

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y MINERALÓGICA DE LAS CROMITAS DE LA ZONA DE BELLO Y SAN PEDRO (DEPARTAMENTO DE ANTIOQUIA)

Camilo Andrés Quintero G., Emigdio Segura**, Edgar Delgado M.****

Recibido: Diciembre 3/97 - Aceptado: Mayo 29/98

Keywords: basic bricks refractories, chromites, spinels, chlorite.

RESUMEN

Se caracterizaron químicamente cinco muestras de cromita de los municipios de Bello y San Pedro (Antioquia) en forma semicuantitativa (Análisis Espectrográfico) y cuantitativa (Absorción Atómica y Espectroscopía de Emisión con fuente de plasma de Acoplamiento Inductivo); la caracterización mineralógica de las muestras se realizó mediante DRX, ATG y ATD, Microscopía Óptica y Microscopía Electrónica de Barrido con análisis por microsonda SEM-EDS. Estos resultados muestran la factibilidad de utilizar las cromitas de estos sectores como materia prima refractaria por poseer características químicas similares a las cromitas de Cuba o Filipinas que se explotan en la actualidad.

ABSTRACT

Five samples of Chromite from Bello and San Pedro (Antioquia) were characterized in semiquantitative (Spectrographic analysis) and quantitative ways (Atomic Absorption and Inductively Coupled Plasma ICP); the mineralogic characterization was done using XRD, TGA and TDA, Petrographic Microscopy and Scanning Electron Microscopy with microprobe analysis SEM-EDS. This study reveals the possibility of using these chromites as refractory raw material because the chemical characteristics of samples are similar to the raw materials from Cuba and Philipines.

INTRODUCCIÓN

En el presente artículo nos referiremos al cromo y a la cromita de manera indistinta ya que las dos terminologías son usadas indistintamente en la ciencia de los refractarios para hablar del mineral de cromo.

La cromita se empezó a explotar en forma comercial en Maryland y Pennsylvania (Estados Unidos) en 1827, y en 1848 cuando se descubrieron los yacimientos de Turquía, este era el país que abastecía el mercado mundial. Después de 1900, el cromo adquirió mucha importancia como metal de ferro-aleación y por ende la cromita. Los principales usos del cromo actualmente son:

- 1) En metalurgia, como metal de aleación (56%); 2) En refractarios, en forma

*Ingeominas. Seccional Bogotá, A.A. 4865. Fax 222 3515 - 222 0797, Santafé de Bogotá, Colombia.

**Suministros de Colombia, S.A., Sumicol. Fax: 374 0772. Medellín, Colombia.

***Grupo de Nuevas Cerámicas. Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia. Apartado Aéreo 14490. Santafé de Bogotá, Colombia.

de cromita (20%); en este sector la industria se divide en tres grandes grupos: a) La industria del cemento; b) la industria del vidrio; c) la industria del acero, siendo esta la mayor consumidora de refractarios de cromo magnesio; y 3) en productos químicos (15%) como materia prima para obtener múltiples derivados del cromo de muy diversa utilidad (1,2,3,4).

En nuestro país las reservas de cromita provienen de la meteorización de las serpentinas de los Departamentos de Córdoba, Chocó y Antioquia, siendo estas últimas las más importantes. Actualmente se están explotando las cromitas de los municipios de Bello y San Pedro (Antioquia) con fines metalúrgicos y químicos (producción de pigmentos de cromo), con buenas perspectivas de reservas en la zona pero aún no se está explotando el mineral con fines refractarios (5).

En el presente artículo se muestra la viabilidad de utilizar las cromitas de la zona de Bello y San Pedro como materia prima refractaria y más específicamente en la producción de ladrillos refractarios básicos de cromo magnesio evaluando su composición química y sus características mineralógicas.

