

Caracterización de barita cubana y su reducción carbotérmica en horno de microondas^(·)

O. Quesada*, J.C. Llópez**, E. Martínez***, K. Otero**, R. M. Acosta* y W. Ricardo**

Resumen

La barita cubana (BaSO₄) se ha caracterizado por difracción de rayos X, análisis químico y microscopía electrónica de barrido. Se han identificado sus componentes mayoritarios y así mismo se muestra su morfología característica. Se ha realizado su reducción carbotérmica en horno de microondas con el propósito de mejorar el rendimiento de esta etapa durante el proceso de transformación del mineral en sulfuro de bario (producto intermedio), a partir del cual se obtienen reactivos de bario para diversas aplicaciones.

Palabras clave

Barita. Reducción carbotérmica. Reducción asistida por microondas. Sulfuro de bario.

Cuban barite characterization and its carbothermic reduction in microwave oven

Abstract

The Cuban Barite (BaSO₄) is characterized by X ray diffraction, chemical analysis and scanning electron microscopy. The principal components are identified and its characteristic morphology is shown. Its carbothermic reduction under microwave irradiation is carried out with the purpose of to improve the yield of this stage during the mineral transformation process in reagent of barium of diverse applications.

Keywords

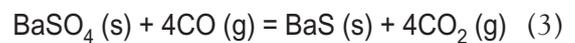
Barite. Carbothermic reduction. Microwave assisted reduction. Barium sulfide.

1. INTRODUCCIÓN

La barita es la fuente natural más usada en la obtención de compuestos de bario^[1-8]. Se utiliza, además, en las perforaciones petroleras, la cerámica, el vidrio, en la fabricación de pinturas, papeles y plásticos, entre otros usos. Conocida también como baritina, se dispone de menas importantes en países como la India, Estados Unidos, Marruecos, Turquía, China, México, España y Cuba^[9 y 10]. Las reservas cubanas se encuentran ubicadas en las provincias de Pinar del Río, Santiago de Cuba y Granma.

Para su transformación en compuestos de alta pureza, se han propuesto diversos procedimientos^[1 y 8]. La alta estabilidad térmica y química del mineral condiciona que la reducción sea el paso inicial en su proceso de transformación. Los agentes reductores generalmente empleados son: gas natural, hidrógeno y carbón^[11-13], siendo éste último el más difundido.

La reducción del mineral con carbón se considera la etapa más lenta y de menor rendimiento durante su aprovechamiento. Otros trabajos^[14 y 15] proponen que las siguientes reacciones químicas tienen lugar:



Se sugiere que la velocidad de reducción de la barita está gobernada por la velocidad de generación de monóxido de carbono (producto intermedio). Se propone usar catalizadores como Na₂CO₃, Fe(NO₃)₃ y NaVO₃ para aumentar la velocidad de gasificación del carbón y con esto incrementar la velocidad de reducción del mineral^[14 y 15]. Otros autores^[16] realizan la reducción de la barita con exceso de carbón y calentamiento isotérmico a 1.000 °C .

(·) Trabajo recibido el día 28 de Noviembre de 2006 y aceptado en su forma final el día 9 de Mayo de 2007.

* Universidad de Oriente. Cuba.

** Universidad de La Habana. Cuba.

*** Instituto de Ciencias de Materiales. Universidad de Valencia. España.

La síntesis de materiales bajo irradiación de microondas es mucho más rápida, simple, limpia y económica que los métodos convencionales, por lo que son cada vez más aceptadas^[17-21]. Una variedad de materiales inorgánicos tales como carburos, nitruros, óxidos complejos, zeolitas, apatito, composites, etc, han sido sintetizados con éxito, al irradiar con microondas los materiales de partida^[17].

El objetivo de este trabajo es caracterizar una barita cubana, mediante difracción de rayos X, análisis químico y microscopía electrónica de barrido e identificar sus componentes mayoritarios, así como mostrar su morfología característica. Se lleva a cabo la reducción carbotérmica con irradiación de microondas, con el objetivo de mejorar el rendimiento en esta etapa.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

Mineral barita con granulometría menor de 0,071 mm, suministrado por la empresa Geóloga Minera Oriente, Cuba. Carbón vegetal comercial con granulometría entre 3-5 mm, producto de la pirólisis del bagazo de la caña de azúcar. Grafito suministrado con varios tamaños de partícula.

