



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE HIDALGO**
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E
INGENIERÍA
ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y
MATERIALES

**“ESTUDIO DEL BLANQUEO DE
ARCILLAS CAOLINÍTICAS POR
MEDIO DE LIXIVIACIÓN”**

TESIS
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES

PRESENTA
PATRICIA NAYELI OLVERA VENEGAS

BAJO LA DIRECCIÓN DE
DRA. LETICIA E. HERNÁNDEZ CRUZ

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
RESUMEN	iv
ABSTRACT	vi
DEDICATORIAS	viii
AGRADECIMIENTOS	ix
LISTA DE TABLAS	x
LISTA DE FIGURAS	xi
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I. CONSIDERACIONES TEÓRICAS	3
I.1. Definición y clasificación del caolín	3
I.2. Propiedades químicas y físicas de los caolines	4
I.3. Principales usos del caolín	7
I.4. Métodos de blanqueo del caolín	15
I.4.1. Lixiviación	15
I.4.2. Disolución de óxidos de hierro	16
I.5. Mecanismo de reacción	17
I.5.1. Mecanismos de disolución de los óxidos de hierro	17
I.5.2. Mecanismos de disolución de los óxidos de hierro con ácidos orgánicos	19
I.6. Cinética	23
I.7. Reacciones sólido - fluido	25
I.8. Selección de un modelo	26
CAPÍTULO II. ANTECEDENTES	29
II.1. Estudios de beneficio de caolín	29
II.2. Métodos empleados para la disolución de óxidos de hierro y el blanqueo de caolín	32
CAPÍTULO III. HIPÓTESIS, OBJETIVOS Y DESARROLLO EXPERIMENTAL	54

III.1.	Hipótesis, objetivos generales y específicos	54
III.2.	Metodología experimental	57
III.2.1.	Minerales (Materia Prima)	61
III.2.2.	Reactivos utilizados	62
III.2.3.	Equipo utilizado	64
III.2.4.	Técnicas de caracterización	66
CAPÍTULO IV.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	70
IV.1.	Procesamiento y caracterización de los minerales de partida	70
IV.2.	Estudio del proceso de lixiviación	77
IV.2.1.	Pruebas preliminares de lixiviación para el tratamiento estadístico	77
IV.2.2.	Desarrollo y análisis del diseño estadístico de experimentos	80
IV.2.3.	Estudio del comportamiento de la disolución de distintas especies de hierro	85
IV.2.4.	Estudio del efecto citrato-bisulfito de la disolución de óxidos de hierro contenidos en caolín	87
IV.2.5.	Mecanismo, cinética y modelado de la disolución de hierro en caolín	91
IV.2.6.	Caracterización de los minerales lixiviados	104
CONCLUSIONES		107
REFERENCIAS		110

RESUMEN

En este trabajo se estudió el blanqueo de arcillas caoliníticas por medio de lixiviación utilizando tiosulfato de sodio y ácido cítrico. Se trabajó con caolín proveniente de Huayacocotla, Veracruz, México, el cual fue reducido de tamaño mediante una trituradora de quijadas y una trituradora de rodillos para posteriormente realizar un tamizado en seco, obteniéndose un tamaño de partícula de -100 +250 mallas que se utilizó para caracterizar la arcilla de partida y llevar a cabo el estudio de lixiviación. La caracterización inicial puso en evidencia que las especies de hierro presentes en la partícula de caolín se encontraban presentes como: ilmenita, greigita y magnetita. Para las pruebas de lixiviación se colocaron 50 g de caolín por litro de solución de ácido cítrico y tiosulfato de sodio dentro de un reactor de vidrio de capacidad de 1 L equipado con un refrigerante de serpentín. El pH de la solución se reguló con hidróxido de amonio y/o ácido sulfúrico. Se tomaron alícuotas a intervalos de tiempo pre establecidas y se analizó por espectrofotometría de absorción atómica. Las arcillas después de lixiviadas se caracterizaron por difracción de rayos X, y para las muestras más representativas se determinó su índice de blancura.

Se estudiaron las diversas variables y su significancia en la disolución de hierro de las arcillas caoliníticas mediante un diseño estadístico de experimentos completo 2^4 desarrollado en el software Minitab 16 Statistical. El análisis de ANOVA y los distintos gráficos estadísticos indicaron que la temperatura y el pH son fuertemente significativos para la disolución de hierro de arcillas caoliníticas, al igual que la concentración de ácido cítrico, pero en menor magnitud.

Por otra parte, se evaluó el comportamiento de la disolución de distintas especies de hierro (hematita, magnetita y un mineral que contenía una combinación de magnetita-hematita) y se compararon con las especies encontradas en el caolín (magnetita, greigita e ilmenita). Como resultado de este estudio, se observaron mejores disoluciones (99%) para las especies contenidas en la arcilla caolinítica y para la muestra de magnetita pura que en las otras especies de hematita y la combinación de hematita-magnetita.