Estas dos propiedades están directamente relacionadas con el grado de pureza de las materias primas. Es un hecho perfectamente conocido que el contenido de impurezas influye en forma significativa en las propiedades del producto terminado, variando la proporción y distribución de las fases cristalinas previstas e incluso llegando a modificarlas. La presencia de impurezas, "SiO₂ principalmente", reduce notablemente el punto de fusión, apareciendo fases líquidas a bajas temperaturas que provocan fracturas y desmoronamiento del producto en uso (3,4,6,7,8,9).

La composición química y la distribución microestructural de los minerales que forman las impurezas en las cromitas

deben ser establecidas en forma detallada para evaluar su uso directo o los posibles métodos de beneficio que tienen que ser aplicados.

PARTE EXPERIMENTAL

Se trabajaron cinco muestras de cromitas designadas como Cr-1, Cr-2, Cr-3, Cr-4 y Cr-5 provenientes del sector septentrional de la denominada Loma Menece de los municipios de Bello y San Pedro (Antioquia).

Se cuartearon veinticinco Kg de cada muestra tres veces con el fin de obtener una muestra representativa; en los tres cuarteos se recolectaron 5 Kg de cada muestra los cuales fueron pasados por un molino de mandíbula y posteriormente llevadas a un tamaño de partícula de -200 +250 (según designación Tyler) para el análisis químico.

La evaluación preliminar de los elementos presentes en el mineral se realizó en forma semicuantitativa por análisis espectrográfico.

En la determinación cuantitativa se utilizó: Espectroscopía de Absorción Atómica (AA) y Espectroscopía de Emisión por Fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP). Se realizó también un estudio previo de precisión y exactitud de los dos métodos mediante la utilización de un patrón de cromo refractario NBS 103a (actualmente NIST).

La caracterización mineralógica se realizó por Difracción de Rayos X (DRX) utilizando el método de polvo Debye-Scherrer en un Equipo SIEMENS D-5000 el cual utiliza radiación K α del cobre (1.54051 Å), filtro de níquel voltaje 40 kV, intensidad 40 mA y velocidad de barrido de 2°/minuto, Análisis Termogravimétrico y Térmico Diferencial (ATG y ATD), Microscopía Óptica y Microscopía Electrónica de Barrido con Análisis por Dispersión de Energía (SEM-EDS).

Tabla 1. Análisis Espectrográfico.

AREA QUIMICA		Oficio No. QGL-				
ANALISIS ESPECTROGRAFICO		Santafé de Bogotá, 8 de mayo de 1995				
Clase de Muestra:		Cromitas				
Procedencia:		Vereda los Cerezales, Municipios de Bello y San Pedro (Antioquia)				
Remitente:		Proyecto P94Q13				
Dirección:		INGEOMINAS				
Película:		G-6-2				
Determinación	I. G. M.	Cromita 1	Cromita 2	Cromita 3	Cromita 4	Cromita 5
	No. Campo					
Hierro	Fe %	5	10	10	10	10
Magnesio	Mg %	G10	G10	G10	G10	G10
Cálcio	Ca %	0.2	0.1	0.2	0.2	0.1
Titanio	Ti %	0.1	0.15	0.1	0.1	0.2
Manganeso	Mn ppm	700	500	700	700	700
Plata	Ag	N	N	N	N	N
Arsénico	As	H	H	H	H	H
Oro	Au	N	N	N	N	N
Boro	B	100	150	100	70	70
Bario	Ba	100	100	100	100	100
Berilio	Be	N	N	N	N	N
Bismuto	Bi	N	N	N	N	N
Cadmio	Cd	L20	L20	L20	L20	L20
Cobalto	Co	L	L	L	L	L
Cromo	Cr	-	-	-	-	-
Cobre	Cu	20	20	150	20	50
Galio	Ga	30	30	20	30	30
Lantano	La	20	20	20	20	20
Molibdeno	Mo	10	10	15	10	15
Niobio	Nb	N	N	N	N	N
Níquel	Ni	1000	2000	1500	1500	1500
Plomo	Pb	L10	L10	L10	L10	L10
Paladio	Pd	N	N	N	N	N
Platino	Pt	H	H	H	H	H
Antimonio	Sb	H	H	H	H	H
Escandio	Sc	10	L5	L5	L5	L5
Estaño	Sn	N	N	N	N	N
Estroncio	Sr	L100	L100	L100	L100	L100
Vanadio	V	5000	3000	5000	5000	3000
Tungsteno	W	N	N	N	N	N
Ytrio	Y	N	N	N	N	N
Zirconio	Zr	N	N	N	N	N
Cinc	Zn	700	500	1000	1000	1000

