

Caracterización químico estructural de un concentrado cromífero procedente del yacimiento Merceditas y valoración de su posible uso como materia prima en tratamientos difusivos

Jesús Eduardo González Ruiz, Abel Arniella Orama,* Rafael Quintana Puchol,* Alejandro Rodríguez Cristo,** Adrián Alujas Díaz* y Lorenzo González Perdomo.*

Grupo de Investigación y Desarrollo, Dirección de Química, Centro Nacional de Investigaciones Científicas. Correo electrónico: jesus.gonzalez@cnic.edu.cu. *Centro de Investigaciones de Soldadura, Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas. **Centro de Investigación y Desarrollo de la Fundición, Planta Mecánica.

Recibido: 13 de noviembre de 2006. Aceptado: 19 de marzo 2007.

Palabras clave: caracterización, concentrado cromífero, cromitas refractarias, composición fasica, cromado difusivo.
Key words: chromite concentrate, characterization, refractory chromite, phase composition and chromizing.

RESUMEN. En Cuba, existen importantes depósitos de mineral de cromo. Dentro de los yacimientos cromíferos cubanos se destaca Merceditas por sus reservas y por encontrarse en explotación. En el trabajo, se presenta la caracterización mineralógica de un concentrado cromífero perteneciente al yacimiento antes referido y se valora su posible utilización como fuente portadora de cromo y de silicio en procesos difusivos. La determinación de la composición química del concentrado se realizó mediante los métodos gravimétrico y volumétrico, mientras que para la identificación de las fases presentes se emplearon técnicas de Espectroscopias Infrarroja y Mössbauer y Difractometría de Rayos X. Adicionalmente, se determinaron los parámetros estadísticos de la distribución granulométrica, a partir de un proceso de tamizado. Se encontró que el concentrado es refractario y que junto al cromo aparecen en diferentes proporciones hierro, aluminio, magnesio, silicio y calcio. El contenido de cromo y de silicio presente en el concentrado y su relación resultan similares a los reportados para la aplicación en procesos difusivos de saturación simultánea con ambos elementos, mientras que los contenidos de aluminio y magnesio, en forma combinada con el oxígeno, garantizan la refractariedad de las mezclas a elaborar. También se determinó que el concentrado cromífero se encuentra constituido por las fases mineralógicas conocidas como cromopicotita, antigorita y clorita y que su fase principal es la cromopicotita. Por último, se precisó que sus partículas poseen un diámetro medio de 513 μm , una oblicuidad de 0,93 y una dispersión de 1,83.

ABSTRACT. In Cuba important chromium mineral reserves exist. Within the Cuban chromites deposits Merceditas for its levels and exploitation stands out. In this work the mineralogical characterization of chromite concentrated belonging to the deposit previously mentioned is presented and its possible use as carrying silicon and chromium source in diffusive process is valued. The determination of the chemical composition of the concentrate was carried out by means of the gravimetric and volumetric methods, whereas for the identification of its phases techniques of Infrared and Mössbauer Spectroscopies, and X-Rays diffraction were used. Additionally the statistical parameters of the grain sized distribution from a sifted process were determined. It is established from its chemical composition, that the concentrate is refractory and that the chromium, iron, aluminum, magnesium, silicon and calcium appear in different proportions. The chromium and silicon content in the concentrate and its relation are similar to the previous reports for the application from diffusive processes of simultaneous saturation with both elements, whereas the levels of aluminum and magnesium combined with oxygen guarantee the refractivity of mixtures. Also, it was corroborated that the mineralogical phases were chromopicotite, antigorite

and chlorite and it was concluded that its main phase is the chromopicotite. Finally, it was established that it has an average diameter of 513 μm , obliquity of a 0.93 and a dispersion of 1.83.

