trazas de torio y tierras raras. Alta corrosividad necesita equipo costoso. | [16] |
| Mezcla de minerales de euxenita, samarskita, fergusonita davidita y zircon. | H_2SO_4 (10.8M)/ HNO_3 (5.3M) | $D_{part.} \approx 74 \mu m$ $H_2SO_4:HNO_3=1:3$ $T_{dil.} = 200 \text{ } ^\circ C$ $t_{dil.} = 2 \text{ h}$ | <ul style="list-style-type: none"> Se diluyen elementos de importancia económica presentes en la muestra como Nb y Ta (100%), Th (76%), REE (70%), U y Ti (<60%). Bajo consumo de ácidos. Existencia de sustancias corrosivas y tóxicas que acarrea costos. | [17] |
| Mineral con bajo contenido de Ta y Nb | $KOH_{con.}$ | $D_{part.} \approx 61 \mu m$ KOH:Mineral= 7:1 $T_{dil.} = 300 \text{ } ^\circ C$ $t_{dil.} = 60 \text{ min}$ $[KOH] = 84\% \text{ wt.}$ | <ul style="list-style-type: none"> Diluye 100% de Ta y Nb, 85% de Ti y 35% de impurezas, presentes. Apto para minerales con bajo grado de Nb_2O_5 (30%) y Ta_2O_5 (28%) en peso. | [18] |
| Mineral de tantalita y casiterita | enriquecimiento con $Nb_2O_{5(s)} + KOH$ | $Nb_2O_5:$ $Ta_2O_5=2:1$ KOH:Mineral = 2:1 $T_{desc.} = 400 \text{ } ^\circ C$ $t_{desc.} = 60 \text{ min}$ | <ul style="list-style-type: none"> Se diluye 94.7% de Nb, 93.6% de Ta, 80% de Si y Sn, 50% de Ti y <20% de Fe y Mn, presentes en la muestra. Enriquecimiento con Nb_2O_5 y calcinación en medio alcalino facilita formación de compuestos solubles en agua Posterior etapas de evaporación, cristalización y formación de fases producen $(Nb,Ta)_2O_5$. Relación álcali/mineral reduce el consumo de energía. Apto solo para minerales con Nb_2O_5 (27%) y Ta_2O_5 (25%) en peso. | [19] |
| Mineral polimerizado de tanteuxenita, monacita, bastanasita, anatasa, zircón | $K_2SO_{4(ac)}$ pH 2.3 | Mineral: $K_2SO_4= 1:3$ $T_{dil.} = 650 \text{ } ^\circ C$ $t_{dil.} = 3 \text{ h}$ | <ul style="list-style-type: none"> Diluye 98% de Nb, 99.3% de Ta, 100% de REE y 94% de Ti. Presentes en la muestra. Extracción líquido-líquido genera demasiadas etapas de operación, y mayor costo. Apto para minerales con contenido bajo en peso de Nb_2O_5: 5.4% y Ta_2O_5: 0.47%. | [20] |

La segunda parte del proceso Hidrometalúrgico de la Figura 2, corresponde a una etapa de extracción líquido-líquido; las actuales técnicas desarrolladas en esta etapa son resumidas en la Tabla 8.

Tabla 8. Variación segunda parte etapa Hidrometalúrgica del procesamiento general.

| Mineral + Agente de Lixiviación | Agente de Extracción | Condiciones | Resultados y Comentarios | Ref |
|---|---|---|---|------|
| Mezcla de minerales samarskita, fergusonita, betafita y pirocloro + H ₂ SO ₄ | Triazoloqui-nazolinona (TQ) sintetizada | 0.32% TQ en cloruro de metileno. [H ₂ SO ₄]= 4.5M t _{Ext.} = 15 min | <ul style="list-style-type: none"> Recuperación de 84% del Nb diluido durante la extracción en una etapa. Uso de [HF]=0.5M para lavar solución de Nb recuperado. El Nb es precipitado con NH₄OH, eficiencia del 92%. Pureza final del 80.5% de Nb. | [15] |
| Mezcla de minerales de euxenita, samarskita y fergusonita. + H ₂ SO ₄ | Alamina 336 en keroseno | 10% alamina Acu:Org= 9:1 t _{Ext.} = 2 min. T _{Ext.} = 20 °C | <ul style="list-style-type: none"> Se extrae lixiviado con 91.2% de Nb y 92.7% de Ta, presentes en la muestra, con un sistema alamina/n-decanol/keroseno en una etapa. Uso de (NH₄)₂CO₃, purifica hasta 99.3% de Ta y 88% de Nb, extraído. | [16] |
| Mineral con bajo contenido de Ta y Nb (procesamiento de loparita) + HF | 1- Octanol | T _{Ext.} = 18 ±2°C t _{Ext.} = 5 min [HF] _{exc} = 9 M V _o :V _a = 1:1 | <ul style="list-style-type: none"> Se obtiene disolución del 97.3% de Ta, 81,8% de Nb y 3% de Ti. % en peso. Para mejorar extracción se adiciona HF en exceso. Se recupera 95.7% de Ta y 84.1% de Nb con 5 a 7 etapas de extracción, y varias etapas de lavado-purificación. % en peso. Ventaja: estabilidad y bajo costo del octanol. Apto para minerales con baja concentración de [Nb]= 0.11 M, [Ta]= 0.0045M y con cantidades elevadas de [Ti]= 2.5 M. | [18] |
| Mineral polimerizado: tanteuxenita, monacita, bastanasita, anatasa, zircon + K ₂ SO _{4(ac)} | Primer etapa: Acido oxálico | pH= 1.9 10% en peso de A. Oxálico | <ul style="list-style-type: none"> La extracción con 2-octanol depende de la acidez de la solución lixiviada. El A. Oxálico reduce pH de solución sulfatada (de 2.3 a 1.9) y precipita 97.4% de REE y 95.5 % de Ti, que habían sido disueltos. | [20] |
| | Segunda etapa: solución de amonio | pH= 2.5 a 4 | <ul style="list-style-type: none"> En este rango de pH precipita impureza de hierro y aluminio | |

| | | | | |
|--|---|---|--|------|
| | <p>Tercera etapa: 2- octanol</p> | <p>pH= 2 100% wt. Acu:Org= 1:1</p> | <ul style="list-style-type: none"> Luego de ajustar pH, la extracción completa del Ta se logra a pH 2 y 15 minutos de contacto. | |
| | <p>Cuarta etapa: 2- octanol</p> | <p>pH 0.7 100% wt. 2-octanol acuoso/org: 1/1</p> | <ul style="list-style-type: none"> Luego de ajustar pH nuevamente, se extrae 99.5% de Nb, a pH 0.7 y 5 minutos de contacto con el alcohol. | |
| <p>Ferrocolumbita +HF</p> | <p>Acido tartárico</p> | <p>15% w/v de Acido 15% v/v HF $T_{rxn} = 220^{\circ}C$ $t_{rxn} = 80$ min</p> | <ul style="list-style-type: none"> Se extrae 95% de Nb y 91% de Ta, presentes en la disolución acida. Adición de HF mejora extracción. Formación de un complejo insoluble con Fe(II), que facilita extracción. Uso de un reactor agitado, con atmósfera inerte a 330 rpm. | [21] |
| <p>Tantalita + HF/H₂SO₄</p> | <p>2-Octanol</p> | <p>pH_{inicial}= 3 $T_{Ext.} = 25^{\circ}C$ $t_{Ext.} = 5$ min $V_{org.}:V_{acu.} = 1:1$</p> | <ul style="list-style-type: none"> Solución inicial de HF se acidifica con H₂SO₄ para facilitar la extracción. Cuando la [H₂SO₄] está en exceso entre 2.5-3.5 M favorece extracción de Ta y >5 M la de Nb. Se necesitan 6 etapas de extracción a contracorriente. | [22] |
| <p>Tantalita-columbita (33% de Ta-Nb) + HF/H₂SO₄</p> | <p>MIBK-TOPO en keroseno y xileno MIBK: metilacetil cetona TOPO: Oxido trioctilfosfato</p> | <p>[HF]= 20M $t_{dig.} = 5$ horas. $T_{dig.} = 90^{\circ}C$ $V_{Acuoso}:V_{Org}=1:1$ $T_{extrac.} = 20$min. $T_{extrac.} = 28^{\circ}C$</p> | <ul style="list-style-type: none"> Ta y Nb son extraídos en diferente proporción, mayormente el Ta. La extracción de Ta depende de la [H₂SO₄] =4M. Keroseno es mejor diluyente que el xileno. Se observó sinergismo en la extracción de Ta, cuando fue utilizada solución de 20g/l de TOPO en MIBK. Número de etapas de extracción se reduce usando mezcla TOPO-MIBK, en vez de únicamente TOPO o MIBK. Se precipitó Ta y Nb con [NH₄Cl] al 30%, luego se calcinó el precipitado. | [23] |

| | | | | |
|--|-------------------------------------|---|---|------|
| Tantalita + NH ₄ HF ₂ | 1-octanol y 2-octanol | t _{dig.} = 3 horas. T _{dig.} = 250 °C [octanol] = 5-6M [H ₂ SO ₄] = 6-9M V _{Acuoso} :V _{Org} = 1:1 T _{extrac.} = 10min. T _{extrac.} = 25°C pH = 3 | <ul style="list-style-type: none"> • 97.24% de Nb y 98.66% de Ta, presentes en solución, fueron recuperados en condiciones descritas. • Mejora extracción del Nb-Ta, con adición de [H₂SO₄] > 5M. • Son requeridas 2 a 3 etapas de extracción líquido-líquido. • La extracción con 1-octanol es similar a la obtenida con 2-octanol. | [24] |
|--|-------------------------------------|---|---|------|

1.5.3 Tratamiento productos finales: manufactura metalmecánica

Después de lograr la separación de sus componentes, los metales como el Sn, Ta y Nb, y/o sus aleaciones, pueden ser laminados, estirados y extruidos, lo cual permite fabricar todo tipo de objetos como lingotes, varillas, alambre, polvo metálico, barras, ángulos, tubos y chapas. Un breve resumen de los tipos de tratamientos finales se describe a continuación ^[3]:

- *Mecanizado*: El tantalio puede ser mecanizado con herramientas de acero y carburo, usando un refrigerante adecuado. Las operaciones de formado, plegado, estampado y estirado son normalmente realizadas en frío, aunque, cuando se trata de grandes espesores, puede trabajarse en caliente a 699K; dado que el tantalio recocido se pega a las herramientas y es conocida su tendencia a agruparse, desgarrarse y erosionarse con facilidad, de ahí la necesidad de una buena lubricación.
- *Torneado*: En el torneado se recomienda el uso de herramientas de carburo cementado, debidamente afiladas con altas velocidades de corte para evitar desgarramientos del material. Es de gran importancia aplicar abundante lubricación; incluso, cuando se use la lima o lija, y para las perforaciones mediante brocas.
- *Esmerilado*: Pulir el tantalio y el niobio no es conveniente y debe evitarse, especialmente si es recocido. Es un material que es casi imposible de esmerilar, dada su tendencia a “pegarse” en la piedra.
- *Soldadura*: Tanto el Ta como el Nb, pueden ser soldados a otros metales usando diversas técnicas como TIG, plasma y haz electrónico, pero deben ser protegidos con gas inerte como argón o helio, para evitar que los metales absorban gases sobre los 573K, lo cual los torna quebradizos.

1.5.4 Alternativa al procesamiento general: activación mecánica ^[25-27]

Como se observa en el procesamiento general existen dos etapas principales, Hidrometalúrgica y Pirometalúrgica, las cuales están constituidas por varias sub-etapas de operación en donde los minerales se transforman por reacciones con líquidos y/o gases a elevadas temperaturas y presión, generando: 1). Gran cantidad de subproductos que afecta el porcentaje de recuperación de los metales de interés, 2). Incremento en los costos de operación por el tratamiento de los subproductos, 3). Consumo elevado de energía y 4). Uso de equipamiento especial debido al manejo de reactivos con características de peligrosidad significativas como corrosividad y toxicidad, que se magnifican con el calentamiento de las sustancias.

Como consecuencia, el desarrollo de este procesamiento general es relativamente complicado, y acarrea enormes costos de montaje y de operación. Como una alternativa al procesamiento general de minerales, surge la activación mecánica la cual ofrece la posibilidad de simplificar las metodologías de tratamiento desarrolladas en la actualidad, con el fin de evitar algunas operaciones que trabajan en fase gaseosa y/o líquida y reducir así el número de sub-etapas y costos de montaje-operación.

El pre-tratamiento^o mecánico por molienda intensiva es un procedimiento innovador que mejora la eficiencia del beneficio de minerales a través de varios factores, sobre todo debido a la formación de nuevas superficies y la creación de defectos en la red, que almacenan energía y por tanto disminuyen la energía de activación necesaria en reacciones posteriores; este cambio físico se conoce como activación mecánica. Este tratamiento se lleva a cabo por métodos como pulverizado con molino de bolas, molienda de coloides o molienda a chorros, en donde la energía mecánica es transferida a las partículas de los reactivos, causando cambios como deformación, fricción, fracturas y amorfización, entre otros.

^o Es pre-tratamiento porque luego hay que hacer una extracción selectiva de componentes.

La principal ventaja de este tipo de procesamiento es su simplicidad, ya que al realizar un efectivo mezclado del material, se producen alteraciones y cambios tanto texturales como estructurales, que generan rupturas de enlaces químicos y de las recombinaciones; la presencia de estos defectos en la red cristalina es una forma de almacenar energía en los sólidos, que disminuye la energía de activación de reacciones posteriores y los costos energéticos. Las ventajas que acarrea este tipo de pre-tratamiento son ^[28]:

- Beneficios Físicoquímicos
 - Estabilización de fases
 - Reacciones químicamente limpias a temperatura de ambiente
 - Menor tiempo de reacción
 - Aumento en la solubilidad del material
 - Compuestos con un tamaño de partícula controlado
 - Mayor facilidad de procesado
 - Mejora de algunas propiedades del material
- Beneficios Económicos
 - Ahorro energético en el proceso
 - Reacciones menos costosas
 - Uso de reactivos comerciales de bajo costo.

La Tabla 9, presenta ejemplos de activación mecánica para algunos minerales similares a los considerados en esta investigación. Hay que señalar que este tipo de procesamiento también involucra etapas posteriores como lixiviación, que también son descritas a continuación.