2.2. Equipos

- Difractómetro de polvo BRUKER AXS D 5005 con ánodo de cobre. El voltaje y la corriente de registro fueron 30 kV y 20mA respectivamente. Las mediciones se realizaron en un entorno angular en 2θ de 5 a 70° , con una velocidad de $0,05^\circ \text{seg}^{-1}$ y un tiempo de conteo por punto de 5 s.
- La microscopía electrónica de barrido fue realizada en un equipo HITACHI mod. S-4100 con cañón de emisión de campo, detector BSE AUTRATA, sistema de captación de imágenes EMIP 3.0 y sistema de microanálisis RONTEC. Las muestras fueron recubiertas con una capa fina de una aleación de oro / paladio.
- Horno de microondas marca LG, con frecuencia de 2 450 MHz y potencia máxima de 650 W.

2.3. Técnicas analíticas

El análisis químico del mineral barita fue realizado en el laboratorio, según las normas establecidas para empresas de la Industria Básica Cubana. Las mismas no son especificadas debido a su extensión.

La técnica analítica para la determinación de BaS en el producto de la reducción es como sigue: Se añaden a 0,5 g de muestra 40 ml de disolución de HCl 1:1 y se lleva hasta casi sequedad. Luego se añaden 10 ml de disolución de HCl 1:1 y 5 ml de agua y se filtra. El residuo sólido se lava con agua hasta ausencia de iones cloruro en el mismo, que se comprueba con nitrato de plata. Las aguas de lavado se unen a la disolución obtenida durante la filtración, se lleva hasta volumen de 200 ml y se adicionan 25 ml de disolución de H_2SO_4 al 5 % en caliente, lentamente y con agitación constante. Se deja sedimentar 1-2 h, se filtra y el sólido obtenido se lava con agua y se incinera en una mufla a 900°C durante una hora. Posteriormente se enfría y pesa el sólido.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización del mineral

El mineral investigado procede del yacimiento “El Cedrón” en la provincia Gramma.

En la figura 1 se muestra el difractograma del mineral. En el mismo se identifica el BaSO_4 , (tarjeta JPDF 72- 1390) como componente principal. Se detectan además los máximos 4,24 y $3,34 \text{ \AA}$ correspondiente al SiO_2 (tarjeta JPDF 46-1045)^[22].

En la tabla I se muestra el análisis químico del mineral. El BaSO_4 se ha determinado por gravimetría. Los demás componentes por espectrometría de emisión atómica (ICP).

El componente mayoritario es el sulfato de bario, que se encuentra en proporción de 84,54 %. Este porcentaje lo diferencia de los yacimientos de las provincias de Santiago de Cuba y Pinar del Río, cuyos contenidos de BaSO_4 son de 76 y 25 %, respectivamente.

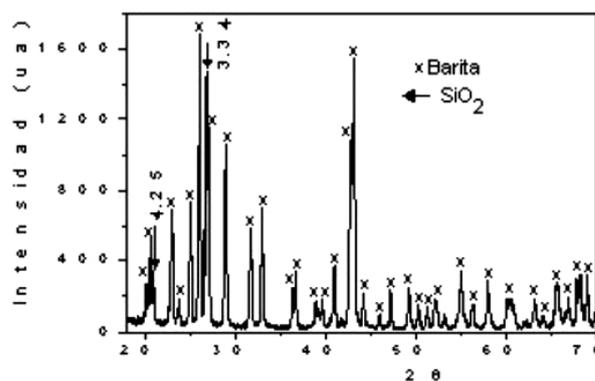


Figura 1. Difractograma de la barita.

Figure 1. Ray diagram of the barite.

Tabla I. Análisis químico del mineral barita, % en masa*Table I.* Chemical analysis of the barite mineral, % in mass

BaSO ₄	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	SrO	Ca	Cu	Zn	Ni	Pb
84,54	10,09	0,30	0,19	0,04	1,03	0,040	0,020	0,002	0,0005	0,0002

respectivamente. Otros componentes identificados son el dióxido de silicio y menores contenidos de otros elementos indicados en la tabla I.

La caracterización química permite asegurar que la barita puede ser utilizada en los procesos de obtención de compuestos de bario a partir del mismo.

La caracterización microestructural del mineral se realiza por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). En la figura 2 a) se muestra el hábito cristalino tabular del mismo. Se aprecia, además, dos tipos de granos diferentes: unos, más grandes, tabulares y otros, pequeños prismáticos (lo que se explicará más adelante). En la figura 2 b) se manifiesta su característica de exfoliación perfecta. La barita exfolia en la dirección cristalográfica (001). En la parte inferior-central de la figura 2 b) se distinguen láminas muy finas obtenidas cuando el mineral es triturado.