Se estudió el efecto del citrato-tiosulfato en la disolución de óxidos de hierro contenidos en el caolín. El tiosulfato de sodio, se convirtió en bisulfito (HSO_3^-) que actuó como un agente reductor sobre el hierro férrico de las especies greigita y magnetita. Una vez reducido el Fe (III) a Fe (II) es quelado por el citrato (cit^{3-}). Para el caso de la ilmenita, el hierro se encuentra como ferroso y solo fue necesario el uso del ion citrato para complejarlo, promoviendo la disolución del mineral. La cinética de extracción de hierro de las tres fases mineralógicas y su dependencia sobre las variables importantes (pH y concentraciones de citrato y tiosulfato) se relacionaron con la especiación de citrato en la solución y la velocidad de descomposición del tiosulfato. Por un lado, la complejación de hierro (II) con el ion citrato aumenta de acuerdo con el pH. De lo contrario, la descomposición del tiosulfato (producción de bisulfito) se ve favorecida por valores de pH más bajos. Por consiguiente, se observó un máximo en la extracción de hierro a pH 3. Por otro lado, todos los procesos se mejoraron con las concentraciones de los reactivos y la temperatura más elevada.

Se desarrolló un modelo para describir la cinética de la disolución de hierro contenido en el caolín. Se determinó que la greigita y la magnetita reaccionan de acuerdo al modelo de partícula decreciente y la ilmenita sigue el modelo de núcleo decreciente, todos controlados por la cinética química. Considerando cinéticas de primer orden, se calcularon las energías de activación de las tres especies que resultaron consistentes con los modelos propuestos.

La mejor disolución de hierro en la arcilla caolinítica fue de 95% utilizando 0.9 M de ácido cítrico, 0.5 M de tiosulfato de sodio, pH 3 y 90 °C. Se mejoró el índice de blancura de 87% a 93%.

ABSTRACT

In this research the bleaching of kaolinitic clay by leaching with sodium thiosulfate and citric acid was investigated. The kaolin from the Huayacocotla Veracruz, Mexico, was subjected to size reduction with jaw and roller crushers, and later dry sieving to obtain a particle size of -100 +250 mesh, which was characterized and employed for leaching studies. The characterization determined that ilmenite, greigite and magnetite are the iron species present in the kaolin particle. The experimental leaching experiments were carried out with 50 g of kaolin per liter of citric acid and sodium thiosulfate solution in a 1 L thermostated glass reactor equipped with a condenser. The pH of the solution was adjusted continuously with ammonium hydroxide and / or sulfuric acid. Samples of the solution was withdrawn at pre-established time intervals and analyzed for iron by atomic absorption spectrometry. After leaching, the clay was characterized by X-ray diffraction and in representative cases, the whiteness index was determined.

Diverse variables and their significance in the dissolution of iron from kaolinitic clays were studied, using a 2^4 complete experiment statistical design developed in the Minitab 16 Statistical Software. ANOVA analysis and various statistical graphs indicated that the temperature and pH are highly significant for the dissolution of iron from kaolin, as well as the citric acid concentration, but to a lesser extent.

Additionally, the dissolution behaviors of purer samples of different iron species (hematite, magnetite, a mineral containing a combination of hematite-magnetite) were evaluated and compared with those species found in the kaolin (magnetite, ilmenite and greigite). As a result of this study, the higher dissolutions (99%) were observed for the species contained in the kaolinitic clay and the pure magnetite sample compared to those observed for the others species, hematite and the hematite-magnetite combination.

The effect of citrate-thiosulfate on the iron dissolution from the phases contained in the kaolin was studied. Sodium thiosulfate, dissociated into bisulfite (HSO_3^-), which acted as a reducing agent on the ferric iron of the magnetite and greigite species. Once the Fe

(III) was reduced to Fe (II), it is chelated by citrate ion (cit^{3-}). For the ilmenite case, iron occurs in the Fe(II) state and only required the citrate ion to complex, promoting the dissolution of the mineral. The iron extraction kinetics from all three mineralogical phases and its dependence on the important variables (pH and the citrate and thiosulfate concentrations) was related to citrate speciation in the solution as well as the thiosulfate decomposition rate. On one hand, iron (II) complexation with the citrate ion increases with the pH. Contrary to this, thiosulfate decomposition (bisulfite production) is favored at lower pH values. Consequently, a maximum iron extraction was observed at a pH of 3. On the other, all processes improved at the higher reagent concentrations and temperature.