INTRODUCCIÓN

En Cuba existen importantes reservas de mineral de cromo,¹⁻⁸ en sus formas refractaria y metalúrgica.³⁻⁶ Las características químico estructurales presentadas por los constituyentes minerales de los concentrados cromíferos,⁵⁻⁷ los pueden convertir en una nueva y prometedora fuente de materias primas para la aplicación de procesos difusivos mediante el método de mezcla de polvos, al unir atractivos de tipo tecnológico y económicos.⁷⁻⁹

El cromo, en sus minerales, forma parte de óxidos complejos conocidos como cromo-spinelas, en los que también pueden aparecer hierro, aluminio y magnesio, en función de la fase presente.^{7,8,10} Dentro de las fases más comunes en los concentrados cromíferos, se encuentran la cromita ($\text{FeO}, \text{Cr}_2\text{O}_3$), la cromopicotita $[(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4]$, la alumocromita $[(\text{Fe}, \text{Mg})(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4]$ y la magnesiocromita $[\text{Mg}, \text{Fe})\text{Cr}_2\text{O}_3]$.^{8,11,12}

La selección de un concentrado cromífero procedente del yacimiento Merceditas para realizar la investigación, se justifica porque dicho depósito se encuentra en explota-

ción, lo que abarata el producto y porque según se conoce, posee considerables reservas estimadas.^{8,13}

La utilización de un concentrado cromífero como materia prima en la aplicación de recubrimientos difusivos puede poseer un carácter trifuncional, al actuar como fuente portadora del elemento saturante principal (cromo), del aditivo termorretractario ($Al_2O_3 + MgO + CaO$),⁸ compuesto de "óxidos" que contribuye a evitar la sinterización de la mezcla saturante y de silicio (elemento que mejora la resistencia al desgaste de las superficies recubiertas).^{8,14}

No obstante, para posibilitar su utilización con el fin antes expuesto, se hace necesario determinar un grupo de parámetros químico - estructurales, que resultan imprescindibles para elaborar una mezcla capaz de transferir con eficiencia los elementos a difundir (cromo y silicio) a las superficies a recubrir. Adicionalmente, es preciso desarrollar un proceso de reducción de ambos elementos para incrementar su reactividad, aspecto que será abordado en próximos trabajos junto a la evaluación de la capacidad de recubrir de la mezcla.

Es por ello que los objetivos principales del trabajo fueron la caracterización de un concentrado cromífero del yacimiento Merceditas y la valoración de sus potencialidades para ser utilizado como fuente alternativa de cromo y silicio en procesos difusivos mediante el método de mezcla de polvos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los análisis químicos se realizaron a tres muestras de concentrado de cromita del yacimiento Merceditas en el Laboratorio de Aseguramiento Metrológico y Ensayos del Centro de Investigación y Desarrollo de la Fundición, empleando los métodos gravimétrico (para el silicio) y volumétrico (para el resto de los elementos) y la norma cubana NC 40 - 14 de 1983.¹⁵

En la determinación de las fases mediante Difractometría de Rayos X se utilizó un equipo Phillips PW 1218, con radiación $CuK_{\alpha} 1$ ($\lambda = 1,540 6 \text{ \AA}$) filtrada con Ni, corriente de 30 mA, voltaje 40 kV y se utilizó un intervalo angular (2θ) entre 4 y 60°. Asimismo, se empleó el método de focalización según Bragg - Brentano.

El ensayo de espectroscopia infrarroja (IR), se realizó en un equipo modelo Equinox (Broker), empleando una pastilla presurizada de KBr

al 1 % del concentrado cromífero. El intervalo de frecuencias empleado comprendió desde 400 a 4 000 cm^{-1} .

En la realización del ensayo de espectroscopia Mössbauer se utilizó un equipo (Wiskel), con fuente de ^{57}Co a la temperatura del N_2 líquido y un intervalo de velocidades desde -4,0 hasta 4,0 mm/s. Para la deconvolución del espectro se utilizaron los programas UNIVEM V. 3.6 y NORMOS V. 10.10.

El concentrado fue tamizado en un vibrador modelo 029 - T4 de fabricación rusa, empleando un juego de tamices (GOST) de: 2 500, 2 000, 1 300, 800, 500, 200, 160, 100, 63 y 50 μm . Los ensayos fueron realizados en el laboratorio de arenas del Centro de Investigaciones y Desarrollo de la Fundición.