En la figura 3 se puede observar otro fragmento del mineral. Se aprecian algunas superficies lisas y homogéneas, es decir, zonas con desarrollo macrocristalino, mientras que otras presentan una superficie heterogénea con agrupaciones de cristales tipo esponjoso y zonas de desarrollo microcristalino.

Al realizar espectrometría de energía dispersiva de rayos X (EDAX) a cada una de estas zonas, se identifican en las superficies homogéneas las líneas del bario $L\alpha_1$ 4.465 keV y del azufre $K\alpha$ 2.307 keV

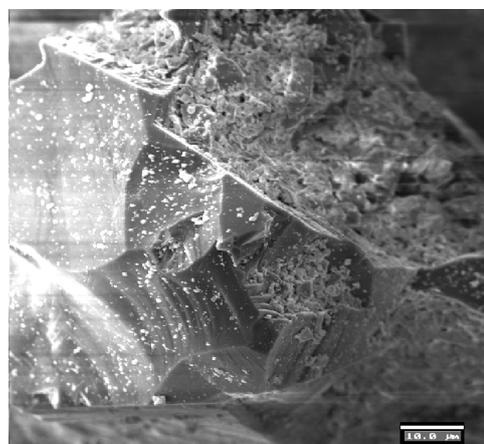


Figura 3. Diferentes superficies observadas en el mineral por MEB.

Figure 3. Different surface observed in the mineral by SEM.

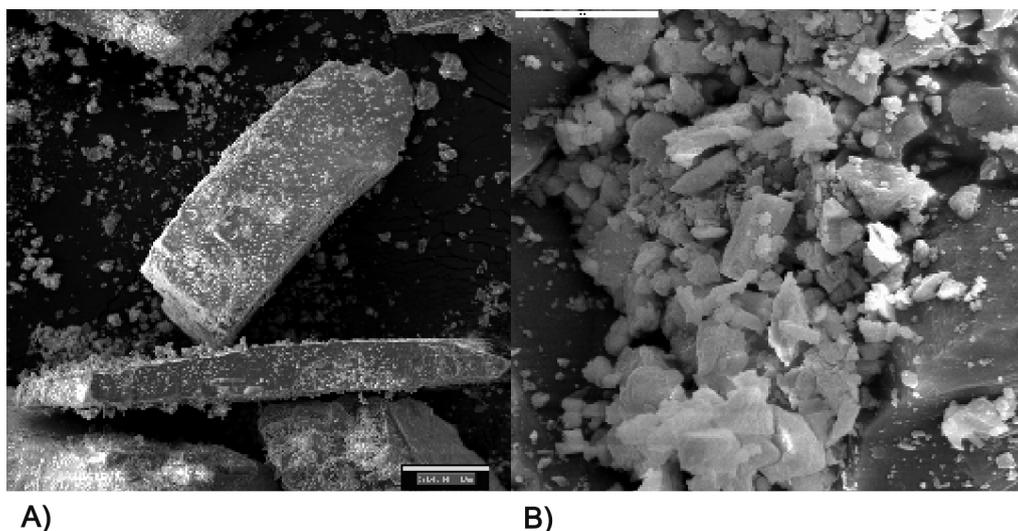


Figura 2. Imágenes de la barita observada por MEB. a) Hábito cristalino tabular. b) Exfoliación perfecta.

Figure 2. Images of the observed barite by SEM. a) Tabular crystalline habit. b) Perfect exfoliation.

(Fig. 4) y en las zonas con superficies heterogéneas, la línea del silicio $K\alpha$ 1.739 keV (Fig. 5). Lo anterior indica que las primeras están enriquecidas, básicamente, con $BaSO_4$ y las segundas con SiO_2 .

Se seleccionó otra zona donde existen ambas superficies y por tanto ambos componentes, $BaSO_4$ y SiO_2 (Fig. 6). A esta última zona se le determinó su composición semicuantitativa, utilizando esta técnica. Los resultados son mostrados en la tabla II. Se observa que la relación de concentración atómica de Ba y S es 1:1, lo que coincide con la fórmula $BaSO_4$.

La combinación de estas técnicas permitió identificar las fases sulfato de bario y dióxido de silicio en un fragmento del mineral y muestra las formas diferentes en que cristalizan. Esto último origina los tamaños de granos diferentes observados en la figura 2 a).