Tabla 9. Ejemplos del proceso de activación mecánica.

| Mineral | Condiciones de Activación Mecánica | Agente de Lixiviación Posterior | Resultados y Comentarios | Ref |
|-----------|--|---|---|------|
| Columbita | <p><i>Molino de bolas</i></p> <p>$T_{mol.} = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ $v_{mol.} = 750\text{ rpm}$ $D_{bolas} = 20\text{ mm}$ $t_{mol.} = 1\text{ h}$</p> | <p><i>Ácido fluorhídrico</i></p> <p>10 %wt de HF Min/liq.=2%w/v $t_{dil.} = 90\text{ min}$ $T_{dil.} = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$</p> | <ul style="list-style-type: none"> • 90% en peso de muestra se diluye. • Parámetros de molienda como $t_{mol.}$, $V_{mol.}$, D_{bolas}, carga media y cantidad de material, afectan el proceso de lixiviación. • Cambios en $vel_{agitación}$ del reactor durante dilución, no afecta proceso. • Ventaja principal reducción en el uso de HF y de la temperatura de dilución. | [29] |

| | | | | |
|--|--|---|--|-------------|
| <p>Concentrado de Nb y Ta</p> <p>Con 66% de (Ta,Nb)₂O₅</p> | <p><i>Molino de bolas</i></p> <p>D_{part}≈100 μm T_{mol.}= 20 °C D_{bolas}= 25.4 mm T_{mol.}= 2-50 h</p> | <p>Ácido clorhídrico + 0.1 M NaF</p> <p>1 % NaF/HCl t_{dil.}= 4h T_{mol.}= 20°C</p> | <ul style="list-style-type: none"> • Molienda húmeda evita el fenómeno de re-aglomeración del material. • Molienda seca es más efectiva a 50h, debido al cambio en la cristalinidad del polvo molido, el 93% de la muestra se diluyo a temperatura ambiente. | <p>[30]</p> |
|--|--|---|--|-------------|

Existe una variación al proceso de activación mecánico, que en resumen corresponde al uso de un agente reductor durante el proceso de molienda para generar reacciones de reducción-oxidación en fase sólida que formen compuestos más fáciles de extraer, lo que evita varias etapas posteriores de purificación, y por lo tanto reduce costos de operación. Este tipo de activación se denomina de reducción mecano-química y en la Tabla 10, se describen algunos ejemplos.

Tabla 10. Ejemplos del proceso de reducción mecano-química.

| Mineral | Condiciones de Activación Mecánica | Agente Reductor | Resultados y Comentarios | Ref . |
|---|---|---|--|-------------|
| <p>Galena (PbS), calcopirita (CuFeS₂) y calcosina (Cu₂S).</p> | <p><i>Molino de bolas planetarias de carburo de W</i></p> <p>T_{mol.}= 25 °C v_{mol}= 500 rpm D_{ball}= 10 mm t_{mol.}= 20 min. D_{part}≈200 μm</p> | <p><i>Polvo de hierro en atmosfera de argón</i></p> | <ul style="list-style-type: none"> • Molienda generó Pb y Cu metálico libre. • Molienda en seco evitó reacciones en fase líquida y/o gaseosa. • La cinética de la reducción fue seguida por rayos X de los productos y reactivos. • Los pasos siguientes de lixiviación selectiva, no fueron estudiados. | <p>[25]</p> |
| <p>Concentrado de celestita (96.12% de SrSO₄)</p> | <p><i>Molino de bolas planetarias de carburo de W</i></p> <p>T_{mol.}= 20 °C v_{mol}= 500 rpm D_{ball}= 10 mm t_{mol.}= 40 min. D_{part}≈600 μm</p> | <p>Na₂CO_{3(ac)}</p> | <ul style="list-style-type: none"> • Se logró 93% de conversión directa de celestita a SrCO₃. • Se evidencia que en la molienda húmeda, la velocidad de conversión depende de la formación de superficies reactivas frescas en el mineral como resultado de la mezcla continua y reducción de tamaño. | <p>[31]</p> |

| | | | | |
|--|--|--|--|------|
| <p>Mineral crudo de pirita (99% de FeS_2)</p> <p>Mineral concentrado de pirita</p> | <p><i>Molino de bolas y vertical agitado</i></p> <p>$T_{\text{mol.}} \approx 20^\circ\text{C}$ $D_{\text{ball}} = 12.5 \text{ mm}$ $D_{\text{part.}} = 1 \text{ mm}$ $m_{\text{Carga}}/m_{\text{Min}} = 10:1$</p> | <p>CaO_{seco}</p> | <ul style="list-style-type: none"> Se utilizaron diferentes molinos para cada uno de los minerales evaluados: En molino de bolas, el mineral crudo de pirita reaccionó completamente con CaO después de 6 h de molienda. En molino vertical agitado, el mineral concentrado por flotación reacciona totalmente luego de 1 hora de molienda. Con un análisis térmico del material se obtuvo mejoras de propiedades físicas. | [32] |
| <p>Compuesto de Nb_2O_5 (99.5%)</p> | <p><i>Molino de bolas planetarias de YSZ*</i></p> <p>$T_{\text{mol.}} \approx 20^\circ\text{C}$ $v_{\text{mol.}} = 300 \text{ rpm}$ $D_{\text{ball}} = 10 \text{ mm}$ $t_{\text{mol.}} = 10\text{-}40 \text{ h}$ $M_{\text{Na}}/M_{\text{Nb}}: 1/1$</p> | <p>$\text{Na}_2\text{CO}_3$</p> | <ul style="list-style-type: none"> Se estudió la síntesis directa de NaNbO_3 por activación mecánica. Se obtuvo que a 40 h de molienda hay presencia significativa del compuesto buscado. <p>* Las bolas YSZ son de óxido de zirconio e itrio de 6.3 g/cm^3.</p> | [33] |

1.5.5 Alternativa al procesamiento general: reducción en fase gaseosa

Existe otra alternativa al procesamiento general que también brinda ventajas como reducción de etapas posteriores, mayores eficiencias de beneficio y menor número de sub-productos y residuos. Estos procesamientos son descritos en la Tabla 11.

Tabla 11. Ejemplos del proceso de reducción gaseosa.

| Mineral /sustancia | Método | Agente Reductor | Resultados y Comentarios | Ref |
|-------------------------|--|---|--|------|
| Ta_2O_5 | <p><i>Fluoración</i></p> <p>$T_{\text{EXP}} = 315; 325; 335; 345^\circ\text{C}$ $t_{\text{EXP}} = 5\text{-}120 \text{ min}$</p> | <p>10% $\text{F}_{2(\text{g})}$ en atmósfera $\text{N}_{2(\text{g})}$</p> | <ul style="list-style-type: none"> Se obtuvo el seguimiento de la cinética de la reacción por termogravimetría. Se demuestra un incremento en la velocidad de la reacción al incrementar la temperatura. | [34] |

| | | | | |
|-----------|--|---|--|------|
| | | | <ul style="list-style-type: none"> • Se obtuvo conversión del 94% del Ta₂O₅, a 345°C y 120 minutos de flujo de F_{2(g)}. • A partir de 305°C la reacción sucede completamente en estado gaseoso. | |
| Columbita | <p>Cloración</p> <p>T_{EXP}= 300-950°C</p> <p>t_{EXP}= 0- 4 h</p> | <p>P(Cl_{2(g)})= 33kPa</p> <p>en atmosfera Ar_(g)</p> | <ul style="list-style-type: none"> • Se realizó el seguimiento de la reacción por termogravimetría, DRX y EDAX; y se comparó con cloración de sus óxidos componentes puros. • Se demuestra un incremento en el % de conversión (cloración) del mineral con el aumento de la temperatura. • Por encima de 500°C, inicia el proceso de la cloración. • La mejor conversión (32.3%) o cloración de la columbita, se obtuvo a 950°C y 4 h de reacción. | [35] |

2. Caracterización e identificación del mineral

2.1 Materiales y métodos

En esta primera parte de la investigación se estudió e identificó un mineral posiblemente estratégico. La muestra del mineral fue obtenida gracias al Grupo de Estudios en Geología Económica y Mineralogía Aplicada (GEGEMA), liderado por el profesor Thomas Cramer del Departamento de Geociencias de la Universidad Nacional de Colombia y proviene de la zona del cerro Hormiga (Vichada-Colombia), ubicado en las coordenadas 4.44123N/-67.82256W. Para conocer las características mineralógicas y químicas del mineral objeto de nuestro estudio, se utilizaron las siguientes técnicas de análisis:

2.1.1 Espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX)

Técnica espectroscópica que utiliza la emisión fluorescente de radiación X, generada al excitar una muestra con una fuente de radiación X; la energía absorbida por los átomos de la muestra genera la producción de rayos X secundarios. Estos rayos X secundarios tiene una intensidad proporcional a la concentración de cada elemento en la muestra, por ello, al cuantificar esta radiación se determina la cantidad de cada elemento presente en la muestra. Ello se debe a que la radiación incidente expulsa electrones de capas interiores del átomo. Los electrones de capas más externas ocupan los lugares vacantes, el exceso energético resultante de esta transición se disipa en forma de fotones, radiación fluorescente (o secundaria), con una longitud de onda característica que depende del gradiente energético entre los orbitales electrónicos implicados y, una intensidad directamente relacionada con la concentración del elemento en la muestra ^[36].

La FRX se utiliza para conocer con rapidez la composición elemental de un material, pues permite determinar los elementos presentes, a excepción de los elementos livianos y de los elementos transuránicos, en muestras sólidas, en polvos y en líquidos. Así mismo, mediante la utilización de patrones adecuados es posible realizar el análisis cuantitativo de los elementos presentes.

Los ensayos de FRX se efectuaron en un espectrómetro MagixPro PW-2440 Philips, con tubo de rodio, cuya sensibilidad es 200ppm, trabajando hasta una potencia máxima de 4 kW y haciendo 11 barridos, excluyendo H, Li, Be, B, C, N, O y los transuránicos. Se detectó semi-cuantitativamente la composición química del mineral con ayuda del software IQ[®] licenciado en el Laboratorio de Fluorescencia de Rayos-X de la Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá.

2.1.2 Petrografía ^[37]

Se realiza en un microscopio de luz transmitida para materiales translucidos y luz reflejada para materiales metálicos. El instrumento posee polarizadores, platina circular y objetivos en aire y aceite con diferentes aumentos, generalmente de 4x, 10x, 50x, 100x y un ocular con una lente de aumento de 10x por lo regular. A través del microscopio de luz transmitida se identifican y semi-cuantifican los elementos presentes en una muestra pétreo, como minerales, mineraloides y componentes orgánicos. Permite la descripción de aspectos texturales como tamaño, forma, disposición y selección, necesarios para la clasificación. Se pueden detallar características como inclusiones, alteraciones y deformaciones de los minerales. A partir de la petrografía se puede determinar el tipo de roca, génesis, procesos diagenéticos y de meteorización.

2.1.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM) ^[38]

Permite obtener imágenes de gran resolución, en materiales pétreos, metálicos y orgánicos; puede ampliar los objetos 200.000 veces o más y a diferencia de la petrografía, permite la visualización en tres dimensiones. Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones. Los electrones del haz

pueden dispersarse en la muestra provocando la aparición de electrones secundarios. Los electrones desprendidos de la superficie (secundarios), son recogidos y contados por un dispositivo electrónico situado a los lados del espécimen. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de la misma en el monitor. El equipo puede poseer un micro-analizador por dispersión de energía de rayos-X (SEM-EDAX), que realiza el cálculo semi-cuantitativo de la composición elemental en un punto, en una sección o en toda la imagen, mapas de elementos y perfiles de distribución de elementos.

Se utilizó un Microscopio electrónico de barrido S4100-HITACHI, con cañón de emisión de campo-FEG con una resolución de 1.5nm a 30kV para realizar un análisis petrográfico de secciones de granos obteniendo información morfológica y topográfica de la superficie del mineral en máxima resolución. También se utilizó un microscopio electrónico de barrido ESEM XL 30 PHILIPS, con sistema de microanálisis EDAX, a 20kV de tensión de aceleración; se realizó un análisis puntual y de micro-inclusiones de varios ejemplos de la muestra del mineral, usando el método de corrección ZAF desarrollado por el software SEMQUANTP[®] licenciado por el Instituto de Ciencias de los Materiales de la Universidad de Valencia-ICMUV (España).

2.1.4 Difracción de rayos X (DRX) ^[39]

Se basa en la incidencia de un haz de rayos-X sobre un material sólido, donde parte del haz se dispersa en todas las direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos-X, que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones que vienen dadas por la Ley de Bragg que relaciona la longitud de onda de los rayos-X, y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado. Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad y difícil de detectar. La difracción permite la identificación de fases cristalinas y es el método más utilizado y confiable en la identificación de minerales, ya que con él se determinan las distancias interplanares y a través de las intensidades de las reflexiones

de las caras cristalinas se puede establecer cantidad y grado de cristalinidad de los minerales presentes.

Para identificar todos los minerales presentes en la muestra, se realizó la DRX de la muestra en polvo al azar y orientada, siguiendo la metodología propuesta por Thorez^[40], según tratamiento normal en un difractómetro automatizado para polvo PHILIPS XPERT PRO con monocromador de radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.542 \text{ \AA}$), trabajando a 60kV y 40mA. Se obtuvo la estructura, el tipo de mineral y se confirmaron algunos datos de composición elemental del mineral, con ayuda del software Match[®] licenciado licenciado en el Laboratorio de difracción de rayos-X de la Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá.

2.1.5 Análisis granulométrico^[39]

Este análisis tiene en cuenta el tamaño de partículas y la proporción en que estas se encuentran. La distribución granulométrica se realizó siguiendo la norma ASTM D422. El procedimiento consiste en adicionar 50g de la muestra en 400ml de agua destilada y 1ml de floculante (silicato de sodio). La mezcla se homogeniza por medio mecánico a 366 rpm, durante 20 minutos. Luego, se pasa por tamices, adicionando agua hasta que salga clara, el retenido en cada malla se seca a 105°C y se halla el peso, los retenidos son almacenados para análisis petrográfico.

2.2 Resultados de la caracterización química y mineralógica

Para caracterizar e identificar la muestra del mineral disponible en primer lugar se abordó el estudio macroscópico de la muestra, por medio de un análisis granulométrico y petrográfico, que proporcionó información de algunas características fácilmente visibles y la distribución por tamaño de los granos. Luego, se realizaron estudios microscópicos, con técnicas de análisis instrumental, tales como fluorescencia de rayos X (XRF), para identificar su composición química y difracción de rayos X (XRD), para conocer la estructura, el tipo de mineral y confirmar algunos datos de composición elemental. Posteriormente, se realizó el análisis puntual y de micro-inclusiones de varios ejemplos, por medio de microscopía electrónica de barrido con sistema de microanálisis (SEM-EDAX). También se realizó un análisis petrográfico de secciones de granos para obtener información morfológica y topográfica de la superficie del mineral en máxima resolución, por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM).

2.2.1 Análisis cualitativo del mineral

La muestra del mineral disponible para el análisis fue recibida en la forma actual de comercialización en la zona (recolección por *barequeo*^f) por lo cual no fue posible realizar un muestreo. Al efectuar un estudio preliminar a nivel macroscópico, se observa fácilmente que la muestra se compone de dos tipos de concentrado de batea, Figura 3: uno denominado C1, el cual es de color negro, de raya negra sobre la porcelana, con elevada tenacidad y dureza, frágil^g pues al romperse evidencia una fractura irregular^g a subconcoidal^h, y superficies con brillo metálico intenso; el otro concentrado, denominado C2, es un concentrado negro de raya gris oscuro sobre la porcelana, con elevada tenacidad y dureza, frágil (al romperse evidencia una fractura irregular a subconcoidal), y superficies con brillo sub-metálico u opaco.

^f Consiste en la separación y recolección de arenas pesadas por medio de una batea

^g Tipo de ruptura de materiales frágiles homogéneos que no sigue planos naturales de separación.



Figura 3. Granos del material disponible para análisis.

2.2.2 Distribución por tamaños

Al efectuar un análisis granulométrico, la Tabla 12 muestra los porcentajes retenidos según tamaño de partícula de la muestra, la cual está constituida por tamaños distribuidos desde grava hasta arenas finas, con una proporción en masa muy homogénea comprendida entre 2 y 10mm, Figura 4.