RESULTADOS Y DISCUSION

Composición química

En la composición química de las muestras estudiadas se destaca la presencia de "óxidos" de cromo, hierro, silicio, magnesio, aluminio y calcio (Tabla 1), en contenidos que permiten clasificar al concentrado como refractario.

Caracterización de las fases

Para determinar las fases presentes en el concentrado, se emplearon ensayos de Difractometría de Rayos X, los que fueron complementados y confirmados mediante técnicas de IR y Mössbauer.

Difractometría de Rayos X (RX)

En los picos con distancias interplanares de 4,75; 2,91; 2,84; 2,48; 2,06; 1,68; 1,58 y 1,25 \AA apareció la cromopicitita, mientras que se revelaron los alumosilicatos conocidos como clorita a 14,21; 7,10; 3,55; 2,84; 2,57; 2,54 y 2,38 \AA y antigorita a 7,28; 4,57 y 3,64 \AA (Fig. 1). Es de resaltar que la mayor intensidad relativa la posee la cromopicitita en los picos con distancias interplanares de 4,75 y 2,48 \AA , resultado concordante con

su composición química, en la que el cromo aparece como constituyente principal del concentrado.

Espectroscopia infrarroja

Los análisis de IR (Fig. 2) revelaron la presencia de bandas características de las espinelas, las que aparecieron en cuatro frecuencias de vibración. Las bandas de mayor intensidad se encontraron a frecuencias de vibración correspondientes a $\nu_1 = 651 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu_2 = 514 \text{ cm}^{-1}$ (Fig. 2), mientras que las dos restantes (ν_3 y ν_4) se encontraron por debajo de 500 cm^{-1} . Otro pico de gran intensidad se reveló en la región de frecuencias comprendida entre 960 y 1 100 cm^{-1} , de forma coincidente con las bandas características de los silicatos (fases acompañantes). Esta banda correspondió con la vibración de valencia Si-O, lo cual fue corroborado por la aparición en la región de 3 686 cm^{-1} de la vibración de valencia del O-H estructural, la que se diferencia con claridad de dos extensas bandas que la acompañan. La primera, a 3 566 cm^{-1} correspondió al agua de constitución y la segunda, a 3 442 cm^{-1} al agua de adsorción presente en dicho mineral, resultados coincidentes con reportes de Jagannadha.¹⁶

Espectroscopia Mössbauer

En el espectro Mössbauer del concentrado (Fig. 3) se observaron cuatro picos fundamentales, que fueron a su vez, la envoltura de varias líneas. Al primer pico, por su posición, solo contribuyen los cationes de Fe^{2+} y el análisis de su simetría hace evidente que viene dado por la suma de cuatro líneas que tienen su correspondiente pareja de doblete bajo el primer pico de la izquierda.

A los dos picos centrales deben contribuir al menos dos dobletes. Basándose en estas observaciones se hizo la deconvolución del espectro Mössbauer y se logró un ajuste con un valor de $\chi^2 = 1,0$ (considerado como bueno) (Tabla 2).

Tabla 1. Composición química del concentrado estudiado.

"Óxido"	Intervalo	Muestra
		(%)
Cr_2O_3	32,70 a 33,50	32,80
Al_2O_3	31,25 a 32,25	31,75
FeO	14,34 a 15,19	14,50
MgO	14,03 a 18,01	16,01
CaO	0,90 a 0,96	0,93
SiO_2	3,34 a 5,46	3,40