A kinetic model was developed to describe iron dissolution from the kaolin. Greigite and magnetite were found to react in accordance with the shrinking particle concept while ilmenite followed the shrinking core model. First order kinetics was used to develop the multi-species model and the activation energies for the three species were calculated, resulting in iron dissolution from the kaolinitic clay being controlled by chemical kinetics.

The best dissolution of iron in the kaolinitic clay is 95% with the following conditions: 0.9 M citric acid, 0.5 M sodium thiosulfate, pH 3 and 90 ° C. The original whiteness index of 87% was improved to 93%.

DEDICATORIAS

Este trabajo está dedicado con todo mi amor:

A mi esposo:

Fernando Israel Gómez Rodríguez, por creer en mí, por tu apoyo incondicional, por caminar siempre de la mano conmigo y apoyarme en todos mis proyectos. Por ser siempre el pilar que me sostiene de pie. Por tu paciencia, amor, confianza y motivación. Sin ti no lo hubiera logrado, eres el motor que me impulsa a seguir adelante.

A mis padres:

Patricia Venegas Ramírez y Eduardo Olvera Rangel, por su apoyo, amor, motivación y fortaleza. Mami gracias por estar siempre allí para mí.

A mis hermanos:

Valeria y Giovanni, por su cariño y comprensión, seguro que no es fácil entender a una loquita como yo.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**CONACyT**) por la beca otorgada durante la realización de mis estudios de Doctorado.

A la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (**UAEH**), por las facilidades otorgadas para la realización de mi trabajo Doctoral.

A mi directora de tesis la **Dra. Leticia E. Hernández Cruz**, por creer en mi y aceptar dirigir mi tesis, por sus atinados consejos y apoyo. Por compartirme sus conocimientos y experiencias, pero sobre todo muchas gracias por su confianza, paciencia y motivación.

A la **Dra. Gretchen Terri Lapidus Lavine** por su contribución a este trabajo, por su confianza y ayuda, pero sobre todo por compartirme un poco de su amplio conocimiento y experiencia sobre modelado.

Ha sido un honor para mí trabajar con ustedes y ese profesionalismo que les caracteriza.

A mis compañeros de doctorado, en especial a mis amigos **Liliana Hernández** y **Román Hernández** por su apoyo y por compartirme sus conocimientos, pero sobre todo por sus consejos y por brindarme su valiosa amistad.

Y a todas aquellas personas que de forma directa o indirecta contribuyeron a que se concluyera este trabajo doctoral.

LISTA DE TABLAS

	Pág.
I.1. Distribución de carga de la capa de caolín.	4
I.2. Características físicas de la caolinita.	5
I.3. Factores que afectan la viscosidad de la caolinita.	6
III.1. Propiedades del mineral caolín.	61
III.2. Propiedades físico-químicas del ácido cítrico monohidratado.	62
III.3. Propiedades físico-químicas del tiosulfato de sodio pentahidratado.	64
III.4. Pureza y marca de reactivos utilizados en el estudio del proceso de lixiviación.	64
III.5. Material y equipo utilizados en el estudio del proceso de lixiviación de arcillas caoliníticas.	65
IV.1. Resultados obtenidos por espectroscopia por dispersión de energía de rayos X, del mineral caolinítico.	72
IV.2. Resultados obtenidos por espectroscopia por dispersión de energía de rayos X, mineral de hierro.	73
IV.3. Resultados obtenidos por espectroscopia por dispersión de energía de rayos X, hematita especular.	74
IV.4. Resultados obtenidos por espectroscopia por dispersión de energía de rayos X, magnetita.	75
IV.5. Resultados obtenidos por espectroscopia por dispersión de energía de rayos X, hematita.	76
IV.6. Condiciones experimentales estudiadas en el diseño factorial de experimentos de la lixiviación de hierro contenido en caolín.	81
IV.7. Experimentos evaluados y su respuesta (% de Fe extraído del diseño factorial completo 2^4 de la disolución de hierro de caolín). Tiempo de lixiviación: 4 horas.	81
IV.8. Análisis de varianza del diseño factorial completo 2^4 .	82
IV.9. Extracción de hierro e índice de blancura de la muestra de partida (sin lixiviar) y de las principales muestras lixiviadas. Tiempo de lixiviación: 4 horas.	104