Los compuestos identificados en el mineral tienen una estabilidad térmica alta, lo que condiciona que la reducción del mismo sea la primera etapa en su proceso de transformación en compuestos de alta pureza.

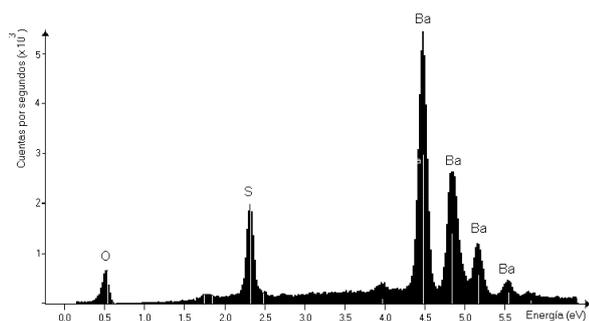


Figura 4. Gráfico EDAX de la superficie homogénea del mineral.

Figure 4. EDAX graph of the homogeneous surface of the mineral.

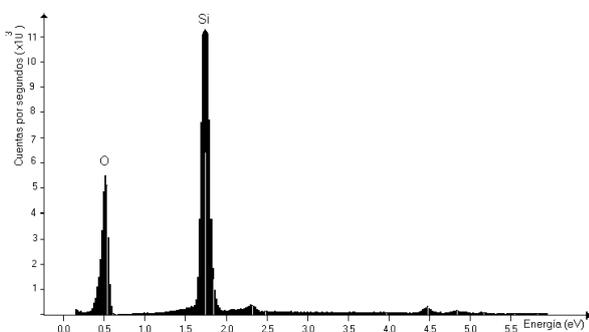


Figura 5. Gráfico EDAX de la superficie heterogénea del mineral.

Figure 5. EDAX graph of the heterogeneous surface of the mineral.

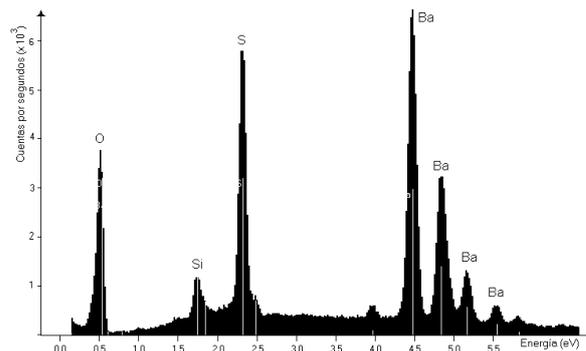


Figura 6. Gráfico EDAX de una zona con ambas superficies en el mineral.

Figure 6. EDAX graph of a zone with both surfaces in the mineral.

Tabla II. Composición semicuantitativa del mineral por EDAX

Table II. Semiquantitative composition of the mineral by EDAX

Elemento	líneas	Concentración atómica (%)
Bario	$L_{\alpha 1}$	43,63
Azufre	K_{α}	44,34

3.2. Reducción carbotérmica de barita con irradiación de microondas

Para alcanzar mejores rendimientos durante la etapa de reducción, se sustituyen las técnicas preparativas convencionales por nuevos procedimientos en los que se irradia la muestra con microondas.

La barita con granulometría $< 0,071$ mm y el carbón vegetal con granulometría entre 3-5 mm no interactúan con las microondas a temperatura ambiente, por lo que se decide emplear grafito como medio calefactor de la mezcla reaccionante. Por analogía con otros trabajos^[18], debido a que la transferencia de energía ocurre desde el grafito a la mezcla reaccionante, debe esperarse, consecuentemente, que el efecto de microondas sea puramente térmico.

En la literatura no se ofrecen referencias a otros trabajos en los que se aborde la reducción de barita con irradiación de microondas, por lo que fue necesario precisar algunos parámetros operacionales en el procedimiento experimental, tales como cantidad y forma de suministrar el grafito, relación molar barita: carbón vegetal, tiempo de irradiación y potencia seleccionada en el horno, los que han quedado

publicados y protegidos^[23] en la patente cubana número 22 863.

El procedimiento experimental es el siguiente: Se prepara la mezcla de barita, carbón vegetal y grafito en una proporción en masa de 5:1:1. La mezcla se coloca en un crisol abierto y se irradia durante 20 min en horno de microondas, a una potencia de 650 W y frecuencia de 2,45 GHz ^[23 y 24]. El crisol abierto provoca la oxidación del carbón con el oxígeno del aire contenido dentro del horno. El CO producido reduce el BaSO₄ a BaS según las ecuaciones químicas (1)-(3). Por consiguiente se utiliza exceso de carbón en la mezcla reductora inicialmente preparada.