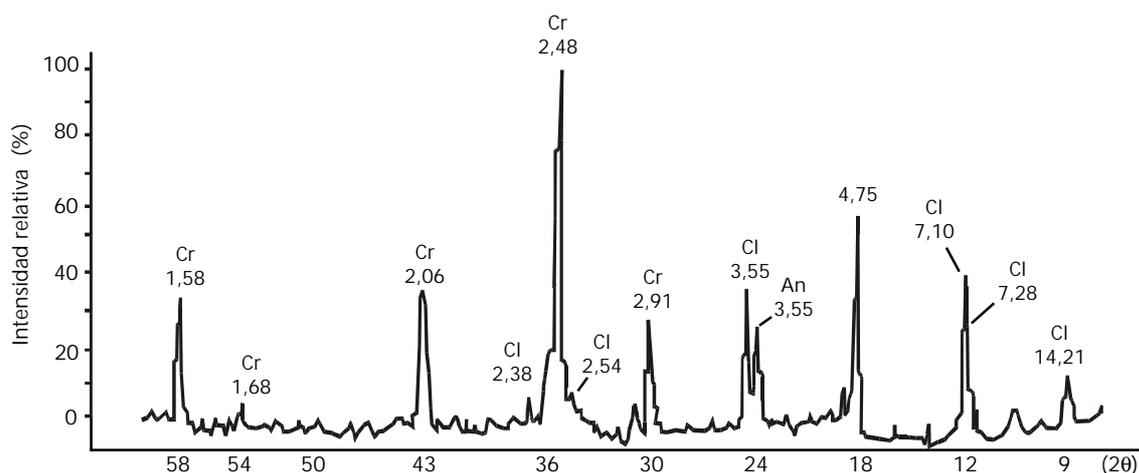


Fig. 1. Difractograma del concentrado estudiado. Cr Cromopicotita. An Antigorita. Cl Clorita.

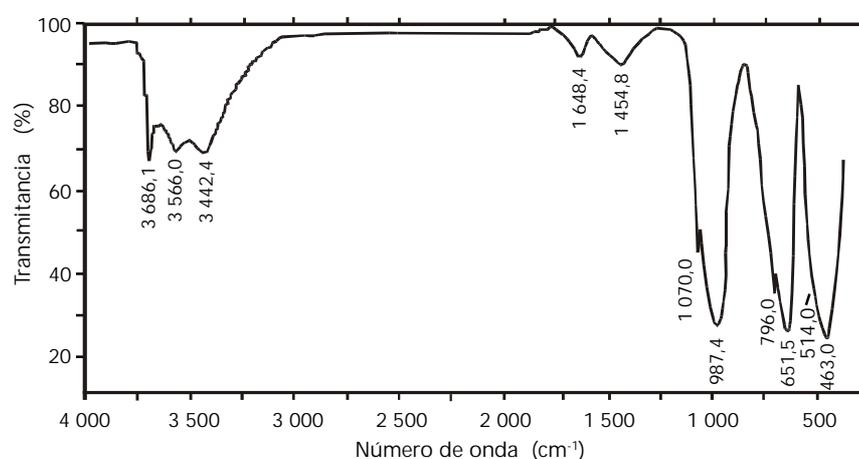


Fig. 2. Espectro IR del concentrado estudiado.

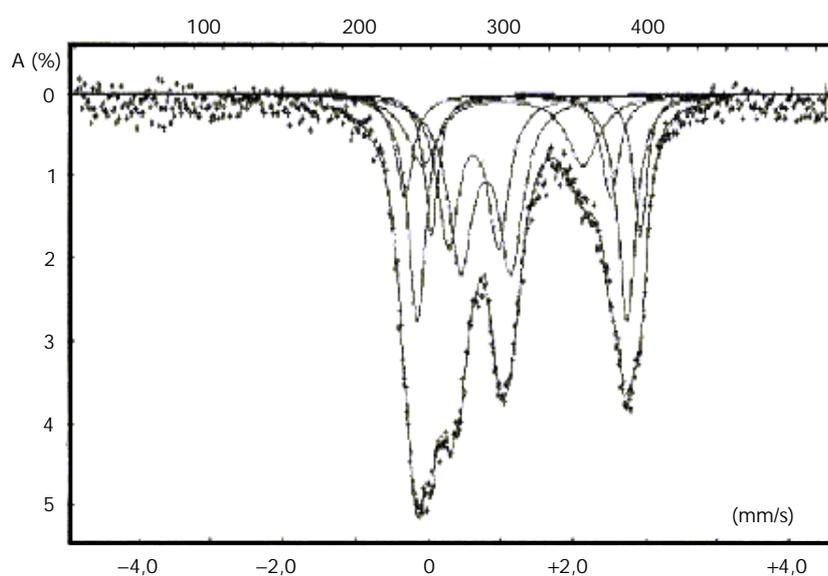


Fig. 3. Espectro Mössbauer del concentrado estudiado.