Tabla 12. Datos del análisis granulométrico

| Tamiz ASTM | Rango (mm) | Masa m_i (g) | %ret. | % no ret. | % ret acu | tipo de grano |
|------------|------------|----------------|-------|-----------|-----------|---------------|
| 3/4" | 20 | 70.9 | 17.7 | 82.3 | 17.7 | Grava |
| 3/8" | 10 | 94.3 | 23.5 | 58.8 | 41.2 | Grava |
| Nº 4 | 5 | 93.7 | 23.4 | 35.4 | 64.6 | Arena Gruesa |
| Nº 10 | 2 | 97.8 | 24.4 | 11.0 | 88.9 | Arena Media |
| Nº 20 | 0,9 | 43.3 | 10.8 | 0 | 100 | Arena Finas |

(% ret.=porcentaje retenido; % no ret.= porcentaje no retenido; %ret acu=porcentaje no retenido acumulado)

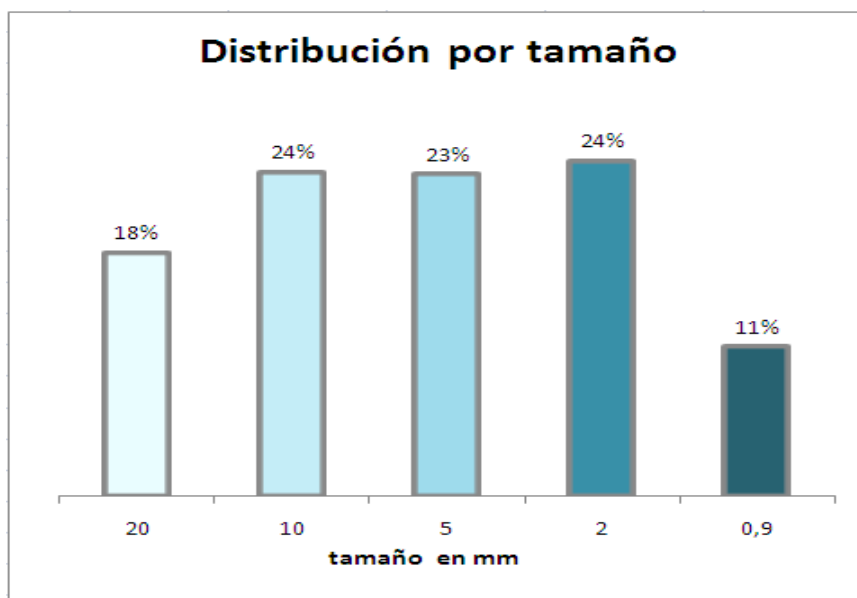


Figura 4. Porcentaje de distribución por tamaño de la muestra

2.2.3 Análisis microscópicos elementales

La Tabla 13, muestra los resultados de la espectrometría de fluorescencia de rayos X-XRF, con la cual se obtuvo por duplicado un análisis preliminar semi-cuantitativo de la composición de las muestras de alrededor de 2mm de tamaño (mayor fracción másica) para C1 y C2. Las muestras homogenizadas fueron trituradas y tamizadas en una malla ASTM E-11-95 N°100 (150 μ m). De esta forma, se encontró que la muestra C1 es un mineral de estaño con 85.4% en peso de SnO₂, con presencia de Ta₂O₅ (5.4%), Nb₂O₅ (1.5%) y TiO₂ (4.6%), en peso. Por su parte, la muestra C2 es un mineral con un importante contenido de Ta₂O₅ (30.3%), SnO₂ (22.53%), Nb₂O₅ (14.1%) y TiO₂ (16.3%), en peso.

Al normalizar las muestras para generalizar los resultados, se puede afirmar que el mineral posee SnO₂ como componente mayoritario (82.9% en peso), con una cantidad considerable de Ta₂O₅ (6.4%), TiO₂ (5.0%), Nb₂O₅ (2.0%) y Fe₂O₃ (1.7%). Además, como mayor impurezas se encuentran Al₂O₃ y SiO₂. A partir de estos resultados se puede afirmar que las muestras posiblemente están constituidas por minerales como casiterita, tantalita-columbita (debido a mayor contenido de tantalio se nombra primero la tantalita) y pegmatita (aluminosilicatos de hierro). Al efectuar un análisis análogo al elemental con

los datos normalizados obtenidos por FRX, se encontró como posible fórmula semi-cuantitativa del mineral: $(\text{Sn}_{0.78}\text{Ti}_{0.09}\text{Ta}_{0.04}\text{Fe}_{0.03}\text{Nb}_{0.02}\text{Al}_{0.02}\text{Si}_{0.01}\text{Mn}_{0.003}\text{W}_{0.001})\text{O}_2$.

Tabla 13. Datos del análisis de XRF

| Compuesto | XRF-2504 (% en peso) | Compuesto | XRF-2907 XRF-3188 (% prom. en peso) | Compuesto | Mezcla C1+C2 (% en peso) |
|--------------------------------|-------------------------|--------------------------------|--|--------------------------------|--------------------------------|
| SnO ₂ | 85.4 | Ta ₂ O ₅ | 30.3 | SnO ₂ | 82.9 |
| Ta ₂ O ₅ | 5.4 | SnO ₂ | 22.5 | Ta ₂ O ₅ | 6.4 |
| TiO ₂ | 4.6 | TiO ₂ | 16.3 | TiO ₂ | 5.0 |
| Nb ₂ O ₅ | 1.5 | Nb ₂ O ₅ | 14.1 | Nb ₂ O ₅ | 2.0 |
| Fe ₂ O ₃ | 1.4 | Fe ₂ O ₃ | 7.7 | Fe ₂ O ₃ | 1.7 |
| Al ₂ O ₃ | 0.6 | MnO | 3.1 | Al ₂ O ₃ | 0.6 |
| SiO ₂ | 0.5 | W | 1.9 | SiO ₂ | 0.5 |
| Otros | 0.5 | Al ₂ O ₃ | 0.9 | W | 0.1 |
| | | SiO ₂ | 0.6 | MnO | 0.1 |
| | | Otros | 2.5 | Otros | 0.6 |

Al realizar una identificación de los minerales y caracterización estructural por medio de difracción de rayos X-DRX con el software Match y la base de datos on-line del ICDDⁱ, se obtuvieron los difractogramas mostrados en las Figuras 5 y 6. De esta manera, para C1 es evidente que los picos predominantes detectados corresponden a un mineral de casiterita (Entry number: 96-900-7434) con un 96% de correspondencia entre parámetros de los difractogramas; este porcentaje mayoritario dificulta identificar con esta técnica los minerales asociados con los óxidos de Ta, Nb y Ti y Fe.

ⁱ. The Internacional Centre for Diffraction Data.

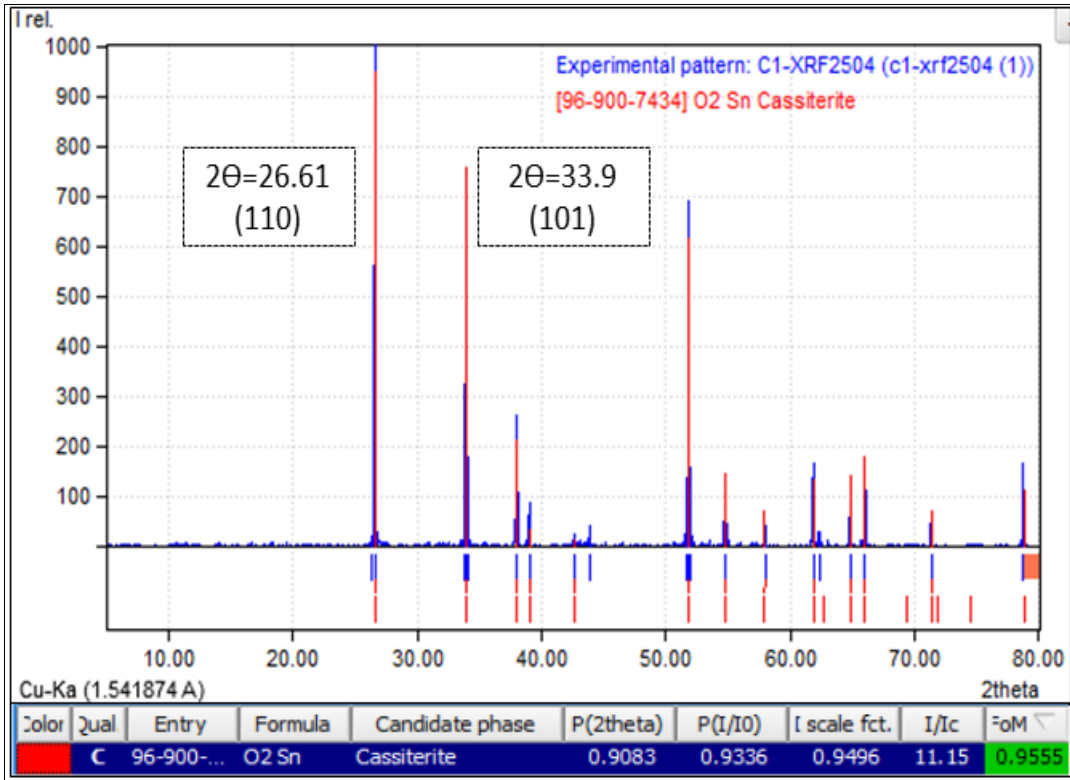


Figura 5. Difractograma de la muestra C1 con análisis de perfil.

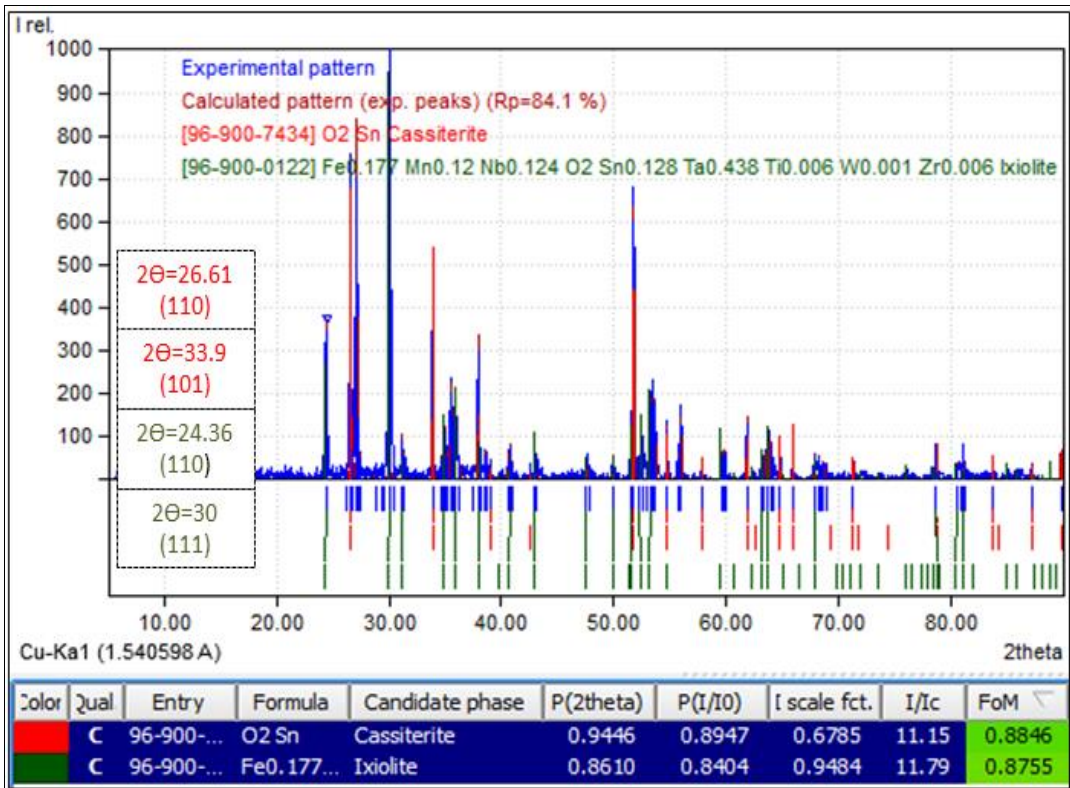


Figura 6. Difractograma de la muestra C2 con análisis de perfil.

Por otra parte, la muestra C2 probablemente es una mezcla de un mineral de casiterita con un mineral de ixiolita, el cual está constituido por una mezcla de una parte de casiterita con otra de tantalita-columbita (Entry number: 96-900-0112); se encontró una correspondencia entre parámetros de los difractogramas del 88% para ambos minerales, cuya relación de cantidad es del 58% para la ixiolita y 42% para la casiterita, valor que es confirmado también con los datos FRX para C2.

2.2.4. Análisis micropuntual y de inclusiones microscópicas

Para conocer como están asociados, los minerales identificados: casiterita, ixiolita e impurezas amorfas, se determinó la morfología y la composición puntual de varias muestras de C1 y C2. La Figura 7, presenta fotografías SEM con distintos aumentos: en la parte (a), se observa con 35x aumentos, una textura irregular y el tamaño relativo ($\approx 2\text{mm}$) de las muestras C1 y C2, diferenciándose fácilmente ya que esta última manifiesta unas zonas claras atribuidas a una mayor proporción de asociaciones con elementos de elevado peso molecular, manifestación confirmada también con los resultados de FRX para C2. La parte (b) a 80x aumentos, muestra la textura anhédrica^j del grano C1 con tamaño relativo de 1mm, el cual es típico para cristales de casiterita. ^[41]

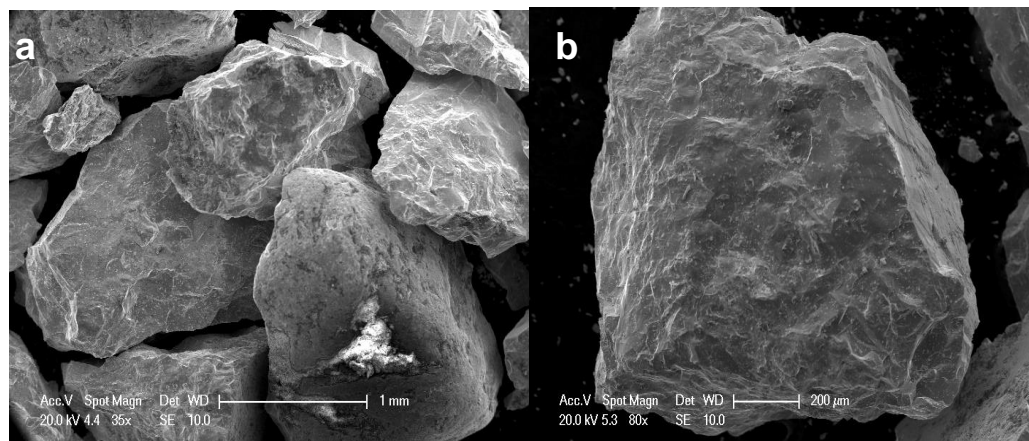


Figura 7. Microfotografías SEM (S-4100-HITACHI) de muestras mezcladas (a) y C1 (b).

^j. Anhédrica: no presenta una cristalización definida.