La figura 7 muestra el difractograma de la mezcla reducida, con presencia de las fases BaSO₄, SiO₂ y BaS. En el caso de las reflexiones del BaSO₄ las intensidades han disminuido con relación al difractograma del mineral, como consecuencia de que ha reaccionado. Se identifican además, las reflexiones 3,69, 3,19, 2,26, 1,93, 1,84, 1,60, 1,46 y 1,43 Å que corresponden a la nueva fase, BaS (tarjeta JPDF 8-454)^[22], producto de la reacción de reducción. La reflexión más intensa es la 3,34 Å del SiO₂, lo que resulta lógico, pues además de ser una de las reflexiones más intensas en el difractograma del mineral, el SiO₂ no está participando en la reducción por ser inerte en esta mezcla de reacción a esa temperatura.

La figura 8 muestra las imágenes de la mezcla reaccionante y de la mezcla reducida, obtenidas por microscopía electrónica de barrido.

En la figura 8 a) se aprecia para la mezcla reaccionante, una morfología granular y se distingue la frontera de grano. En la figura 8 b) se observa, para la mezcla reducida, una morfología acicular que difiere de la mostrada en la figura 8 a) y es característica de algunos sulfuros metálicos.

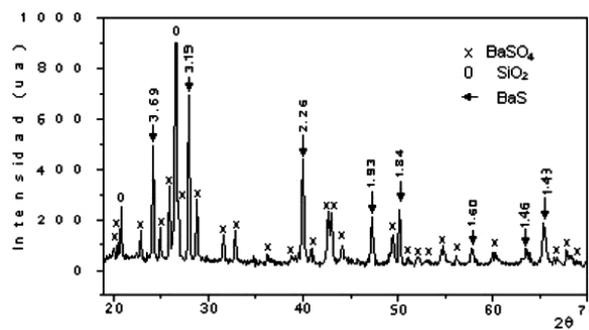


Figura 7. Difractograma de la mezcla de baritina-carbón reducida al irradiar durante 20 min en horno de microondas la mezcla reaccionante.

Figure 7. X-Ray diagram of the reduced barite-coal mixture reduced when radiating the mixes of reaction in furnace of microwaves during 20 min.

En la mezcla, reducida según el procedimiento propuesto, se determinó por análisis gravimétrico que el contenido de BaS formado es del 77 %. El grado de conversión de BaSO₄ a BaS para la misma fue calculado a partir de la siguiente expresión:

$$h = \frac{1.3778 m_{BaS} \times 100}{m_{BaSO4}}$$

donde:

- m_{BaSO4} la masa de BaSO₄ presente en el mineral a reducir.
- m_{BaS} la masa de BaS presente en la mezcla reducida.

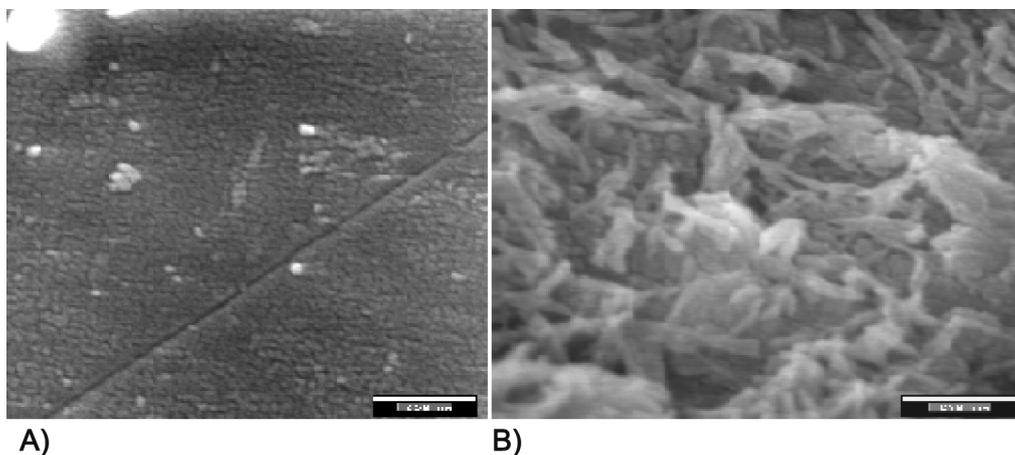


Figura 8. Imágenes obtenidas por MEB. Aumento 10.000: a) mezcla reaccionante, b) mezcla reducida.