Para el caso del primer doblete, los valores de desdoblamiento cuadrupolar y corrimiento isomérico no aportaron una asignación clara a ninguna de las fases. Se asignó a la

cromopicotita teniendo en cuenta que esta posee el mayor contenido dentro del concentrado, sin descartar su posible ubicación en la estructura de los silicatos.

Análisis granulométrico

Las muestras estudiadas poseían una distribución granulométrica caracterizada porque la fracción más abundante poseía una dimensión de alrededor de $400\ \mu\text{m}$ y porque el diámetro medio de los granos era de $513\ \mu\text{m}$ (Tabla 3, Fig. 4). Es de significar que estas dimensiones afectan de forma negativa la reactividad de los "óxidos" de cromo y de silicio presentes en el concentrado, al disminuir significativamente su área específica de reacción con el reductor.

La composición química del concentrado permitió clasificarlo como refractario (contenido de Cr_2O_3 inferior al 40 %), resultado coincidente con otros reportes sobre minerales procedentes del yacimiento Mercedes.^{2,5}

Los "óxidos" que componían el concentrado, en función de su capacidad de ser reducidos por el aluminio, pudieron clasificarse en dos grandes grupos: los que presentan baja estabilidad química y admiten su reducción (Cr_2O_3 , SiO_2 , FeO) y los que poseen elevada estabilidad química (Al_2O_3 , MgO , CaO) y no resultan reducibles.⁸ A su vez, el primer grupo se subdividió en: "óxidos" con capacidad de aportar elementos activos en tratamientos difusivos (Cr_2O_3 , SiO_2) y en "óxidos" que no poseen efecto acentuado sobre las propiedades de los recubrimientos a obtener ($\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$).^{8,9}

El contenido de Cr_2O_3 y de SiO_2 presente en el concentrado (Tabla 1) y la relación existente entre el cromo y el silicio (alrededor de 15/1), permitieron prever que resulta viable su utilización como materia prima portadora de ambos elementos en tratamientos difusivos. Otro aspecto que potencia su utilización para cumplir el propósito antes

Tabla 2. Parámetros del espectro Mössbauer de la muestra estudiada.

CI ¹	DC ² (mm/s)	SA ³	A ⁴ (%)	Asignación		
				Catión	Sitio	Fase
1,29	2,89	0,34	23,3	Fe ²⁺	Oct.	Cromopicotita
1,48	2,87	0,28	13,1	Fe ²⁺	Oct.	Silicatos
1,10	2,81	0,36	10,7	Fe ²⁺	Oct.	Cromopicotita
1,02	2,17	0,64	14,2	Fe ²⁺	Tet.	Cromopicotita
0,65	0,68	0,36	23,8	Fe ³⁺	Tet.	Cromopicotita
0,86	0,69	0,37	14,9	Fe ³⁺	Oct.	Silicatos

¹ Corrimiento isomérico. ² Desdoblamiento cuadrupolar. ³ Semiancho de pico. ⁴ Área.

Tabla 3. Principales parámetros estadísticos de la distribución granulométrica del concentrado.

Parámetros estadísticos			
Dispersión (So)	Oblicuidad (Sk)	Diámetro medio	
		(μm)	
Mediana			
1,83	0,93	513	475

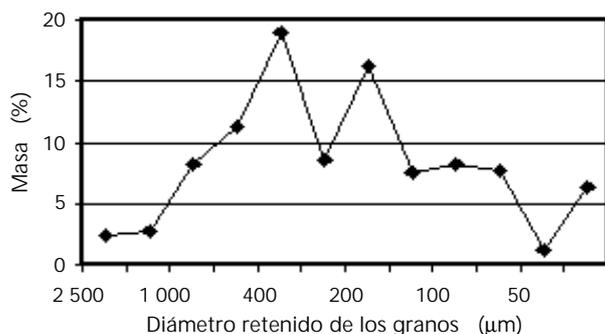


Fig. 4. Distribución granulométrica del concentrado estudiado.

enunciado, es el hecho de que la sumatoria de sus "óxidos" refractarios (Al₂O₃ y MgO) alcanza el 40 % del concentrado (Tabla 1), nivel suficiente para evitar la sinterización de la mezcla durante su reducción aluminotérmica.^{8,14}