Se realizó además un análisis micropuntual a varios granos de C1. La Figura 8, presenta los aumentos realizados con SEM (S-4100-HITACHI) para evidenciar la morfología de su estructura, encontrando un agregado masivo^k muy homogéneo que no evidencia inclusiones microscópicas, pero si algunas formas granulares de $\approx 1\mu\text{m}^2$ de tamaño (parte (d) de la Figura 8) analizados más adelante. La Figura 9 muestra los resultados del análisis micropuntual a cinco diferentes granos de C1 por medio del ESEM XL 30 PHILIPS, cuantificando la composición química de la superficie de C1, la cual presenta un alto contenido en óxido de estaño ($\text{SnO}_2 \approx 75.2\%$ en peso), enriquecida con óxidos de hierro ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \approx 11.4\%$) y de tantalio (como $\text{TaO} \approx 6.2\%$), y con bajo contenido en óxidos de niobio ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \approx 1.4\%$) y de titanio ($\text{TiO}_2 \approx 1.4\%$).

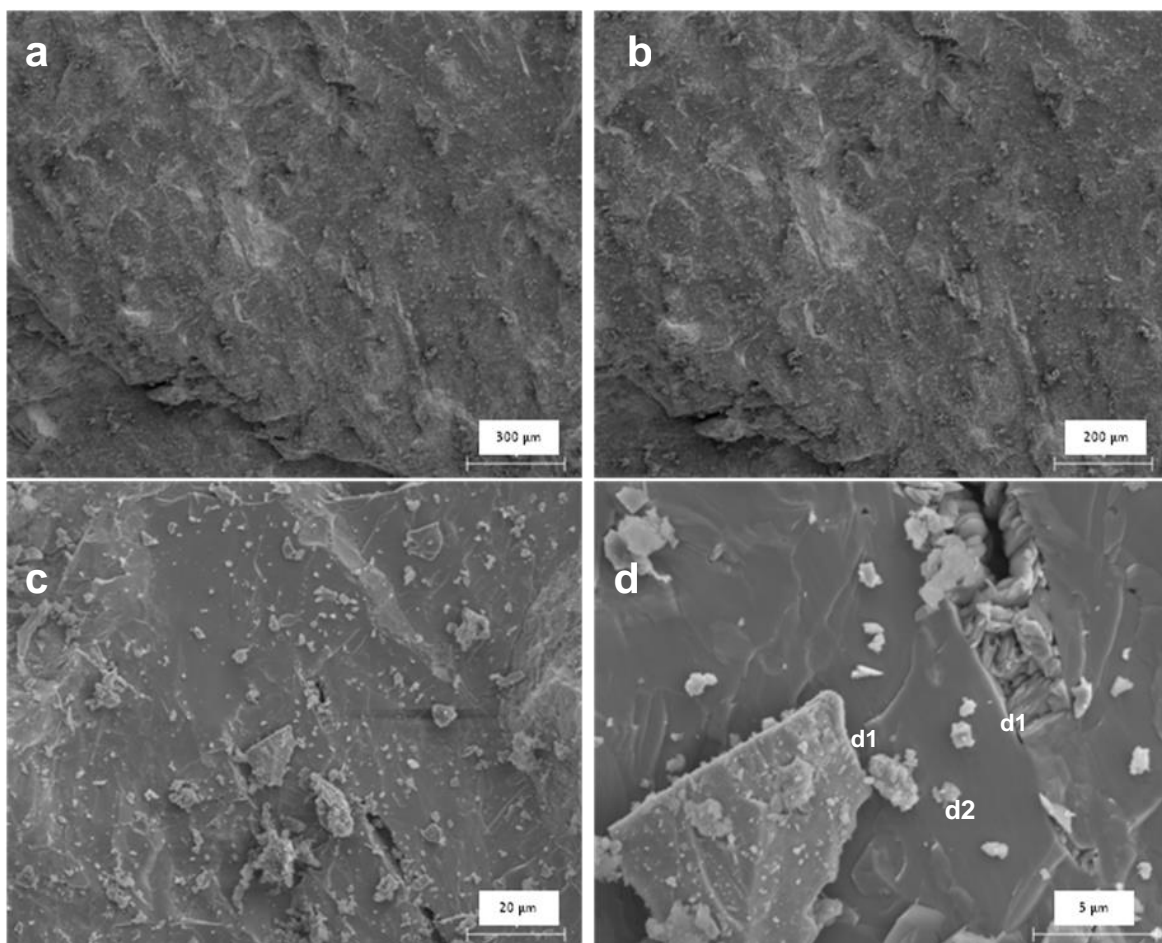


Figura 8. Microfotografías SEM a 80x, 100x, 1000x y 5000x aumentos.

^k. Agregados minerales compactos y sin forma particular.

A partir de estos resultados puede confirmarse que la muestra de C1 es un mineral de casiterita con una presencia importante de óxidos de tántalo y niobio (mayor contenido de Ta que Nb); además, debido a la presencia de Si, Al y Fe, se puede indicar que durante el proceso de mineralización de la casiterita pudo existir la presencia de una pegmatita (aluminosilicatos de hierro) ^[42-43].

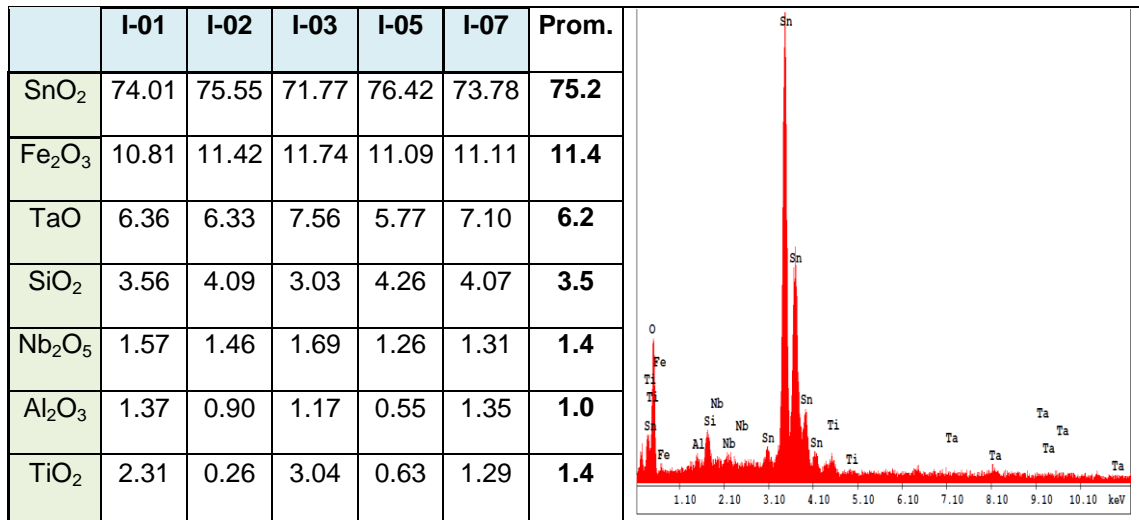


Figura 9. Ejemplo de resultados microanálisis EDAX a muestra C1.

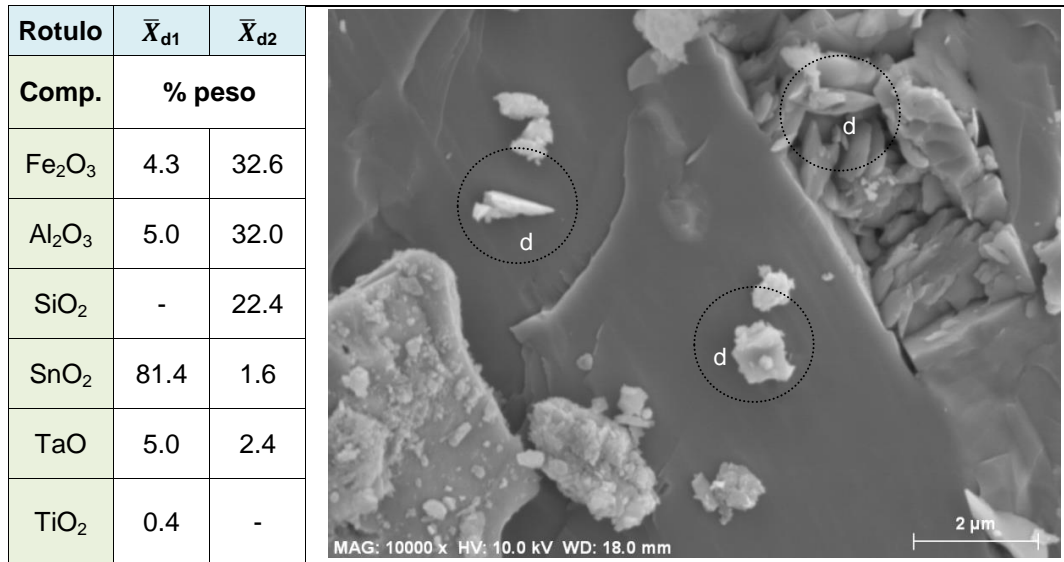


Figura 10. Microfotografía SEM y análisis EDAX de la muestra C1 a 10.000x aumentos.

Para cuantificar las formas granulares de $\approx 1\mu\text{m}^2$ halladas en la superficie de C1, parte (d) Figura 8. Se realizó un análisis micropuntual de varios de estos gránulos por medio del ESEM XL 30 PHILIPS. La Figura 10, muestra una microfotografía a 10000 aumentos de un grano de la muestra C1, cuyo análisis de un área entre $1-2\mu\text{m}^2$, revela que los gránulos alargados d1, que se encuentran aislados o íntimamente relacionados con la estructura del mineral, excluyendo la cantidad de SnO_2 , son microagregados compuestos por óxido de tantalio, hierro y aluminio, compuestos que pertenecen a la tantalita-columbita; mientras tanto d2 exhibe aluminosilicatos de hierro, composición típica de una pegmatita.

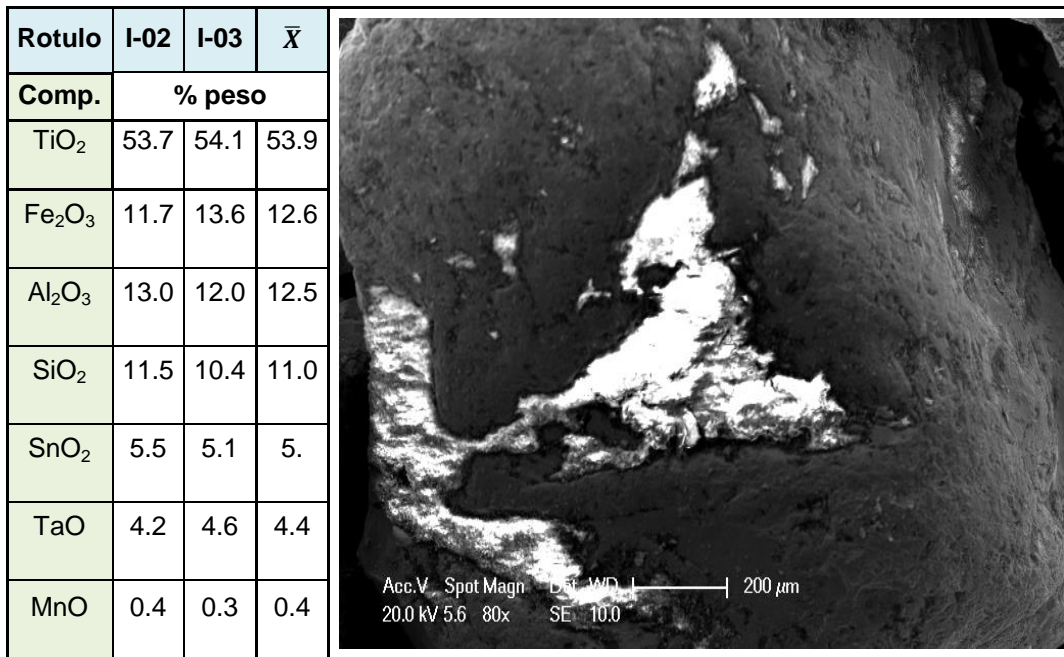
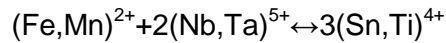


Figura 11. Microfotografía SEM y análisis puntual EDAX de incrustación en C2.

Con respecto a C2, posible mezcla de casiterita-ixiolita según resultados de FRX y DRX, la Figura 11, muestra un microanálisis EDAX por duplicado en un área entre $1-2\mu\text{m}^2$ a un grano cuya incrustación fue evidente en la parte inferior izquierda en parte (a) de la Figura 7. Esta inclusión microscópica posee un alto contenido en óxido de titanio ($\text{TiO}_2 \approx 54\%$ en peso), enriquecida con óxidos de hierro ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \approx 13\%$), aluminio ($\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 12\%$) y silicio ($\text{SiO}_2 \approx 11\%$). A partir de estos análisis SEM-EDAX, se puede afirmar que en las zonas claras de la muestra C2 se encuentra mayor proporción de impurezas en comparación con las zonas oscuras ^[44]. Las impurezas son generadas por la mineralización de la mezcla de casiterita-ixiolita en presencia de un mineral de pegmatita.

Para generalizar los resultados de caracterización del mineral, la Tabla 14 muestra una relación másica $(Ta + Nb)/(Fe + Mn)$ obtenida a partir de los análisis micropuntuales de cinco diferentes granos de C1 por medio del ESEM XL 30 PHILIPS (Figura 9). Esta relación másica menor a dos (2) en todos los casos, indica que la sustitución catiónica por parte del mineral de tantalita-columbita de los componentes del mineral de casiterita (mineral presente en mayor proporción másica), puede ser atribuido, según Neiva A.M.R, a la velocidad de disminución de la temperatura durante el proceso de cristalización, la cual es definida por la sustitución ideal de componentes dada por el mecanismo:



Este mecanismo se llevó a cabo como resultado de la alteración combinada de la presión, la temperatura y la composición, lo cual generó variaciones en condiciones como la temperatura de falla, cambios en la fugacidad de oxígeno, variación de actividades, cambios de equilibrio de la fase fluida, entre otros. Este mecanismo está soportado por varios estudios que evidencian la incorporación de Fe, Mn, Nb, Ta and Ti en casiteritas [43,45].

Tabla 14. Análisis de contenidos de minerales que contienen Ta y Nb.

| Rotulo | $\frac{Fe+Mn}{Nb+Ta}$ | Nb/Ta | Fe/Mn |
|--------|-----------------------|-------|-------|
| I-01 | 0.956 | 0.145 | 10.6 |
| I-02 | 1.253 | 0.171 | 17.9 |
| I-03 | 1.088 | 0.169 | 13.4 |
| I-05 | 1.313 | 0.162 | 27.3 |
| I-07 | 1.142 | 0.140 | 11.0 |

3. Contribución al mejoramiento de la metodología de beneficio

A partir de la información obtenida en la primera parte de esta investigación, se propone desarrollar un posible mejoramiento en el beneficio de este mineral, que constituya una alternativa al procesamiento general existente para este tipo de minerales. Para ello se utiliza un proceso de activación mecánico, el cual puede simplificar el procedimiento, ya que evita y facilita algunas etapas del tratamiento, reduciendo costos de operación e incrementando el valor agregado del material. Se busca de esta forma contribuir al ideal de minería ambiental y socialmente sostenible.

Como objetivo principal de esta parte de la investigación, se pretendió establecer la línea base de un pre-tratamiento de activación, ya sea mecano-químico o solo mecánico, que evite utilizar el proceso Pirometalúrgico y facilite el proceso Hidrometalúrgico mostrado en la Figura 2. Se busca con esto reducir requerimientos energéticos, operaciones en fase gaseosa, número de sub-etapas, sub-productos y residuos, costos de montaje-operación, uso de sustancias muy corrosivas, equipo especializado, entre otros. El esquema de beneficio que se desarrolló se describe a continuación.