SÍMBOLOS	%	= Gramos del elemento por 100 gramos de muestra
	ppm	= Miligramos del elemento por kilo de muestra
	G	= Mayor que el indicado a continuación de la G
	N	= Elemento no detectado en el límite de detección
	L	= Elemento detectado pero por debajo del límite de detección
	H	= Elemento no determinado por encontrarse interferida su longitud de onda
-	= Elemento no determinado por encontrarse en alta proporción	

Ejecutado por :	Fabio García González
Matrícula Profesional en Química	143

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla 1 se encuentran los resultados obtenidos por el análisis espectrográfico. Podemos observar que de los elementos que son considerados como impurezas en los productos refractarios de cromo magnesio (SiO_2 , Ca, B), el calcio en todas las muestras debe ser cuantificado ya que el porcentaje semicuantitativo determinado por espectrografía de emisión está entre 0,1 y 0,2% lo cual puede afectar en forma significativa la formación de fases líquidas a altas temperaturas. El boro presenta concentraciones muy bajas (70 - 150 p.p.m. como B; 0,023 - 0,049 como B_2O_3), valores que son mucho menores que los máximos permitidos (se ha podido demostrar que en los ladrillos de magnesia o cromo magnesia que contienen alrededor de 0,2% de B_2O_3 y poseen una relación CaO: SiO_2 alrededor de 1 muestran una significativa disminución en la resistencia a la fractura a 800 °C, así mismo los módulos de ruptura a 1250 °C también muestran un gran descenso), por tanto su cuantificación no es necesaria (10).

En la tabla 2 se muestran los resultados obtenidos por AA para las cinco muestras, además se incluyen los resultados obtenidos por ICP para la muestra Cr-3.

Únicamente se reportan los valores obtenidos por ICP para la muestra Cr-3 (tabla 2) ya que esta muestra fue la seleccionada para continuar con el trabajo por

sus características de composición. Las cromitas son consideradas aptas para uso refractario cuando presentan las siguientes características de composición:

$$\begin{aligned} \text{Cr}_2\text{O}_3 &> 31\%, \\ \text{SiO}_2 &< 6\%, \\ \text{CaO} &< 1\%, \\ \text{Fe}_2\text{O}_3 &< 17\% \\ \text{Al}_2\text{O}_3 &> 20\% \quad (5) \end{aligned}$$

y las características microestructurales que veremos más adelante.

Dentro de las ventajas observadas que se encontraron en el uso de ICP en comparación con AA están la mejor reproducibilidad y exactitud, esto debido a la temperatura de excitación utilizada (aproximadamente 8000 K); así como la posibilidad de realizar en una única lectura la determinación de todos los elementos (mayores y menores), lo que trae consigo una reducción considerable en el tiempo de análisis (11).

Para la identificación de los minerales presentes en la cromita se utilizó análisis por DRX, ATG y ATD, Microscopía óptica, Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) con análisis por microsonda. Los resultados obtenidos para todas las muestras son similares, y se ilustra únicamente el correspondiente a la muestra Cr-3.

En la figura 1 se observa el resultado por DRX, en general se encontraron dos tipos de fases minerales: **magnesio**

Tabla 2. Caracterización Química de las Cromitas.