La presencia del cromo y del silicio en el concentrado en forma combinada, elevada su estabilidad química,¹⁷⁻¹⁹ aspecto que repercute en la necesidad de aplicarle un proceso de re-

ducción, para posibilitar su utilización en procesos difusivos. Dentro de las variantes más conocidas para realizar la reducción de los óxidos de dichos elementos se encuentra la aluminotérmica.^{20,21}

La elaboración de una mezcla aluminotérmica del concentrado estudiado, empleando una relación estequiométrica entre el aluminio y sus "óxidos" reducibles, permite obtener parámetros (Tabla 4) dentro

del intervalo referido por Liajovich como adecuados para aplicar procesos difusivos de saturación simultánea con ambos elementos.¹⁴ Ello evidencia que el concentrado cumple con los requerimientos para ser utilizado como fuente portadora de cromo y de silicio en tratamientos difusivos mediante el método de mezcla de polvos.

CONCLUSIONES

El concentrado estudiado se encuentra constituido por óxidos complejos (cromopicotita, clorita y antigorita), en magnitudes que posibilitan su utilización como materia prima para aplicar procesos difusivos de saturación simultánea con cromo y silicio mediante el método de mezcla de polvos.

El cromo forma parte de la fase conocida como cromopicotita y el silicio de los alumosilicatos denominados como clorita y antigorita, condición que justifica la aplicación de un proceso de reducción, para incrementar la reactividad de ambos elementos y con ello, su capacidad de formar recubrimientos difusivos.

La dimensión media de las partículas del concentrado puede resultar excesiva para su reducción aluminotérmica, aspecto soluble mediante la aplicación de un proceso de trituración, que redunde en la disminución de su tamaño.

Tabla 4. Principales parámetros de mezcla del concentrado con aluminio en relación estequiométrica con sus "óxidos" reducibles antes y después de su reducción, según cálculos.

	Óxidos (%)			Cr/Si	Componente activa	Cr + Si (%)
	Activos	Refractarios	No activos			
Antes ¹	31,18 ^a	39,43	51,97 ^b	—	—	—
Después ²	—	67,48	67,48	14,5/1	93,57 % de Cr + 6,47 % de Si	20,72

¹ Antes y ² después del proceso de reducción aluminotérmica. ^a Sumatoria de los "óxidos" de cromo y de silicio. ^b Sumatoria de los "óxidos" de hierro, aluminio, calcio y magnesio.

AGRADECIMIENTOS

Al profesor Jesús A. Núñez Romay por su destacado trabajo en la revisión de los textos en idioma inglés y al doctor Oscar E. Ledea Lozano por sus valiosas sugerencias.