3.1 Reducción de tamaño y clasificación del mineral

La reducción de tamaño se desarrolló a nivel de laboratorio y se utilizó una mezcla de los minerales identificados en el capítulo 3. En primer lugar se efectuó una trituración manual por mecanismo de impacto, para posteriormente usar un molino de bolas en donde se efectuó el proceso de activación de 1g de muestra seca triturada, con una velocidad de rotación de 300 rpm que corresponde al 60% de la velocidad crítica, con una carga total de la mitad del volumen del cilindro ($\approx 15\text{ml}$), y utilizando bolas de cromo de varios diámetros comprendidos entre 1-10mm.

3.2 Proceso de activación mecánica

Al realizar una aproximación del consumo energético que se evitaría al utilizar el pretratamiento de activación, encontramos según Kirk-Otmer^[47], que para mantener un horno a 1773K (temperatura a la cual el estaño fundiría), se requieren 3100 julios por gramo de material, mientras que el proceso de molienda intensiva con una hora de operación tiene un consumo de 41.4 julios por gramo, lo cual significa que energéticamente es favorable el uso de un proceso de activación, ya que su puede generar un posible ahorro del $\approx 98.7\%$ de la energía requerida para que funcione durante una hora el proceso Pirometalúrgico descrito en la sección 1.5.2.1.

De esta manera, como se describió en la sección 1.5.4, el proceso de activación puede mejorar su eficiencia con el uso de un agente reductor, es decir desarrollando un proceso de activación o de reducción mecano-química, facilitando posteriores etapas de extracción y beneficio por la formación de compuestos mayormente solubles. Por lo tanto, se propone usar un agente reductor para evaluar estos dos tipos de activación simultáneamente. Para tal fin se utiliza un diseño factorial completo 2^3 , que evalúa como los efectos y el concepto de interacción entre factores críticos afectan el rendimiento de la activación.

Según información de las referencias [25 hasta la 33], los factores que influyen en el proceso de activación son el diámetro de partícula, el diámetro de las bolas utilizadas, la temperatura de la molienda, la velocidad de molienda, el agente reductor añadido y la relación másica entre agente reductor-muestra de mineral. Como factores críticos se identificaron: 1) la temperatura, 2) el tiempo de molienda, 3) el tipo de agente reductor añadido y 4) la relación másica agente reductor-muestra de mineral; como se quiere evitar el suministro adicional de energía al proceso, se evaluará este a la temperatura que alcance la molienda intensiva, por lo tanto se decidió estudiar los tres últimos factores.

La Tabla 15, muestra los factores críticos y su dominio experimental; como estos factores son continuos este dominio puede expresarse en función de valores máximo y mínimo, a los cuales se les atribuyen valores con notación codificada (-1) al nivel inferior y (+1) al

superior; esta notación es útil para un factor discreto, ya que permite obtener una estimación numérica de su efecto a pesar de que el factor no toma valores numéricos.

Tabla 15. Factores y dominio experimental

| Factores | Dominio experimental | |
|--|----------------------|-----------|
| | Nivel (-) | Nivel (+) |
| X ₁ : Tiempo de activación (horas) | 10 | 40 |
| X ₂ : Relación másica agente reductor/muestra | 1:1 | 4:1 |
| X ₃ : Agente reductor | MgO | Al |

La Tabla 16, muestra la matriz de experimentos que se obtiene combinando los dos niveles de los tres factores; cada fila es un experimento y cada columna es un factor estudiado. Este diseño se denomina factorial completo 2^3 y la posición de estos 8 experimentos es el dominio experimental. Cada factor estudiado solo toma dos valores extremos, -1 y +1, con el fin de poder obtener información con menor incertidumbre, realizando el mínimo número de experimentos.

Tabla 16. Matriz de experimentos

| | Matriz de experimentos | | | Plan de experimentación | | |
|---|------------------------|----------------|----------------|-------------------------|------------------|-------------|
| | X ₁ | X ₂ | X ₃ | Tiempo (h) | Ag. Red. muestra | Agente Red. |
| 1 | - | - | - | 10 | 1:1 | MgO |
| 2 | + | - | - | 40 | 1:1 | MgO |
| 3 | - | + | - | 10 | 4:1 | MgO |
| 4 | + | + | - | 40 | 4:1 | MgO |
| 5 | - | - | + | 10 | 1:1 | Al |
| 6 | + | - | + | 40 | 1:1 | Al |
| 7 | - | + | + | 10 | 4:1 | Al |
| 8 | + | + | + | 40 | 4:1 | Al |

La Tabla 17, muestra el orden en que se suman y restan las respuestas según el método de la matriz de efectos, representada en la Figura 12, reduciendo de esta manera la incertidumbre del valor estimado.

Tabla 17. Orden de cálculo de los efectos.

| Efecto | | |
|-----------|-------------|--|
| promedio | b_0 | $(+y_1+y_2+y_3+y_4+y_5+y_6+y_7+y_8)/8$ |
| t | b_t | $(-y_1+y_2-y_3+y_4-y_5+y_6-y_7+y_8)/4$ |
| M | b_M | $(-y_1-y_2+y_3+y_4-y_5-y_6+y_7+y_8)/4$ |
| R | b_R | $(-y_1-y_2-y_3-y_4+y_5+y_6+y_7+y_8)/4$ |
| t x M | b_{txM} | $(+y_1-y_2-y_3+y_4+y_5-y_6-y_7+y_8)/4$ |
| t x R | b_{txR} | $(+y_1-y_2+y_3-y_4-y_5+y_6-y_7+y_8)/4$ |
| M x R | b_{MxR} | $(+y_1+y_2-y_3-y_4-y_5-y_6+y_7+y_8)/4$ |
| t x M x R | b_{txMxR} | $(-y_1+y_2+y_3-y_4+y_5-y_6-y_7+y_8)/4$ |

*Tiempo de reacción (t), relación másica agente reductor/muestra (M), tipo de agente reductor (R).

| | Promedio | t | M | R | txM | txR | MxR | txMxR |
|---|----------|---|---|---|-----|-----|-----|-------|
| 1 | + | - | - | - | + | + | + | - |
| 2 | + | + | - | - | - | - | + | + |
| 3 | + | - | + | - | - | + | - | + |
| 4 | + | + | + | - | + | - | - | - |
| 5 | + | - | - | + | + | - | - | + |
| 6 | + | + | - | + | - | + | - | - |
| 7 | + | - | + | + | - | - | + | - |
| 8 | + | + | + | + | + | + | + | + |

Figura 12. Matriz de los efectos.

Para evaluar el rendimiento del proceso de activación mecánica según variación de los factores críticos descritos en la Tabla 15 y condiciones de molienda intensiva descritos en la Tabla 18, se utilizó como técnica de seguimiento el método de cuantificación mediante difracción de rayos-X de una muestra patrón, tomando los difractogramas de la muestra sin tratamiento y de los agentes reductores utilizados como muestras patrón. Debido a la variabilidad que puede presentarse en este tipo de mediciones por diferencias en las condiciones de medición, se tomó un trazador de referencia en un rango comprendido entre 8 y 10.5° de 2θ y a partir de esta referencia se efectuó una evaluación estadística de la variación de la intensidad de los principales planos cristalinos de los minerales de casiterita e ixiolita identificados (Ver análisis estadístico en anexos).

Tabla 18. Condiciones de desarrollo de la molienda intensiva

| | |
|--------------------------------|----------------------------------|
| Mineral | ≈83% en peso de SnO ₂ |
| Tipo de molienda | De bolas seca |
| Temperatura de molienda | 20 °C |
| D _{particula} entrada | 2 mm |
| D _{particula} salida | <0.146 mm (Malla N°200) |
| Velocidad de rotación molino | 300 rpm |
| Carga total | ½ carga del cilindro |
| D _{bolas} molienda | 1 a 10 mm |
| Tipo de bolas | De cromo |

3.3 Lixiviación en medio ácido

La lixiviación química del material procesado, se llevó a cabo con base en las metodologías propuestas por Mahmoud ^[48] y Olanipekum ^[49], las cuales se enfocan a lixivitaciones de metales del grupo del platino y de minerales de ilmenita, respectivamente. La metodología desarrollada por Mahmoud propone digestiones con H₂SO₄ y NaCl, a temperaturas por encima de 90°C; por su parte, Olanipekum desarrolla un estudio cinético de la lixiviación de un mineral de titanio en HCl, evaluando efectos como velocidad de agitación, tamaño de partícula, concentración del ácido y la temperatura.

La Tabla 19, muestra el esquema de experimentación adoptado para el mineral estudiado, definiendo las variables y los parámetros de experimentación. Esta adaptación de las metodologías de lixiviación se hizo considerando el contenido de elementos metálicos identificados en el capítulo 2 y utilizando condiciones de temperatura y concentración de ácido similares a las propuestas por las metodologías descritas. De esta manera a las diferentes muestras se les cuantificara el contenido de elementos metálicos que se disuelven y se realizara un balance metalúrgico del proceso, por lo tanto, no es necesario buscar la tendencia de una variable respuesta mediante un análisis estadístico.

Tabla 19. Esquema de experimentación propuesto para lixiviación acida

| N° | Variable a estudiar | Condiciones constantes | |
|----|----------------------------|--|------|
| 1 | Concentración del HCl | Masa de mineral≈ 0.500g Volumen del ácido= 75ml Diámetro de partícula < 75µm Temperatura de lixiviación= 70°C Velocidad de agitación= 300rpm | |
| 2 | | | 7.2M |
| 3 | | | 8.4M |
| 4 | Temperatura de lixiviación | Masa de mineral≈ 0.500g Volumen del ácido= 75ml Diámetro de partícula < 75µm Concentración de HCl= 7.2M Velocidad de agitación= 300rpm | |
| 5 | | | 70°C |
| | | 90°C | |

El esquema de experimentación propone estudiar las variables críticas de los procesos de lixiviación con ácido clorhídrico, utilizando como reactor tipo Batch, un balón de tres bocas equipado con un termómetro, un agitador magnético y un condensador con reflujo para los vapores ácidos; el balón fue calentado con una manta de calentamiento con una variación de temperatura de $\pm 1^\circ\text{C}$. Como técnica de seguimiento se utilizó FRX tomando alícuotas de 2ml cada hora durante cinco horas.

Según la información consultada, en todos los casos, la dilución de los minerales aumenta con la disminución del diámetro de las partículas de los minerales, por lo cual no se propone estudiar esta variable en este esquema de experimentación y se escoge un diámetro común de estudio como el proporcionado por la malla ASTM E-11-95 N°200($<75\mu\text{m}$). De igual manera, según la información obtenida, no se evidencia un efecto significativo con el cambio de la velocidad de agitación, por lo que tampoco se toma como variable de estudio y se escoge una velocidad típica de 300 rpm.

3.4 Resultados y discusión de la metodología desarrollada

3.4.1. Reducción de tamaño y clasificación del mineral

Al realizar la trituración por impacto mecánico, se obtuvo una granulometría final de alrededor de 2mm; posteriormente estos triturados fueron llevados a un molino de bolas para realizar las pruebas descritas en el proceso de activación, sección 1.5.4. Los materiales molidos fueron clasificados granulométricamente en tamices ASTM E11-04 (o serie Tyler), dispuestos en una secuencia de malla N°50 y N°100, en un tamizaje de 15 minutos. Esta disposición de tamices permitió determinar tres fracciones de tamaño: 20% corresponde a un tamaño mayor a 0.295mm, 18% corresponde a un valor entre 0.294-0.147mm y 62% a un tamaño menor a 0.146mm.

3.4.2. Proceso de activación mecánica

Para conocer la eficiencia del proceso de activación para este mineral, se utilizó el método de cuantificación mediante difractogramas de rayos-X de muestras patrón, bajo condiciones de medición similar de todas los ensayos con presencia de un trazador; así se evaluó el cambio de la intensidad (disminución de conteos) de los principales planos cristalinos de los minerales identificados en el capítulo 2; contra los difractogramas obtenidos al realizar las ocho (8) pruebas descritas en la Tabla 16. Los planos cristalinos evaluados fueron (110), (101) y (211) para la casiterita, así como también los planos (111) y (110) para la ixiolita.

El porcentaje de afectación de intensidad de la DRX de dichos planos, se evaluó tomando el perfil completo de los difractogramas y evaluando cada uno de los planos descritos utilizando el software Match®, el cual utiliza métodos no lineales de mínimos cuadrados donde se afina el desplazamiento del ángulo 2θ y la función de perfil (o coeficiente másico de absorción global). Todos los cálculos poseen su estadística correspondiente (Ver Anexos de análisis datos DRX).

La Tabla 20, muestra las ocho respuestas combinadas para cada uno de los cinco planos cristalinos evaluados; estas respuestas se combinan para obtener ocho informaciones por columna: el valor medio, tres efectos principales, tres efectos de interacción entre dos factores y un efecto de interacción de tres factores. La Tabla 21, muestra los cálculos de los efectos para los cinco planos al desarrollar los ocho experimentos descritos.

Tabla 20. Respuesta del desarrollo de la matriz de experimentos según método factorial.

| | Matriz de experimentos | | | Plan de experimentación | | | Respuesta (% del cambio de intensidad del plano cristalino) | | | | |
|---|------------------------|----------------|----------------|-------------------------|--------------------|-------------|---|-------|-------|----------|-------|
| | X ₁ | X ₂ | X ₃ | Tiempo (h) | Ag.Red. muestra | Agente Red. | Casiterita | | | Ixiolita | |
| | | | | | | | (110) | (101) | (211) | (111) | (110) |
| 1 | - | - | - | 10 | 1:1 | MgO | 13 | 0 | 16 | 26 | 0 |
| 2 | + | - | - | 40 | 1:1 | MgO | 16 | 0 | 19 | 21 | 0 |
| 3 | - | + | - | 10 | 4:1 | MgO | 18 | 0 | 15 | 25 | 0 |
| 4 | + | + | - | 40 | 4:1 | MgO | 29 | 26 | 45 | 50 | 0 |
| 5 | - | - | + | 10 | 1:1 | Al | 32 | 31 | 39 | 46 | 0 |
| 6 | + | - | + | 40 | 1:1 | Al | 34 | 28 | 35 | 48 | 0 |
| 7 | - | + | + | 10 | 4:1 | Al | 52 | 49 | 52 | 64 | 14 |
| 8 | + | + | + | 40 | 4:1 | Al | 27 | 28 | 41 | 50 | 0 |

Tabla 21. Cálculo de los efectos (% de variación) para cada plano cristalino evaluado.

| Efecto | | Valor | | | | |
|-----------|------------------------|------------|-------|-------|----------|-------|
| | | Casiterita | | | Ixiolita | |
| | | (110) | (101) | (211) | (111) | (110) |
| Promedio | b ₀ | 28 | 20 | 33 | 41 | 2 |
| t | b _t | -2 | 1 | 5 | 2 | -3 |
| M | b _M | 7 | 11 | 11 | 12 | 3 |
| R | b _R | 17 | 27 | 18 | 21 | 3 |
| t x M | b _{t x M} | -5 | 2 | 5 | 3 | -3 |
| t x R | b _{t x R} | -9 | -12 | -12 | -8 | -3 |
| M x R | b _{M x R} | -1 | -2 | -1 | -2 | 3 |
| t x M x R | b _{t x M x R} | -9 | -11 | -8 | -11 | -3 |

*Tiempo de reacción (t), relación másica agente reductor/muestra (M), tipo de agente reductor (R).