Muestra	% ÓXIDOS											
	SiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	MgO	CaO	Fe_2O_3	TiO_2	MnO	V_2O_5	NiO	ZnO	
Cr-1	9,30	19,32	34,51	18,79	0,04	13,07	0,25	0,11	0,09	0,03	0,09	
Cr-2	9,15	26,25	27,19	21,55	0,04	13,00	0,19	0,06	0,05	0,02	0,06	
Cr-3	AA	3,13	23,87	38,81	17,66	0,03	14,64	0,22	0,13	0,09	0,02	0,07
Cr-3	ICP	3,13	22,37	39,02	17,91	0,03	14,47	0,23	0,15	0,11	0,05	0,08
Cr-4	10,30	20,51	32,64	19,74	0,03	13,06	0,27	0,13	0,09	0,02	0,09	
Cr-5	6,79	26,40	27,35	20,68	0,03	12,78	0,26	0,11	0,05	0,02	0,02	

cromita ferrosa de fórmula $(Mg^{+2}, Fe^{+2}) \cdot (Cr^{+3}, Al^{+3})_2 O_4$ Ficha ASTM 9-0353 (Es) y una posible **clorita del tipo clinocloro** $-1M_{ph}$ de fórmula $(Mg, Fe)_6 [Si_{2-4} Al_{0-2} O_{10} / (OH)_8]$ Ficha ASTM 29-0700 (Cl).

Por Microscopía óptica se observa en la foto 1 que los principales minerales encontrados en las muestras son espinelas (caracterizadas por su variedad de colores de amarillo, rojo y negro) y silicatos del grupo de las serpentininas o cloritas. Se debe aclarar que en esta publicación las fotografías se muestran en blanco y negro con sus respectivas convenciones: A Silicatos (Blanco), B y C Cromita (Gris y Negro), que en los originales a color corresponden a Silicatos (cloritas) de color blanco verdoso y cromita (espinelas) de color amarillo rojizo, café rojizo y negro.

En la foto 2 al cruzar los nicoles se evidencia en forma clara la presencia de cloritas caracterizadas por su exfoliación laminar y su color verde (12).

El análisis por SEM-EDS (figura 2) confirman la existencia de estos dos tipos de minerales.

Los análisis Termogravimétrico y Térmico Diferencial ratifican la existencia de las cloritas (figura 3); en esta figura se destacan los siguientes picos:

-Un pico endotérmico ancho en la curva ATD localizado en 80 °C aproximadamente, corresponde a la eliminación de agua retenida debido al tamaño de partícula con el que se realizó la determinación.

-Dos picos endotérmicos en la curva ATD, el primero alrededor de 620 °C y el segundo en 840 °C aproximadamente; el primero corresponde a la pérdida de hidroxilos de la capa octaédrica de las cloritas, el segundo corresponde a la pérdida de hidroxilos de la capa "talco" de las cloritas.

-Un pico exotérmico en la curva ATD en 880 °C aproximadamente que corresponde a un arreglo estructural por liberación de energías de enlace en este tipo de silicatos (13,14).

La comparación por Microscopía Óptica de las cinco muestras mostró que la Cr-3 fue la muestra más viable para aplicar los métodos de beneficio ya que presentó una textura masiva, caracterizada