Figure 8. Obtained images by SEM. Increase 10,000: a) mixes of reaction, b) reduced mixes.

El grado de conversión fue del 94 %, lo que supera a los obtenidos en otros hornos de reducción tanto cinemáticos como estáticos, en los que sólo se alcanza hasta un 87 % [16, y 24].

De forma general puede señalarse que la reducción de barita en un horno de microondas es efectiva, lo que se traduce en un mejor aprovechamiento del contenido de BaSO₄ en el mineral. Además permite una reducción del tiempo de reacción (un 77 %) con respecto al tiempo utilizado en otros hornos [24]. Lo anterior justifica el empleo de esta energía y evita la aparición de reacciones secundarias no deseadas, como la formación de silicatos y carbonatos de bario, por cuestiones cinéticas que son ventajosas en este caso.

4. CONCLUSIONES

- Se identificaron los componentes principales de la barita cubana y se mostró su morfología característica, así como la diferente forma de cristalización de algunos de sus componentes.
- Se estableció el procedimiento experimental para la reducción del mineral con irradiación de microondas y se muestra sus ventajas en comparación con procedimientos tradicionales.

5. REFERENCIAS

- [1] A. N. GOKARN, A.G. GAIKWAD Y C.A. PHALAK, *J. Separ. Sci. Technol.* 34 (1999) 45-58.
- [2] V.V. IVANOV Y F.A. DOLGIKH, *Rusia*. Patent 2187388 (2002).
- [3] Y. ZHAO, Z. ZHAO, J. CAO Y T. FENG, *People Republic China*. Patent 1299881. (2001).
- [4] Z. WANG, W. LI Y J. ZHAO, *Taiyuan Gongye Daxue Xuebao* 26 (1995) 77-82.
- [5] D. TU, T. LIU Y J. SUN, *People Republic China*. Patent 1092743, (1994).
- [6] J. PEMCHEVA, *Kliment Okhridski* 87 (1995) 85-90.
- [7] A. MORI, Y. TOKIDA Y K. MAKI, *Japan*. Patent núm. 11092139, (1999).
- [8] D. LI, D. RUAN, T. ZHANG Y W. GUO, *Huaxue Shijie* 29 (1998) 15-23.
- [9] J. NEWEASTER, *J. Ind. Miner.* 395 (2000) 49-55.
- [10] J. NEWEASTER, *J. Ind. Miner.* 395 (2000) 56-62.
- [11] I. PELOVSKI. K. NINOVA Y I. GRUNCHARIV, *J. Thermal Anal.* 36 (1990) 37-43.
- [12] C. RICARDO, R. ACOSTA Y R. LÓPEZ, *Rev. Cub. Quím.* 10 (1998) 23-27.
- [13] D. YUAN, *Guangzhou Huagong* 26 (1998) 18-21.
- [14] A.N. GOKARN, S. PRADMAM Y G. PATHAK, *Fuel* 79 (2000) 821-827.
- [15] S. JAGTAP, A. PANDE Y N. GOKARN, *Ind. Eng. Chem.* 29 (1990) 795-799.
- [16] L.A. MALYSH, L.G. GAISIN Y M.F. VOLKOVA, *Russ. J. Appl. Chem.* 75 (2002) 14-17.
- [17] K. J. RAO, Y B. VAIDHYANATHAN, *Chem. Mater.* 11 (1999) 882-895.
- [18] L. PERREUX, A. LOUPY Y M. DELMOTTE, *Tetrahedron* 59 (2003) 2.185-2.189.
- [19] A. LOUPI, L. PERREUX, M. LIAGRE, K. BURLE Y M. MONEUSE, *Pure Appl. Chem.* 73 (2001) 161-66.
- [20] L. PERREUX, A. LOUPI Y F. VOLATRON, *Tetrahedron* 58 (2002) 2.155-2.162.
- [21] J.GUTIERREZ-PAREDES, A. ROMERO-SERRANO, M.A. HERNANDEZ, F.CHAVEZ-ALCALA Y B. ZEIFRET, *Rev. Metal. Madrid Vol. Extr.* (2005) 443-446.
- [22] *J. Powder Diffraction Fase*, 2000.
- [23] O. QUESADA Y J.C. LLOPIZ, *Universidad de La Habana, Cuba*. Patente núm. 22863, 2003.
- [24] W. RICARDO, O QUESADA Y J.C. LLOPIZ, *Tesis de grado*, Universidad de Oriente, Cuba, 2000.