Cada uno de estos efectos es analizado a continuación según orden creciente de complejidad:

Valor medio, b₀:

- Indica alrededor de cual valor de la columna han variado las respuestas que corresponde al valor predicho en el centro del dominio; sin embargo, en este caso carece de sentido porque es imposible experimentar en estas condiciones, ya que no existe un agente reductor intermedio entre MgO y Al.

Efectos principales (b_t , b_M y b_R):

- Evaluando cómo cada uno de estos factores afecta la respuesta, se evidencia que el tipo de agente reductor R y la relación másica M, afectan en una mayor proporción la estructura de la mezcla casiterita-ixiolita, ya que un cambio del agente reductor de MgO a Al y de relación másica de 1:1 a 4:1, altera la intensidad (en %) de cada plano en un valor medio de $b_{R\text{-casiterita (110)}}=17$, $b_{R\text{-casiterita (101)}}=27$, $b_{R\text{-casiterita (211)}}=18$, $b_{R\text{-ixiolita (111)}}=21$, $b_{M\text{-casiterita (110)}}=7$, $b_{M\text{-casiterita (101)}}=11$, $b_{M\text{-casiterita (211)}}=11$ y $b_{M\text{-ixiolita (111)}}=12$.
- El cambio en t de 10 a 40h (b_t), no evidencia modificación significativa de la intensidad de los planos cristalinos. Además, el signo negativo hallado para algunos planos, indica que la estructura cristalina no se altera con la variación de tiempo.
- Observando sólo estos los efectos principales, las mejores condiciones para modificar la estructura de los planos cristalinos de la mezcla de minerales casiterita-ixiolita puede ser menor tiempo de molienda (t=10h), alta relación másica (M=4:1) y como agente reductor Al. Sin embargo, esta interpretación debe evaluarse con las siguientes interacciones entre factores críticos.

Efectos de interacción de dos factores, $b_{M \times R}$, $b_{t \times M}$ y $b_{t \times R}$:

En este análisis se evalúa la existencia o no de efectos de interacción significativos, por los cuales no se podría interpretar individualmente el valor de cada efecto principal (b_t , b_M , b_R). Por lo tanto la Figura 13, muestra los porcentajes de variación de la intensidad de cada plano estudiado y permite comprender fácilmente el efecto de cada factor por pares de experimentos, los cuales se analizaron de la siguiente manera:

- Comparando cada par de experimentos con el mismo t y R (cara inferior del cubo frente al de la cara superior, variar M de 1:1 a 4:1), en la mayoría de experimentos existe un incremento en el porcentaje de cambio de la estructura de todos los minerales identificados. Utilizando aluminio como agente reductor, los planos (110), (101) y (211) de la casiterita, presentan incrementos promedio del 7%, 9% y 10% respectivamente. Por su parte, los planos de la ixiolita (111) y (110), presentan incrementos promedio del 10% y 7% respectivamente. Por lo tanto, cambiar de relación másica de 1:1 a 4:1, tiene un efecto apreciable en la estructura del conjunto casiterita-ixiolita.

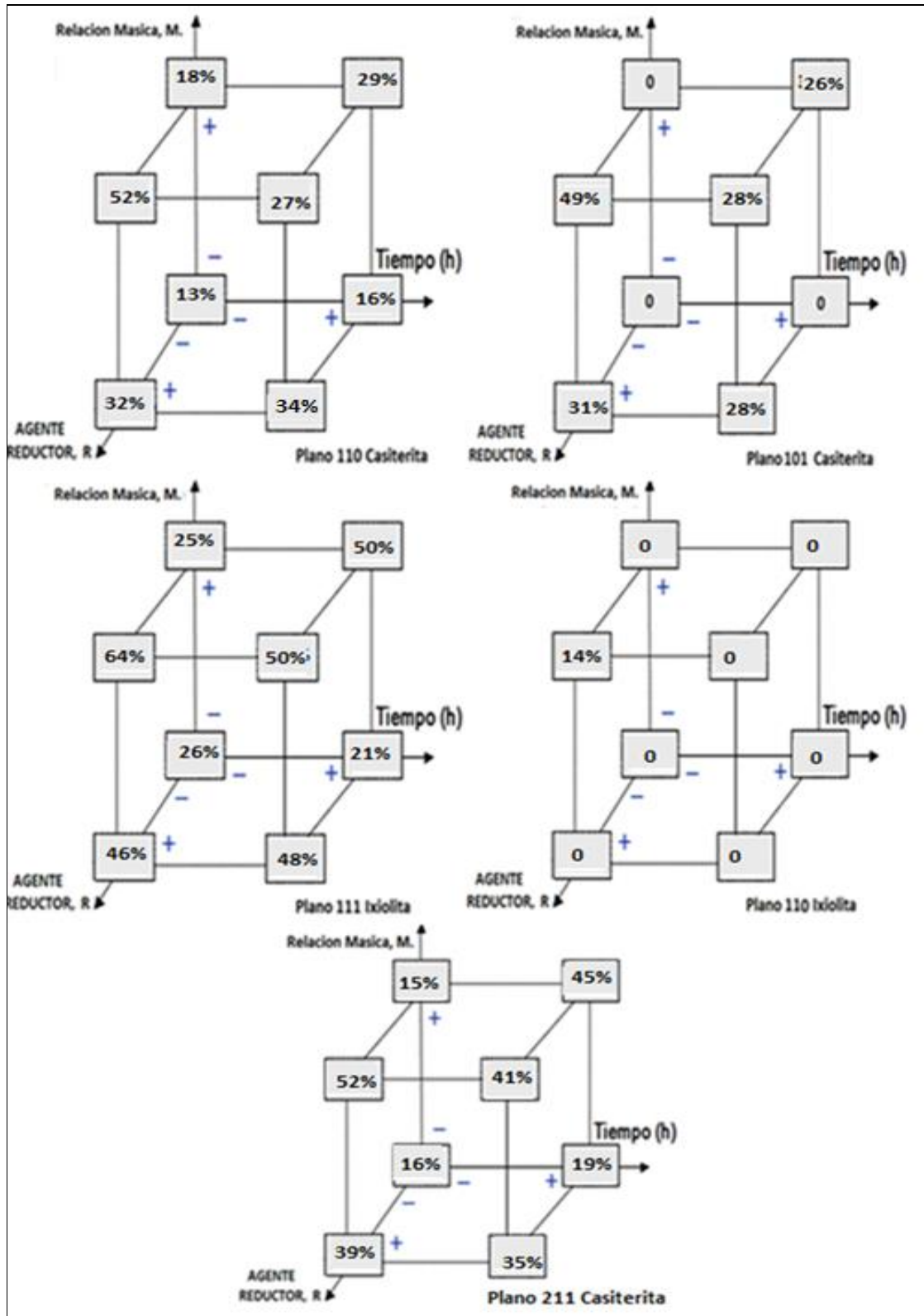


Figura 13. Porcentajes (%) de cambio obtenidos en los experimentos del diseño factorial completo 2^3 .

- Comparando cada par de experimentos con el mismo t y M (cara posterior del cubo frente a la cara delantera variar R de MgO a Al), en la mayoría de experimentos existe un incremento en el porcentaje de cambio de la estructura de todos los minerales identificados. Usando 4:1 como relación másica, los planos (110), (101) y (211) de la casiterita, presentan incrementos promedio del 16%, 26% y 17% respectivamente. Por su parte, los planos de la ixiolita (111) y (110), presentan incrementos promedio del 20% y 7% respectivamente. Por lo tanto, cambiar de tipo de agente reductor de MgO a Al, tiene un efecto apreciable en la estructura del conjunto casiterita-ixiolita.
- Comparando cada par de experimentos con la misma M y R (cara izquierda del cubo frente a la cara derecha del cubo, variar tiempo de molienda de 10 a 40 h), en la mayoría de experimentos existe un descenso en el porcentaje de cambio de la estructura de todos los minerales identificados. Usando 4:1 como relación másica, los planos (101) y (211) de la casiterita, presentan descensos promedio del -5% y -10% respectivamente. Por su parte, el plano de la ixiolita (111) presentan descenso promedio del -6%. Por lo tanto, cambiar de tiempo de molienda de 10 a 40 h, tiene un efecto adverso en este efecto.
- Se confirma observación generada de los efectos principales, las mejores condiciones para modificar la estructura de los planos cristalinos de la mezcla de minerales casiterita-ixiolita son tiempo de molienda (t=10h), alta relación másica (M=4:1) y como agente reductor Al.

Efecto de interacción de tres factores, b_{tMxR} :

- b_{tMxR} indica que el efecto de un factor depende del valor combinado de los otros dos factores. Los valores negativos obtenidos determinan que el porcentaje de afectación generada no es significativa para los planos evaluados, esta condición es habitual, ya que los efectos de interacción son cada vez menos importantes cuantos más factores se consideran en la interacción.

De manera general, la finalidad de este análisis fue el de evaluar la presencia del proceso de activación mecano-química y en simultánea la activación mecánica; según el anterior análisis (resultados del diseño factorial completo 2^3), existe una posible alteración de la estructura cristalina de la mezcla de minerales casiterita-ixiolita, pero muy probablemente esta alteración no se debe a un proceso de activación mecano-química; se debe a un proceso de activación mecánica. Las mejores condiciones de los factores críticos que alteraron la intensidad de cada plano evaluado son dadas en la Tabla N°22.

Tabla N°22. Mejores condiciones de afectación de los planos evaluados.

| Mineral | Plano cristalino | Tiempo (h) | Ag. Red. muestra | Agente Red. | Porcentaje de afectación al plano |
|------------|------------------|------------|------------------|-------------|-----------------------------------|
| Casiterita | (110) | 10 | 4:1 | Al | 52% |
| | (101) | 10 | 4:1 | Al | 49% |
| | (211) | 10 | 4:1 | Al | 22% |
| Ixiolita | (111) | 10 | 4:1 | Al | 52% |
| | (110) | 10 | 4:1 | Al | 14% |

3.5. Lixiviación en medio ácido

Se utilizaron muestras de alrededor de 0.5g del experimento N°7 de la sección 3.4.2 de esta investigación ($t_{\text{molienda}}=10\text{h}$, $R_{\text{masica}}=4:1$ y tipo de agente reductor Al), el cual presenta mayor proporción de afectación en la estructura de los minerales, para elaborar las digestiones propuestas, Tabla 19. La base para el análisis por FRX de estas lixiviaciones fue una digestión de $\approx 0.5\text{g}$ de la mezcla de minerales sin procesar ($D_p < 75\mu\text{m}$ -Malla N°200) en 75ml de HCl 7.2M a 70°C. La Tabla N°23, presenta los resultados de esta digestión cuyos resultados fueron la base para evaluar estadísticamente el porcentaje de incremento en la disolución de cada uno de los elementos que componen los minerales identificados en el capítulo 2 (ver anexos análisis de datos FRX).

Tabla N°23. Datos análisis de XRF digestión base

| Compuesto | XRF-3182 (% en peso) | Compuesto | XRF-3182 (% en peso) |
|-----------|----------------------|-----------|----------------------|
| Sn | 0.000 | Fe | 0.003 |
| Ta | 0.110 | Al | 0.000 |
| Ti | 0.000 | Si | 0.001 |
| Nb | 0.042 | W | 0.002 |

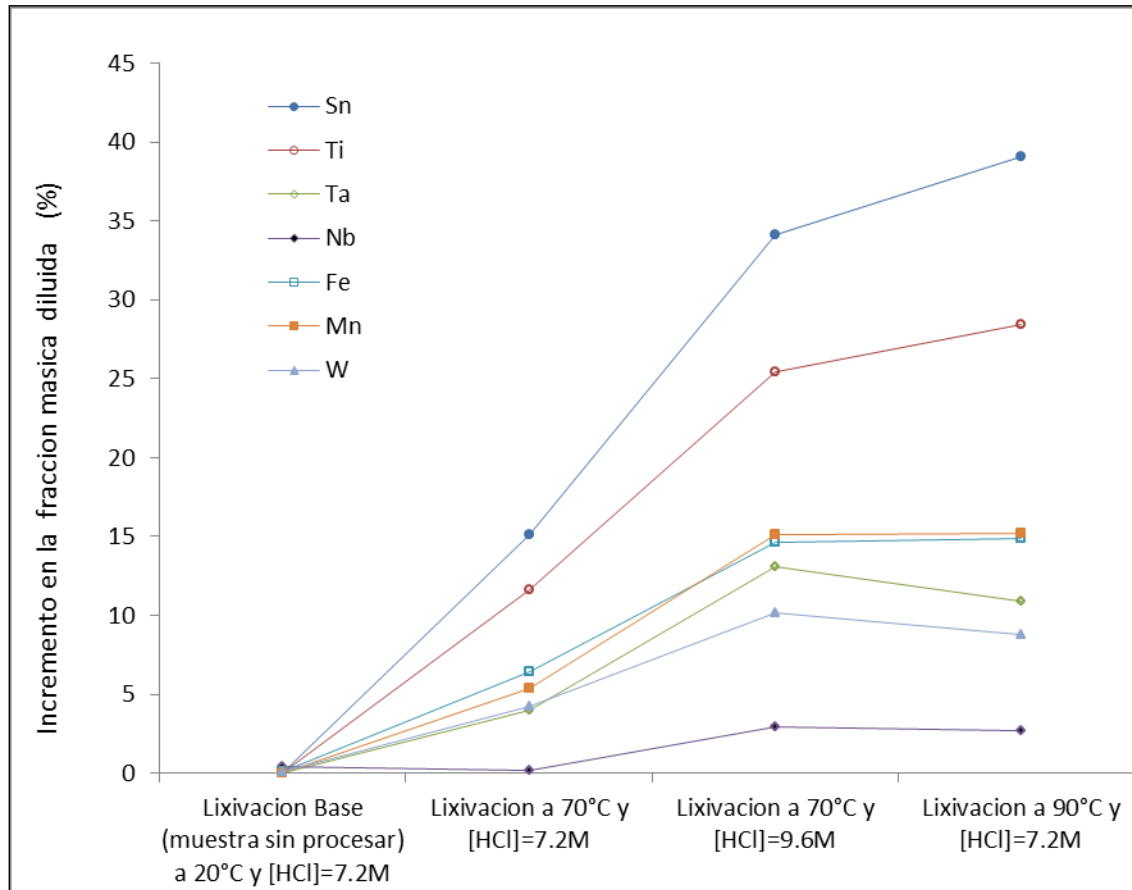


Figura 14. Incremento de la fracción másica diluida de los elementos presentes.

La Figura 14 muestra la tendencia de la fracción másica diluida de cada elemento, al realizar las lixivaciones propuestas con la muestra activada mecánicamente. Se observa que todos los elementos incrementan su solubilidad, los componentes de la casiterita (estaño, titanio y wolframio), incrementan su fracción diluida en 39%, 28% y 9%, respectivamente, al igual que los componentes de la tantalita-columbita (hierro, manganeso, tantalio y niobio), incrementan su fracción diluida en 15%, 15%, 11% y 3%, respectivamente. La Figura 15, muestra la variación de las fracciones másicas evaluando el efecto que tiene la temperatura sobre la dilución de los componentes de la casiterita. En la mayoría de casos existe un incremento al doble de la fracción al cambiar la temperatura de 70 a 90°C, excepto para el W que fue 1.5 veces; estos aumentos presentan valores casi constantes durante todo el tiempo de dilución de 0.37 ± 0.01 para Sn, de 0.27 ± 0.01 para Ti, de 0.10 ± 0.01 para W, todos a 90°C; es decir, no se observa incremento significativo de la fracción másica diluida con el tiempo, solo con el cambio de temperatura de 70 a 90°C.

