

ENSAYOS PRELIMINARES DE SÍNTESIS DE FLUORUROS METÁLICOS COMO SUBPRODUCTOS DE LA LIXIVIACIÓN DE β -ESPODUMENO Y A PARTIR DE LAS SOLUCIONES DE LIXIVIADO

Gustavo D. Rosales², Mario H. Rodríguez² y María del Carmen Ruiz¹

¹Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI), UNSL-CONICET
CC 290, CP 5700, San Luis, Capital

²Instituto de Ciencias Básicas (ICB), UNCuyo, Av. Libertador 80, CP 5500, Mendoza.
e-mail: gd_rosales@hotmail.com; mrodriguez@uncu.edu.ar; mruiz@unsl.edu.ar

Palabras Claves: β -espodumeno, lixiviación, criolitionita, criolita, HF, precipitación.

La extracción de metales a través de la lixiviación utilizando ácido fluorhídrico presenta numerosas ventajas frente a la realizada usando otros ácidos (por ejemplo: H_2SO_4 , HCl , entre otros), tales como menores temperaturas de trabajo y menor concentración del agente lixivante. Sin embargo, esta metodología tiene la desventaja de que los residuos líquidos generados en el proceso pueden tener elevados contenidos de compuestos fluorados solubles, los cuales son altamente corrosivos; debido a esto es necesario encontrar métodos que permitan extraerlos del efluente, disminuyendo así la contaminación generada por los mismos.

Algunos de los fluoruros metálicos más comunes y con mayor uso en la industria son criolita (Na_3AlF_6), chiolita ($Na_5Al_3F_{14}$), criolitionita ($Na_3Li_3Al_2F_{12}$), y derivados como Na_2SiF_6 , Li_2NaAlF_6 y Na_2LiAlF_6 . Los métodos más utilizados para sintetizarlos, se pueden dividir en tres grupos: hidrotérmico, por sol-gel y por co-precipitación de los hidróxidos de los metales [1-4].

Las aplicaciones más importante de estos fluoruros son: en el proceso de obtención de aluminio; en la industria del vidrio; en la fabricación de anodizados de aluminio de catalizadores eficientes y menos agresivos, de componentes usados en óptica, en materiales luminiscentes y de reflexión y de recubrimientos superconductores de alta temperatura crítica [5].

El objetivo de este trabajo es el estudio de vías alternativas para la síntesis de $Li_3Na_3Al_2F_{12}$, Na_2SiF_6 y Na_3AlF_6 como subproductos del proceso de lixiviación de β -espodumeno con HF y a partir de los líquidos resultantes de la lixiviación del mineral. La segunda vía de síntesis de estos compuestos a su vez, puede ser utilizada en el futuro para el tratamiento de aguas y efluentes con altos contenidos de ión fluoruro.

El mineral utilizado en este trabajo fue α -espodumeno, proveniente de la mina "Las Cuevas" situada en el Departamento San Martín de la Provincia de San Luis, Argentina. La fase α se calcina a $1100^\circ C$ para obtener la fase β , más susceptible al ataque químico [6]. La síntesis de los compuestos fue realizada por tres vías:

I. Por co-precipitación, utilizando los siguientes reactivos de calidad analítica: $LiCl$, $AlCl_3$, $NaOH$, SiO_2 y HF.

La caracterización por difracción de rayos X (DRX) de los compuestos sintetizados se muestran en las Figuras 1a (Na_3AlF_6 , Na_2SiF_6) y 1b ($Li_3Na_3Al_2F_{12}$). Estos compuestos luego fueron utilizados como patrones de comparación con los otros métodos de síntesis.

II. Por precipitación directa, realizando la lixiviación de β -espodumeno con diferentes concentraciones de HF y a distintas temperaturas. En dicho proceso, al producirse la apertura del mineral se liberan los iones metálicos que luego reaccionan con los iones fluoruro del agente lixivante, formando así el compuesto $Na_3Li_3Al_2F_{12}$. Esto puede observarse en el DRX de la Figura 2, donde detectamos la aparición de dicho compuesto y también cuarzo, que acompaña a la muestra del mineral.

III. Por precipitación, agregando $NaOH$ a los lixiviados de β -espodumeno con HF. Además de producirse la reacción de neutralización ácido-base, el exceso de iones Na^+ en la solución,

conduciría a un desplazamiento de los iones Li^+ del compuesto $\text{Na}_3\text{Li}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$, evitando así su formación. Los resultados de la caracterización por DRX se presentan en la Figura 3.