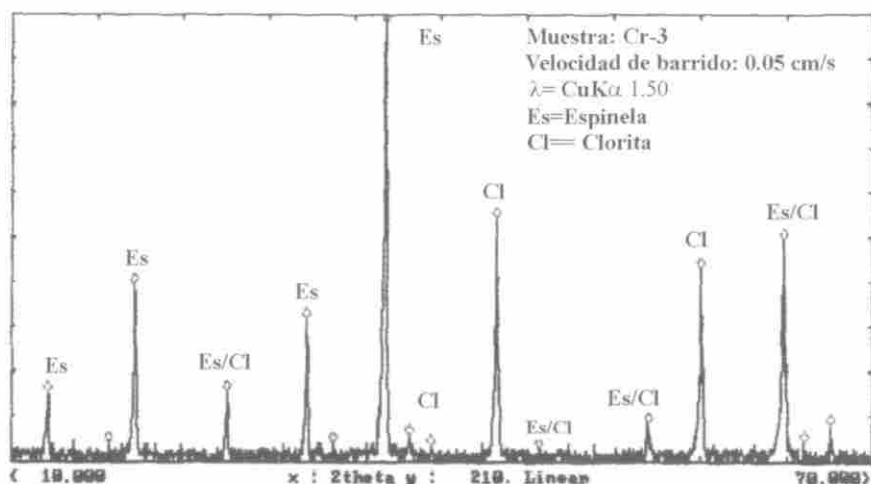
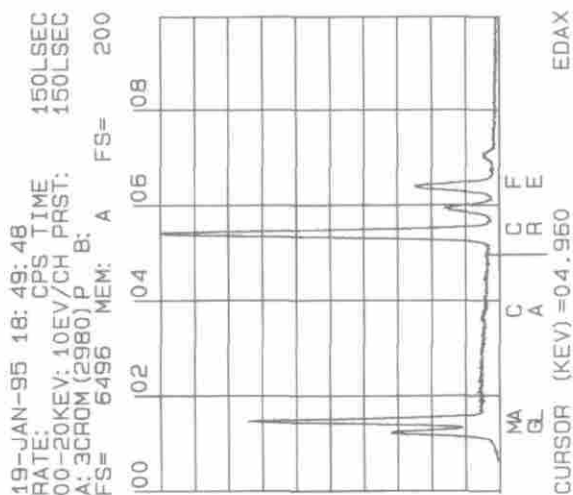
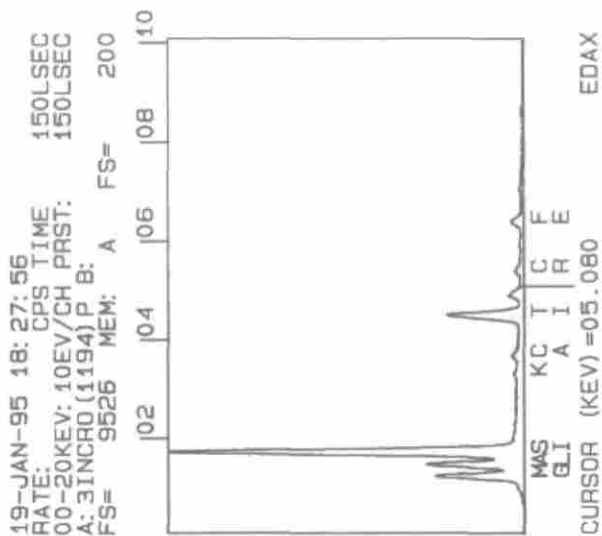


Figura 1. DRX Muestra Cr-3.

Figura 2.
Análisis por Microsonda Muestra Cr-3



Espinelas de cromo



Cloritas

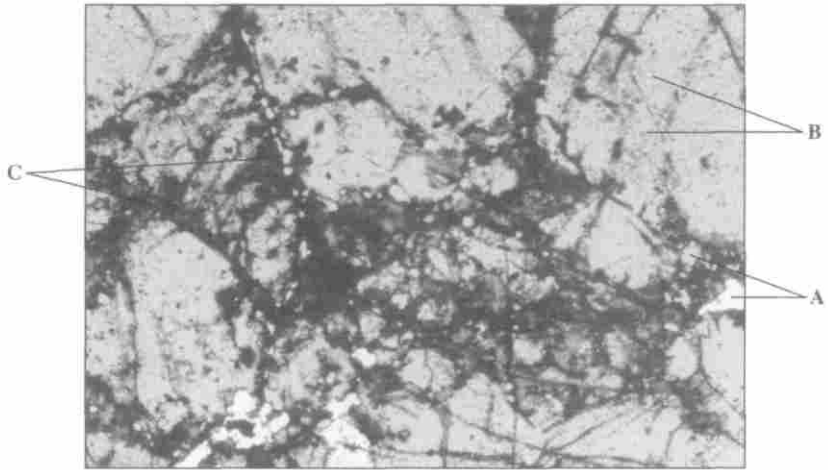


Foto 1. Cromita Muestra Cr-3.
Fotografía luz transmitida. 6,3 aumentos. Nícoles paralelos.
A= Cloritas (Blanco). B y C= Espinelas (Gris y Negro)