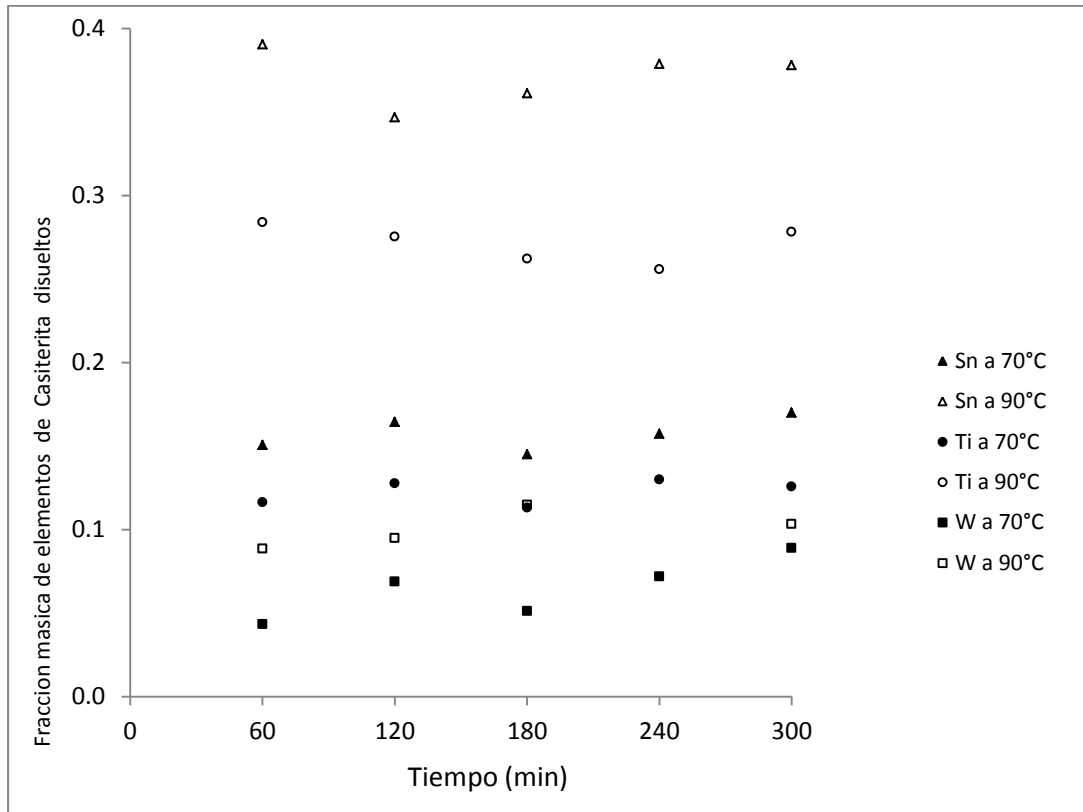


Figura 15. Efecto de temperatura en la dilución de Sn, Ti y W de la casiterita a 7.2M de HCl.

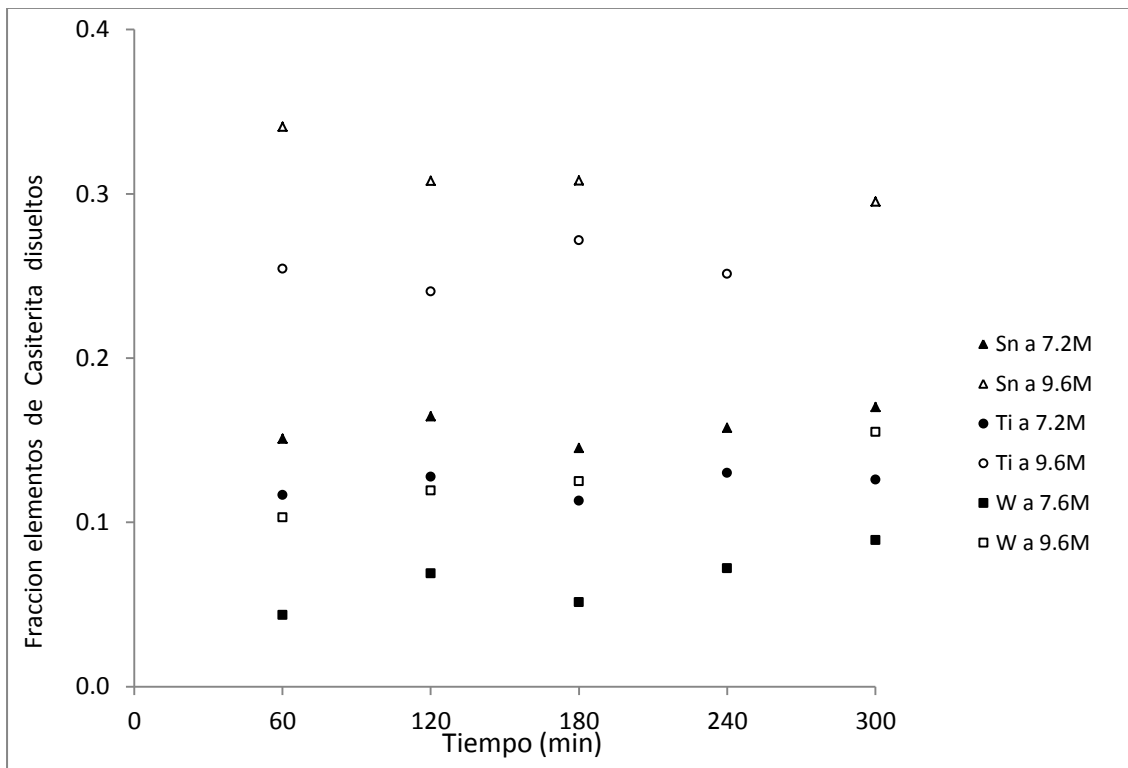


Figura 16 Efecto del HCl en la dilución de Sn, Ti y W de la casiterita a 70°C.

La Figura 16 muestra la variación de las fracciones másicas evaluando el efecto que tiene la concentración de HCl sobre la dilución de los componentes de la casiterita. En todos los casos se observa que la fracción se duplica al cambiar la concentración de HCl de 7.2 a 9.6M; estos aumentos presentan valores casi constantes durante todo el tiempo de dilución de 0.31 ± 0.01 para Sn, de 0.25 ± 0.01 para Ti y de 0.13 ± 0.01 para W, todos a 9.6M de HCl; es decir, no se observa incremento significativo de la fracción másica diluida con el tiempo, solo con el cambio de concentración del ácido de 7.2 a 9.6M.

La Figura 17 muestra la variación de las fracciones másicas evaluando el efecto que tiene la temperatura sobre la dilución de los componentes de la ixiolita. En la mayoría de casos existe un incremento al doble de la fracción al cambiar la temperatura de 70 a 90°C con excepción de la fracción del Nb que se incrementa tres veces; estos aumentos presentan valores casi constantes durante todo el tiempo de dilución de 0.13 ± 0.01 , 0.033 ± 0.001 , 0.14 ± 0.01 y 0.14 ± 0.01 para el Ta, Nb, Fe y Mn, respectivamente a 90°C; es decir, no se observa un incremento significativo de la fracción másica diluida con el tiempo; solo con el incremento de temperatura de 70 a 90°C.

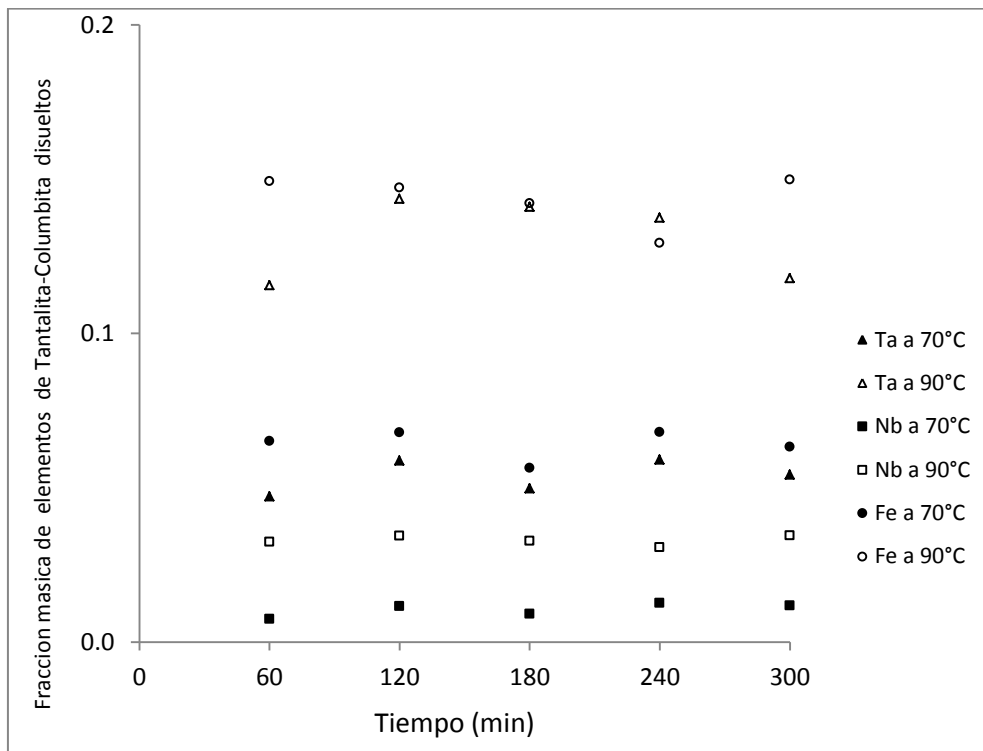


Figura 17. Efecto de la Temperatura en la dilución de Ta, Nb, Fe y Mn de la mezcla Tantalita-Columbita a 7.2M de HCl.

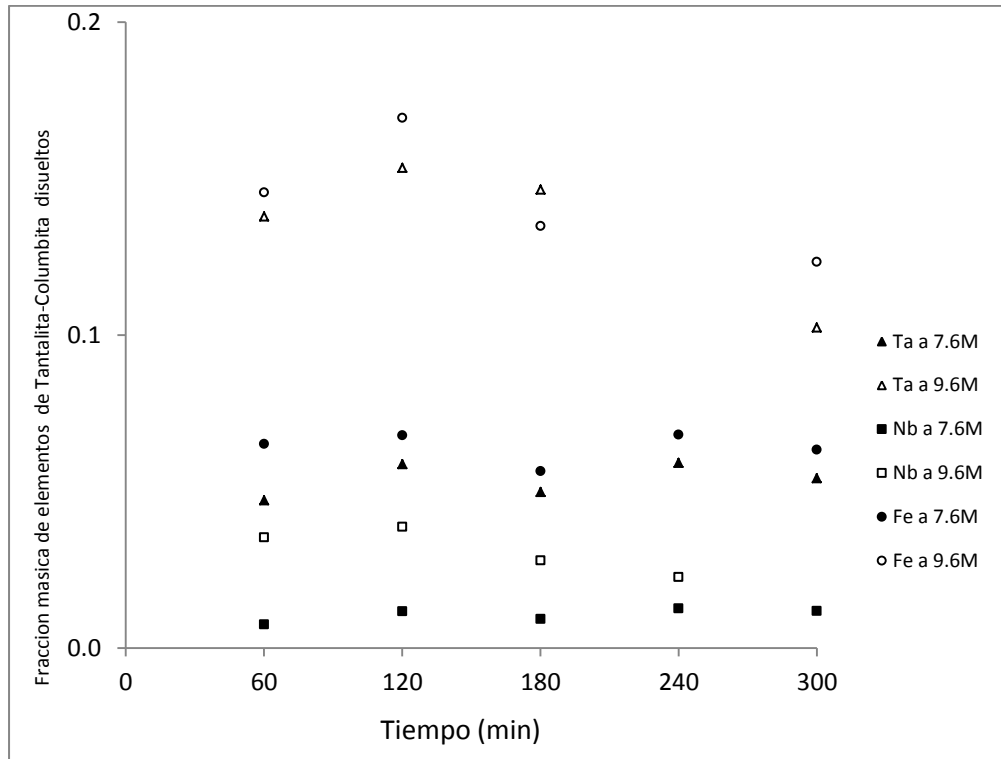


Figura 18. Efecto del HCl en la dilución de Ta, Nb, Fe y Mn de la mezcla de Tantalita-Columbita a 70°C.

La Figura 18 muestra la variación de las fracciones másicas evaluando el efecto que tiene la concentración de HCl sobre la dilución de los componentes de la ixiolita. Se observa que en todos los casos existe un incremento al doble de la fracción al cambiar la concentración de HCl de 7.2 a 9.6M, a excepción de la fracción del Nb que también se incrementa casi tres veces; estos aumentos presentan valores casi constantes durante todo el tiempo de dilución de 0.14 ± 0.01 , 0.03 ± 0.01 , 0.14 ± 0.02 y 0.15 ± 0.01 para el Ta, Nb, Fe y Mn, respectivamente a 9.6M de HCl; es decir, no se observa incremento significativo de la fracción másica diluida con el tiempo solo con el cambio en la concentración del ácido de 7.2 a 9.6M.

4. Conclusiones y recomendaciones

4.1 Conclusiones

Durante el estudio de caracterización e identificación, se observó que en general el material disponible para análisis corresponde a un mineral de casiterita (óxidos de Sn, Ti y W), que es hospedero de un mineral de tantalita-columbita (óxidos de Ta, Nb, Fe y Mn) y como mayor impureza se encuentra una pegmatita (aluminosilicatos de hierro), que surge como resultado de una mineralización de la casiterita (83% en peso de SnO₂) con presencia de vetas de cuarzo.

El mineral de tantalita-columbita es nombrado en este orden debido a que su contenido másico del óxido de tantalio (6.4% en peso) es mayor al del óxido de niobio (2%). Así mismo, el contenido másico de la mezcla de estos dos óxidos alcanza valores del 8.4%, valor por ciento que es superior al definido por los entes mineros especializados (8%) para determinar la viabilidad de explotación (extracción y beneficio) de vetas de minerales que son hospederos de minerales de tantalita-columbita, por lo tanto este mineral puede ser de interés para la nación.

De manera específica, se evidencia que la muestra C1 es una casiterita en cuya superficie existen microagregados granulares de tantalita-columbita y de pegmatitas. También se evidencia que una parte de la tantalita-columbita está íntimamente relacionada con la estructura de la casiterita, formando una inclusión microscópica. Por su parte, para C2 tanto la tantalita-columbita como la pegmatita presentes forman inclusiones microscópicas con su matriz, que también es una casiterita.