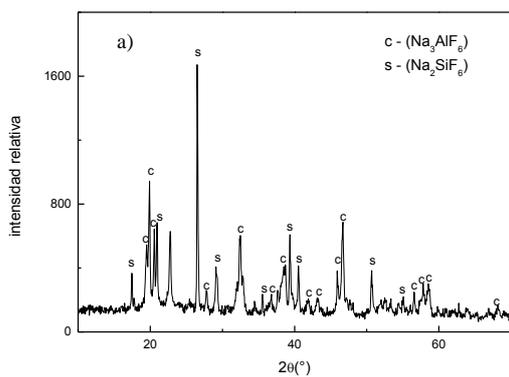


Figura 1a. DRX Na_3AlF_6 y Na_2SiF_6

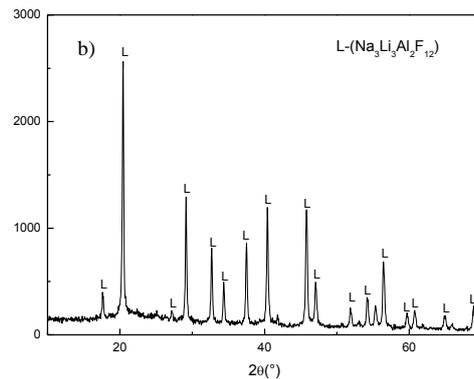


Figura 1b. DRX $\text{Na}_3\text{Li}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$

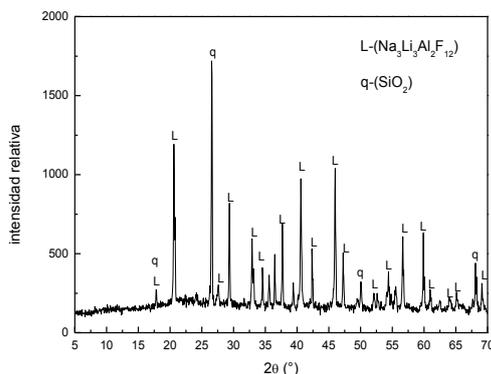


Figura 2. DRX del precipitado obtenido por lixiviación directa de β -espodumeno

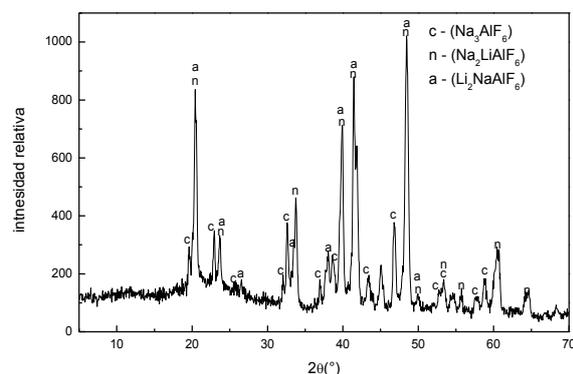


Figura 3. DRX del precipitado obtenido a partir de las soluciones del lixiviado

Los resultados obtenidos hasta el momento muestran que las vías de síntesis II) y III) fueron adecuadas para la formación de los compuestos fluorados; siendo los productos $\text{Na}_3\text{Li}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$ (Figura 2) y Na_2SiF_6 , $\text{Li}_2\text{NaAlF}_6$, $\text{Na}_2\text{LiAlF}_6$ y Na_3AlF_6 (Figura 1 y 3), respectivamente. Al aumentar la concentración de HF en las vías II) y III) se produce un aumento en la formación de los productos precipitados. El aumento de la temperatura a valores superiores a 60°C conduce a la redisolución de los precipitados obtenidos mediante la vía II).

Referencias

1. Takeda Y, Sone M, Suwa Y, Inagaky M. and Naka S. Synthesis of fluoride garnets from aqueous solution and their properties. *Journal of Solid State Chemistry* 1977; 20, 261-265.
2. Takeda Y, Inagaky M, Naka S. High pressure synthesis of fluoride garnets. *Mat. Res. Bull.* 1977; 12, 689-692.
3. Ahrens M, Scholz G, Feist M, Kemnitz E. Application of an alkoxide sol-gel route for the preparation of complex fluorides of the $M\text{AlF}_4$ ($M = \text{K}, \text{Cs}$), $M_3\text{AlF}_6$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$), and $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ type. *Solid State Sciences* 2006; 8, 798–806.
4. Kumar M, Nani M, Mankhand T, Pandey B. Precipitation of sodium silicofluoride (Na_2SiF_6) and cryolite (Na_3AlF_6) from HF/HCl leach liquors of aluminosilicates. *Hydrometallurgy* 2010; 104, 304-307.
5. Kemnitz E, Scholz G and Rüdiger S. *Functionalized inorganic fluorides synthesis: Characterization & Properties of Nanostructured Solids*; Wiley-VCH, 2002; 1:1-4.
6. Habashi F. *Principles of Extractive Metallurgy*. Wiley-VCH, 1980; IV:2029-2051.