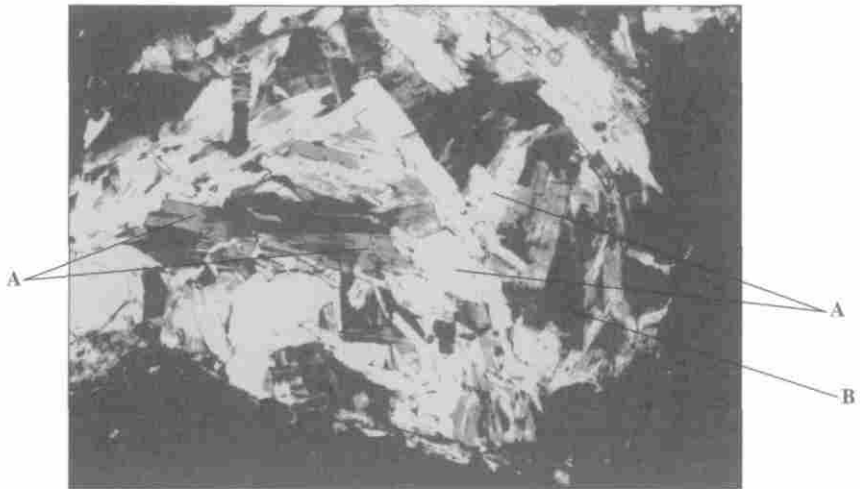


Foto 2. Clorita Muestra Cr-3.
Fotografía luz transmitida. 10 aumentos. Nícoles cruzados.
A= Cloritas (Blanco). B= Espinelas (Negro)

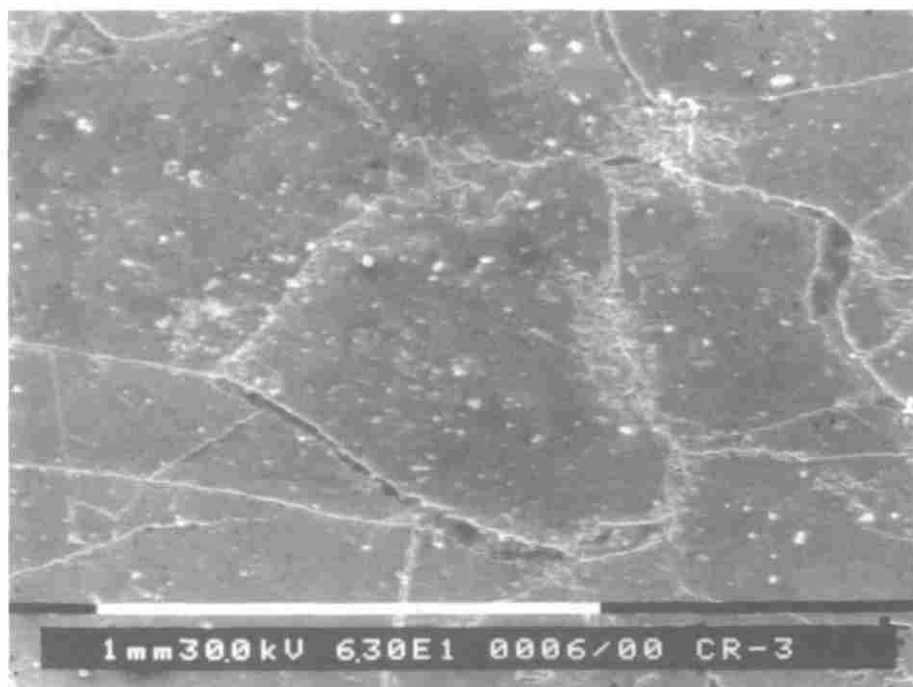


Foto 3. MEB Muestra Cr-3.