La predominancia de la tantalita-columbita, es decir las inclusiones microscópicas de Nb, Ta, Mn y Fe sobre la estructura de las muestras C1 y C2, están definidas por el mecanismo de sustitución catiónica $(\text{Fe,Mn})^{2+} + 2(\text{Nb,Ta})^{5+} \leftrightarrow 3(\text{Sn,Ti})^{4+}$, cuya extensión y estabilidad dependen de la abundancia relativa de estos elementos durante el proceso de formación del mineral; esto indica la proporción másica de sus óxidos en cada muestra C1 y C2, situación que explica la formación de la mezcla de minerales llamada ixiolita, constituido por una parte de casiterita y otra de tantalita-columbita.

Con respecto al alto contenido de Ti encontrado en los granos denominados C2, podemos afirmar, según Llorens, T., que estos fueron cristales de casiterita que sufrieron una sustitución de cationes con igual valencia según el mecanismo $\text{Sn}^{4+} \leftrightarrow \text{Ti}^{4+}$ [19].

El diseño factorial 2^3 utilizado permitió por medio de pocos experimentos determinar que la muestra de minerales disponible fue activada mecánicamente y en una mayor proporción cuando se desarrolló una molienda intensiva durante 10 horas, con presencia de aluminio en una relación másica de 4:1 con la muestra. En este caso, puede que el aluminio funcione como un catalizador, ya que no se evidencia proceso de reducción mecano-química de magnitud considerable.

Es probable que el proceso desarrollado de activación mecánica generó alteraciones en la estructura como desplazamiento de los planos cristalinos que alteran energías de enlaces, ya que se facilitó la posterior etapa de extracción (lixiviación en medio ácido), incrementando de esta forma la solubilidad del mineral. Se disolvieron en mayor medida los componentes de la casiterita (39%, del Sn y 28% del Ti) y en menor medida los componentes de la ixiolita (15% del Fe y Mn, 9% del Ta y 3% del Nb).

Con respecto a los parámetros hallados de las lixivaciones en medio ácido, el incremento en la temperatura de 70 a 90°C y en la concentración de ácido (HCl) de 7.2 a 9.6M, contribuyen a un aumento entre 2-3 veces de la solubilidad de los componentes de la mezcla de minerales casiterita-ixiolita. Cuando se evalúa el tiempo de lixiviación no se observa un incremento significativo de la fracción másica diluida, por lo tanto esta variable no es crítica en este proceso.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, se propone el siguiente esquema base del proceso de beneficio para esta mezcla específica de minerales con $\approx 83\%$ en peso de SnO_2 :

| Proceso 1: Activación Mecánica | | Proceso 2: Lixiviación en Medio Acido | |
|---------------------------------------|----------------------------------|--|----------------------------------|
| Tipo de molienda | De bolas seca | Concentración del HCl | 7.2M |
| Temp. inicial de molienda | 20 °C | Diámetro de partícula | < 75 μm (malla N°200) |
| $D_{\text{particula}}$ entrada | 2 mm | Temp. de lixiviación | 90°C |
| Velo. de rotación molino | 300 rpm | Velocidad de agitación | 300rpm |
| Carga total | $\frac{1}{2}$ carga del cilindro | Tiempo de lixiviación | 60 min. |
| D_{bolas} molienda | 1 a 10 mm | | |
| Tipo de bolas | De cromo | | |

Se estableció que la metodología descrita favorece el beneficio de este tipo de minerales, ya que puede generar un posible ahorro del $\approx 99\%$ de la energía requerida por hora de procesamiento actual de este tipo de minerales, evitando el proceso Pirometalúrgico. También favorece técnica y económicamente, posteriores etapas de extracción, debido al uso de un agente de lixiviación económico que no necesita equipamiento tan exigente como cuando se trabaja con la mezcla ácida $\text{HF-H}_2\text{SO}_4$.

4.2 Recomendaciones

Debido al tamaño de los gránulos del mineral identificado (<20mm) y la dureza evidenciada en la literatura (6-7 dureza Mohs¹²), es recomendable, en primer lugar, triturar este material por mecanismo de impacto como un molino de martillo, o de compresión como un molino de mandíbulas; la capacidad de trituración y la granulometría final dependen del tipo de máquina, de la abertura de salida ajustada y de las propiedades de fractura del material; por lo tanto, se debe ajustar una granulometría final de <5mm para posteriormente desarrollar el proceso de activación en un molino de bolas cuya granulometría final sea <74 µm (malla N°200), esto con el fin de favorecer la eficiencia de la etapa posterior de lixiviación acida.

Las condiciones finales definidas para el proceso de activación pueden mejorarse con la introducción de variables, como diámetro de partícula más pequeño para incrementar superficie activa, atmosfera inerte e incremento de temperatura inicial de molienda, tipo de molienda húmeda (evitando re-aglomeración, reduciendo tamaño de partícula y eliminando la acción abrasiva sobre el molino por material de alta dureza), etc.

No es recomendable estudiar las lixiviaciones a mayor temperatura o concentración de ácido clorhídrico, ya que esto puede ser infructuoso debido a la magnificación de la corrosión en los equipos y pérdidas del agente de lixiviación por evaporación.

Se propone continuar con la optimización de la metodología sugerida, con el fin de crear un proceso de beneficio viable de este mineral, que contribuya a formular las bases técnicas para una regulación adecuada y promueva el cambio en la comercialización incorrecta actual de este mineral a la legalidad. Se busca promover el desarrollo de la minería nacional y por lo tanto su economía.

¹² http://www.mineraltown.com/infocoleccionar/dureza_escala_de_mohs.htm

A. Anexos (cd)

- A.1 Norma ASTM D422-63
- A.2 Norma ASTM E11-04
- A.3 Análisis de Fluorescencia de rayos X: XRF-2504.
- A.4 Análisis de Fluorescencia de rayos X: XRF-2907 y 2908.
- A.5 Análisis de Fluorescencia de rayos X: XRF-3182 a 3191.
- A.6 Muestra de cálculo de análisis análogo al elemental
- A.7 Análisis de Difracción de rayos X
- A.8 Microanálisis EDAX
- A.9 Análisis de Difracción de rayos X
- A.10 Análisis de Fluorescencia de rayos X
- A.11 Muestra de cálculo análisis de datos de DRX
- A.12 Muestra de cálculo análisis de datos de FRX

Bibliografía

- [1]. Ministerio de Minas y Energía- MinMinas. [Consultado 05 de Mayo 2013]. Disponible en <http://www.minminas.gov.co/mme/>.
- [2]. Instituto Colombiano de Geología y Minería-INGEOMINAS.). [Consultado 03 de febrero 2013]. Disponible en <http://www.ingeominas.gov.co>
- [3]. Cramer, T, Et Al. Caracterización de depósitos aluviales con manifestaciones de tantalio y niobio (“coltán”) en las comunidades indígenas de matraca y caranacoa, Guainía. INGEOMINAS-UNAL. 2011.
- [4]. Ares, F.J. Influencia de las impurezas de la casiterita en la pirometalúrgica del estaño. Cuaderno de Metalurgia del nordeste, S.A. Pontevedra, España.
- [5]. Servicio Geológico de EE.UU. USGS, 2010. [Consulta: 15 diciembre 2011]. Disponible en <http://www.usgs.gov>.
- [6]. Centro de Estudios Internacionales Del Tantalio y el Niobio-TIC. [Consultado 30 de Enero 2013]. Disponible en <http://www.tanb.org>.
- [7]. Marín Villar, C. Tantalio y niobio: metales refractarios-desmitificando el coltán. Metal Actual. 2010. [Consultado 3 de Diciembre 2012]. Disponible en http://metalactual.com/revista/16/materiales_coltan.pdf.
- [8]. Melcher, F. Fingerprinting of conflict minerals: columbite-tantalite (‘Coltan’) ores. Society for Geology Applied to Mineral Deposits. 2008. **23**: 6-11.
- [9]. Dill, H.G. The “chessboard” classification scheme of mineral deposits: Mineralogy and geology from aluminum to zirconium. EARTH-SCI REV. 2010. **15**: 129-137.
- [10]. Bale, M.D.; May A.V. Processing of ores to produce tantalum and lithium. MINER ENG. 1989. **2**:299-320.

- [11]. Gonzales, J. Chlorination of niobium and tantalum ore. THERMOCHIM ACTA. 1998. **311**: 61-69.
- [12]. Kanari, N. An overview study of chlorination reactions applied to the primary extraction and recycling of metals and to the synthesis of new reagent. THERMOCHIM ACTA. 2009. **495**: 42–50.
- [13]. Rodriguez, M. Kinetic study of ferrocolumbite dissolution in hydrofluoric acid medium. Hydrometallurgy. 2007. **85**: 87-94.
- [14]. Habashi, F., Toromanoff, I.; Hydrometallurgical production of technical niobium oxide from pyrochlore concentrates. Journal of Less-Common Metals. 1983. **91**: 371–382.
- [15]. El-Hussaini, O.M. Extractions of niobium from sulfate leach liquor of Egyptian ore sample by triazoloquinazolinone. T NONFERR METAL SOC. 2009. **19**: 474-478.
- [16]. El-Hussaini, O.M.; Rice, N.M; Liquid–liquid extraction of niobium and tantalum from aqueous sulphate/fluoride solutions by a tertiary amine. Hydrometallurgy. 2004. **72**: 259–267.
- [17]. El-Hussaini, O.M. Mahdy, M.A. Sulfuric acid leaching of Kab Amiri niobium–tantalum bearing minerals, Central Eastern Desert Egypt. Hydrometallurgy. 2002. **64**:219–229
- [18]. Zhou, H. Leaching of low-grade niobium-tantalum ore by highly concentrated caustic potash solution. Hydrometallurgy. 2005. **80**:83-89.
- [19]. Wang, X. Leaching of niobium and tantalum from a low-grade ore using a KOH roast–water leach system. Hydrometallurgy. 2009. **98**:219–223
- [20]. El-Hazec, M.N. Liquid-liquid extraction of tantalum and niobium by octanol from sulfate leach liquid. Arabian Journal of Chemistry. 2010. Accepted manuscript.
- [21]. Ruiz, M.C. The effects of carboxylic acid addition on hydrofluoric acid autoclave leaching of a ferrocolumbite. Hydrometallurgy. 2004. **74**:39-46.
- [22]. Agulyansky. Liquid-liquid extraction of tantalum with 2-octanol. CHEM ENG PROCESS. 2004. **43**:1231–1237.
- [23]. Sanda, O.; Taiwo, E.A. Solvent extraction of tantalum (V) from aqueous sulphate/fluoride solution using trioctyl phosphine oxide in MIBK. Hydrometallurgy. 2012. 127–128 and 168–171.
- [24]. Kabangu, M.J; Crouse, P.L. Separation of niobium and tantalum from Mozambican tantalite by ammonium bifluoride digestion and octanol solvent extraction. Hydrometallurgy. 2012.
- [25]. Balaz, P. Mechanochemical processing of sulphidic minerals. INT J MINER PROCESS. 2004.**74S**:365-S371.
- [26]. Ning, L.J.; Wu, Y.P. Materials prepared for lithium ion batteries by mechanochemical methods. J POWER SOURCES. 2004. **133**:229–242
- [27]. Botta, P.M.; Aglietti, E.F.; Porto López, J.M. Activación mecano-química de mezclas de reacción en la formación de espinelas al-fe. Annals SAM, 1999.
- [28]. Departamento de sólidos iónicos. Síntesis mediante activación mecánica. Instituto de ciencias de materiales de Madrid. [Consulta: 15 diciembre 2012]. DISPONIBLE EN <http://www.icmm.csic.es/si/mecanoquimica>.

- [29]. Hoberg, H.; Gotte, J. The influence of mechanical activation on the kinetics of the leaching process of columbite. *INT J MINER PROCESS*. 1985. **15**:57-64.
- [30]. Welham, N.J. Enhanced dissolution of tantalite/columbite following milling. *INT J MINER PROCESS*. 2001. **61**:145-154
- [31]. Obut, A. Direct mechanochemical conversion of celestite to SrCO₃. *MINER ENG*. 2006. **19**:1185-1190.
- [32]. Warris, C.J.; McCormick, P.G. Mechanochemical processing of refractory pyrite. *MINER ENG*. 1997. **10**:1119-1125.
- [33]. Rojac, T. A study of the mechanochemical synthesis of NaNbO₃. *Journal of the European Ceramic Society*. 2007. **27**: 2265–2271
- [34]. Pienarr, A.D.; Vilakazi, B.M. Gas-Phase fluorination kinetics of Ta₂O₅ with elemental fluorine. *The Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*. 2012. 7A.
- [35]. Gonzalez, J. Chlorination of niobium and tantalum ore. *THERMOCHIM ACTA*. 1998. **311**:61-69.
- [36]. Martínez. 2006. Citado en: W.E. Naranjo. (2007). Caracterización e identificación del potencial uso industrial de diatomitas, municipio de Chivatá (Boyacá, Colombia). Tesis de Maestría. Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ciencias, Bogotá.
- [37]. Barragán, L.D. Caracterización petrográfica de los depósitos piroclásticos asociados a la erupción ocurrida hace 3600 años en el volcán carro Machín. Tesis de grado. Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ciencias, Bogotá. 2003
- [38]. Sáenz Peña, C. Microscopía de barrido y de transmisión. Hipertextos del Área de Biología. Universidad Nacional del Nordeste (Argentina). 2008. [Consulta: 19 de diciembre 2010]. Disponible en <http://www.biologia.edu.ar/microscopia/meb.htm>.
- [39]. Naranjo, W.E. Caracterización e identificación del potencial uso industrial de diatomitas, municipio de Chivatá (Boyacá, Colombia). Tesis de Maestría. Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ciencias, Bogotá. **2007**.
- [40]. Thorez, J. Practical XRD analysis of clay minerals. *Memorias del seminario-taller. Aplicaciones en Geociencias*. Universidad Nacional de Colombia. 2003. **2**:414-555.
- [41]. Dill, H.G. Accessory minerals in cassiterite: A tool for provenance and environmental analyses of colluvial-fluvial placer deposits (NE Bavaria, Germany). *SEDIMENT GEOL*. 2006. **191**:171-189.
- [42]. Mello Pereira, R. Rare metal oxide mineralizations related to two neoproterozoic tourmaline granites from the interferente zone of the Ribeira and Brasília belts, Minas Gerais, Brazil. *Revista Brasileira de Geociencias*. 2005. **35**:341-350.
- [43]. Neiva A.M.R. Geochemistry of cassiterite and wolframite from tin and tungsten quartz veins in Portugal. *ORE GEOL REV*. 2008. **33**: 221-238.

- [44]. Murciego, A. Microinclusiones en casiteritas de distintos tipos de yacimientos del centro-oeste de España. CAD LAB XEOL LAXE. 1987. **12**:273-287.
- [45]. Pal, D.C. Mineralogy and geochemistry of pegmatite-hosted Sn-Ta-Nb. ORE GEOL REV. 2007. **30**:30-55.
- [46]. Llorens T.; Moro, M.C. Sn, W and Ti minerals in the quartz veins of the Jálama Batholith, Spain. Journal of Geosciences. 2012. **57**:155-171
- [47]. Kirk-Otmer. Encyclopedia of Chemical Technology (4th ed). Vol. 5, page 293. and Vol. 6. Page 398.
- [48]. Mahmound, M.H.H. Leaching platinum-group metals in a sulfuric acid/chloride solution. Department at central metallurgical institute. Cairo Egypt. 2003.
- [49]. Olanipekun, E. A kinetic study of the leaching of a Nigerian ilmenite ore by hydrochloric acid. Hydrometallurgy. 1999. **53**:1-10.