BIBLIOGRAFÍA

- Muños J.N. Características geoquímicas de la mineralización cromifera del yacimiento Cayo Guam Moa, Holguín, Cuba (primera parte). **Revista Minería y Geología**, **15**, 27, 1998.
- Proenza J.A. Mineralización de cromita en la faja ofiolítica Mayari - Baracoa (Cuba). Ejemplo del yacimiento Merceditas. Universitat de Barcelona. Facultat de Geologia, Barcelona. Tesis en opción al grado científico de doctor en Ciencias Geológicas, diciembre de 1997.
- Proenza J. y cols. Cromitas podiformes refractarias en la transición manto corteza. Propuesta de un modelo genérico en el yacimiento Merceditas (Cinturón ofiolítico Moa - Baracoa). **Bol. Soc. Esp. Min**, **20**, 55, 1997.
- Muños J.N. Las paragenésis minerales del yacimiento Potosí y su sucesión genérica. **Revista Minería y Geología**, **13**, 23, 1995.
- Ostroumov M. y cols. Características de la composición química de las cromoespinelas cubanas por el análisis de rayos X. **Revista Minería y Geología**, **1**, 31-43, 1986.
- Proenza J.A. y col. Genesis of sulfidrich chromite ores by the interaction between chromite and pegmatitic olivine-norite dikes in the Potosi Mine (Moa-Baracoa ophiolitic massif, eastern Cuba). **Mineralium Deposita**, **36**, 658, 2001.
- Alujas A., Quintana R., González J. E. y Yee H. Concentrado cromífero del yacimiento Merceditas, una fuente alternativa para recubrimientos cromo-difusivos. En Aceros. **Latin Am. Met. Mat.**, **23**, 62, 2003.
- González J.E. Obtención de recubrimientos difusivos de carburos complejos de cromo en aleaciones hierro-carbono a partir de cromita refractaria. Tesis en opción al grado de doctor en Ciencias Técnicas, Facultad de Ingeniería Mecánica, Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas, Santa Clara, octubre de 2001.
- González J.E., Quintana R., Duffus A., Rodríguez A. Evaluación de Capas Cromadas Destinadas a Incrementar la Resistencia al Desgaste Abrasivo de Piezas de la Industria Azucarera. **Centro Azúcar**, **2**, 79, 2002.
- Proenza J.F. y cols. Cromititas podiformes del yacimiento Merceditas, complejo ofiolítico Moa-Baracoa (Cuba). **Boletín Geológico Minero**, 1998.
- Wikipedia. Cromita. <http://es.wikipedia.org/wiki/Cromita>. 2007. (Consultado: 21 de diciembre de 2006.)
- De Melo M. Cromo. <http://www.dnppm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/cromo.pdf>. 2001. (Consultado: 21 de diciembre de 2006.)
- Perdomo L. Obtención de fundentes aglomerado para el recargue a partir de los productos de la reducción de cromita refractaria cubana. Tesis en opción al grado científico de doctor en Ciencias Técnicas, 29 de marzo de 2000.
- Lyakhovich L.S. Manual del tratamiento termoquímico de los metales y aleaciones. Ed. Mir, Moscú, 1981.
- NC-14-83. Minerales. Cromita refractaria. Análisis químico. 1983.
- Jagannadha R., Ray L. Spectroscopic characterization of chromite from the Moa-Baracoa Ophiolitic Massif, Cuba. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, **61**, 1721, 2005.
- Hong-Bin X. *et al.* Development of a new cleaner production process for producing chromic oxide from chromite ore. **Journal of Cleaner Production**, **14**, 211, 2006.
- Sanchez A. *et al.* Spectroscopic study of chromium, iron, OH, fluid and mineral inclusions in uvarovite and fuchsite. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, **60**, 2261, 2004.
- Weber P and Hurman E. The reduction of chromite in the presence of silica flux. **Minerals Engineering**, **19**, 318, 2006.
- National Materials Advisory Board. Alternative Technologies for Chromium-Metal. Production. http://books.nap.edu/openbook.php?record_id=9248&page=39, 2007. (Consultado: 21 de diciembre de 2006.)
- Shibata E. *et al.* Reduction Behavior of Chromium Oxide in Molten Slag Using Aluminum, Ferrosilicon and Graphite. **The iron and Steel institute of Japan**, **42**, 609, 2002.



GRANULADOS



RECTANGULARES



CIRCULARES



ESFÉRICAS

CORALINA® HAP-200

La hidroxiapatita porosa Coralina® HAP-200 es un biomaterial de implantes óseos y oculares para regenerar o reconstruir el tejido óseo dañado o perdido, sustituir fragmentos limitados y remodelar superficies óseas.

Resulta ideal para aplicaciones en Especialidades tales como Ortopedia y Traumatología, Neurocirugía, Cirugía Estética, Estomatología y Cirugía Cráneo y Maxilofacial.

Se produce a partir de corales marinos, los cuales han resultado excelentes fuentes para la obtención de materiales biocompatibles con los huesos, ya que los procesos biológicos que tienen lugar en ellos constituyen modelos de perfecta organización anatómica y fisiológica.

No se conocen contraindicaciones en el uso de Coralina® HAP-200.



Dirección de Química, Centro Nacional de Investigaciones Científicas.

Avenida 25 y Calle 158, Playa, Apartado Postal 6414, Ciudad de La Habana, Cuba.

Correo electrónico: yarelys.martin@cnic.edu.cu Telef: (537) 208 5244, (537) 208 5236 extensión 299. Fax: 208 0497.