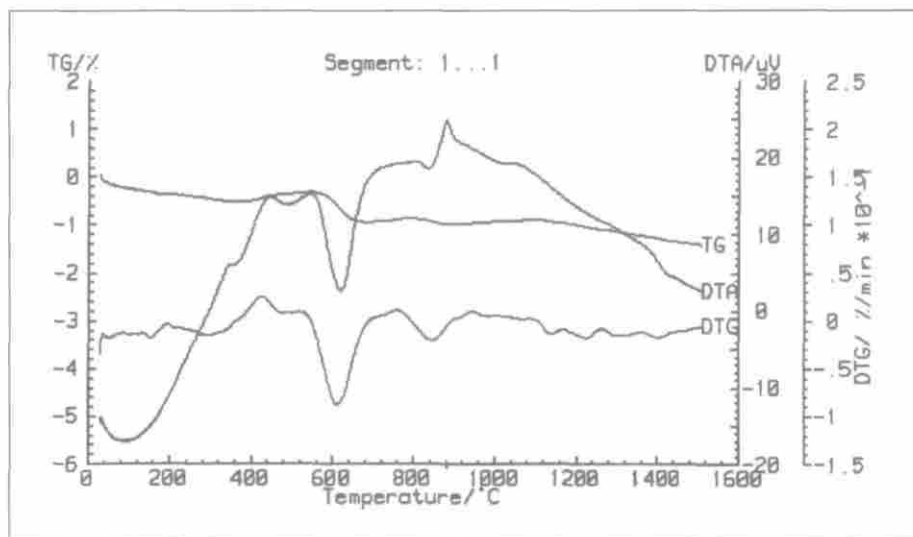


Figura 3. ATG y ATD Muestra Cr-3.

por una distribución homogénea dentro de la matriz de silicatos, encontrándose que los granos de cromo estaban poco alterados por los silicatos, cosa que es muy importante ya que sí los silicatos se encuentran en forma intragranular la liberación del mineral en el proceso de molienda resulta muy difícil (15).

En la foto 3, tomada por Microscopía Electrónica de Barrido se vislumbran de una forma clara estas características.

Conociendo el tipo exacto de minerales presentes en las muestras y su arreglo microestructural se propuso la aplicación de los diferentes métodos de beneficio basados en la diferencia en la gravedad específica de los dos minerales, 4,6 para la cromita y 2,6-2,9 para la clorita, pudiéndose monitorear el cambio en el contenido de impurezas antes y después del beneficio gracias a que se conocían en una forma exacta los contenidos tanto de elementos mayores como menores. Se debe aclarar que el beneficio ya fue descrito en una anterior publicación (16) por lo que en el presente trabajo no se entra en detalles.

En la tabla 3 se muestra la composición de algunos minerales típicos de cromo "grado refractario", que se encuentran actualmente en explotación y dentro de la tabla se encuentra el promedio de la composición química de las cinco muestras sin beneficiar; la comparación de estos valores permite corroborar la calidad refractaria de las muestras estudiadas.

Se puede apreciar como las muestras estudiadas por sus contenidos de Cr_2O_3 , Al_2O_3 , MgO y la relación Cr/Fe sitúan las cromitas colombianas en condiciones muy parecidas a las cromitas de Cuba o Filipinas.

CONCLUSIONES

Mediante la caracterización química se mostró la utilidad y versatilidad de los análisis por ICP los cuales facilitan la caracterización de materiales geológicos ya que permiten realizar un único análisis en matrices complejas, esto sin dejar a un lado los análisis por AA que proporcionan datos con buena exactitud y precisión a un menor precio.

Tabla 3. Composición de minerales típicos de cromo "grado refractario" (6).

País	Cr_2O_3	Fe (Total) como FeO	Al_2O_3	MgO	CaO	SiO_2	Cr/Fe
Cuba	30,84	13,18	29,03	18,92	0,91	5,33	2,08
Filipinas	32,10	12,72	30,20	18,06	0,44	5,00	2,21
Transvaal	44,50	24,71	15,03	10,05	0,31	3,86	1,58
Rodesia	42,63	15,65	13,80	15,77	0,32	8,59	2,40
Turquía	37,10	13,94	24,35	17,74	0,22	4,34	2,36
U.S.S.R.	39,08	13,98	17,35	16,07	0,65	9,38	2,46
Colombia							
Bello-	32,10	9,31	23,27	19,70	0,03	7,73	2,36
San Pedro							

Los valores presentados son el promedio de las cinco muestras estudiadas sin beneficiar.

Mediante la caracterización mineralógica y el análisis químico se escogió la mejor muestra para aplicarle métodos de beneficio; además se mostró la viabilidad de utilizar las cromitas de este sector como materia prima refractaria cosa que es muy importante ya que en nuestro país no existe esta aplicación y el valor agregado del material es muy elevado.

AGRADECIMIENTOS

La realización de este trabajo pudo ser posible gracias al total apoyo del Ingeominas, en sus seccionales de Santafé de Bogotá, Medellín y Cali. Además damos un especial agradecimiento a la Doctora María del Pilar Pena del Instituto de Cerámica y Vidrio de España y al personal de las plantas de Mancesa S.A. y Erecos S.A. en Antioquia. Así mismo a la Doctora Gloria Rodríguez (Geóloga Ingeominas) y al estudiante de Mineralogía Lars Holstein (Universidad de Hannover - Alemania) por su gran aporte en las interpretaciones mineralógicas.

BIBLIOGRAFÍA

- Rivera, C. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* **1989**, 28 (2), 81-86.
- Pena, P.; de Aza, A.; Caballero, A. *Inst. Ceram. y Vidr.* **1995**, 73-80.
- Goto, K.; Lee, W. *J. Am. Ceram. Soc.* **1995**, 78 (7), 1753-1760.
- Antonov, G.; Kilk, A. *Ogneopury.* **1990**, 10, 51-55.
- González, J. *Geología*. U. Nal. de Medellín, Facultad de Minas, **1995**, 37-51.
- Alper, A. *High Temperature Oxides*. Academic Press, New York, **1970**, Cap. 3, 4, 6.
- Degtyareva, E.; Kainarskii, I. *Ogneopury.* **1973**, 10, 621-626.
- Rigby, G. *Trans. Brit. Ceram. Soc.* **1970**, 35 (134), 189-198.
- Quon, D.; Bell, K. *Interceram.* **1990**, 39 (6), 37-40.
- Barba, M. *Nuevas sistemáticas para el análisis completo de materiales refractarios, elementos clave*. U. Complutense de Madrid - Inst. de Ceram. y Vidr. C.S.I.C., Madrid, **1986**.
- Jarvis, I.; Jarvis, K. Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry in exploration geochemistry. *J. of Geochem. Explor.* **1978**, 44, 139-200.
- Mücke, A. *Anleitung zur Erzmikroskopie mit einer Einführung in die Erzpetrographie*. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1989**, 146-153.
- Mackenzie, R. *Differential thermal analysis*. Academic Press, New York, **1970**, 1 (2), 499-537.
- Zussman, J.; Howie, R.; Deer, W. *Rock-forming minerals. Sheet silicates*. Longman, Londres, **1972**, 131-158.
- Spottiswood, D.; Kelly, E. *Introducción al procesamiento de minerales*. Editorial Limusa, Buenos Aires, **1990**, 271-276, 279-300, 303-319.
- Quinteró, C.; Segura, E.; Delgado, E.; et al. *Cromitas: Aprovechamiento en la obtención de productos refractarios*. Cuaderno de Cerámicos y Vítreos, **1997**, 6, 7-11.