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
I.1. Estructura 1:1 de la caolinita.	4
I.2. Diagrama de coordinación de reacción del proceso de disolución no reductiva en soluciones ácidas.	21
I.3. Diferentes tipos de comportamientos de partículas reactantes sólidas (20).	25
I.4. De acuerdo con el modelo de conversión progresiva la reacción se efectúa de modo continuo en toda la partícula sólida (20).	26
I.5. De acuerdo al modelo de núcleo sin reaccionar la reacción se efectúa en una capa estrecha que se va desplazando hacia el interior de la partícula sólida. El reactante se completa a medida que la capa se va desplazando (20).	27
III.1. Diagrama de distribución de especies del anión cit^{3-} , elaborado en el software libre Medusa® (41).	55
III.2. Metodología experimental general del estudio del blanqueo de arcillas caoliníticas por medio de lixiviación.	57
III.3. Pruebas preliminares para determinar los niveles de los distintos factores a evaluar en el estudio del proceso de lixiviación.	60
III.4. Dispositivo experimental del estudio de la lixiviación de arcillas caoliníticas.	66
III.5. Microscopio electrónico de barrido (MEB) JEOL-JS 6300.	67
III.6. Esquema de un fotolorímetro.	69
IV.1. Difractograma del mineral caolinítico proveniente de la mina la Guadalupe, ejido el carbonero en Huayacocotla, Veracruz, tamaño de partícula -100 +250 mallas.	71
IV.2. Difractograma del mineral de hierro proveniente de Lázaro Cárdenas Michoacán, México; tamaño de partícula -100 +250 mallas.	73

IV.3.	Difractograma de la hematita especular provista por Stone Plus, México, tamaño de partícula -100 +250 mallas.	74
IV.4.	Difractograma de la magnetita proveniente del Condado Iron Mountain al sureste de Utah, E.U.A., tamaño de partícula -100 +250 mallas.	75
IV.5.	Difractograma de la hematita proveniente de Bouse, Condado La Paz, Arizona, E.U.A., tamaño de partícula -100 +250 mallas.	76
IV.6.	Estudio del efecto de la temperatura sobre la disolución de hierro a 90 °C, pH= 3, 0.5 M de tiosulfato de sodio y 0.9 M de ácido cítrico.	78
IV.7.	Estudio del efecto del pH sobre la disolución de hierro a 90 °C, pH= 3, 0.5 M de tiosulfato de sodio y 0.9 M de ácido cítrico.	79
IV.8.	Estudio del efecto de la concentración de tiosulfato de sodio sobre la disolución de hierro a pH=3, 90 °C y 0.9 M de ácido cítrico.	79
IV.9.	Estudio del efecto de la concentración de ácido cítrico sobre la disolución de hierro a pH=3, 90 °C y 0.5 M de tiosulfato de sodio.	80
IV.10.	Representación gráfica de efectos principales de la extracción de Fe.	83
IV.11.	Representación gráfica de efectos normales (absolutos) de la respuesta porcentaje de extracción de hierro.	84
IV.12.	Diagrama de Pareto de los efectos y las interacciones de la respuesta porcentaje de extracción de hierro.	85
IV.13.	Disolución de hierro con respecto al tiempo, utilizando tiosulfato de sodio y ácido cítrico a pH 3 y 90 °C de una arcilla caolinítica, un mineral de hierro, hematita especular, magnetita y hematita.	86
IV.14.	Efecto de la temperatura (60, 75 y 90 °C) en la disolución de hierro contenido en caolín con respecto al tiempo, 0.5 M de tiosulfato de sodio, 0.9 M de ácido cítrico y pH=3.	88
IV.15.	Efecto de la concentración de tiosulfato de sodio (0.1, 0.3 y 0.5) en la disolución de hierro contenido en caolín con respecto al tiempo, 0.9 M de ácido cítrico, pH 3 y 90°C.	89

IV.16.	Efecto de la concentración de ácido cítrico (0.5, 0.7 y 0.9 M) en la disolución de hierro contenido en caolín con respecto al tiempo, 0.5 M de tiosulfato de sodio, pH=3 y 90 °C.	90
IV.17.	Efecto de la variación del pH (2, 3 y 4) en la disolución de hierro contenido en caolín con respecto al tiempo, 0.5 M de tiosulfato de sodio, 0.9 M de ácido cítrico y 90 °C.	90
IV.18.	Diagrama de distribución de especies del sistema Fe^{2+} (48.50 μM), $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (0.5 M) y cit^{3-} (0.9 M) desarrollado en el software libre Medusa® (50).	91
IV.19.	Representación gráfica de $1-(1-X)^{1/3}$ con respecto al tiempo de la disolución de hierro a partir de una arcilla caolinítica a diversas concentraciones de tiosulfato de sodio (0.1, 0.3 and 0.5 M) con 0.9 M de ácido cítrico, 90 ° C y pH 3.	96
IV.20.	Representación gráfica de $1-(1-X)^{1/3}$ con respecto al tiempo de la disolución de hierro a partir de una arcilla caolinítica a diferentes concentraciones de ácido cítrico (0.9, 0.7 y 0.5 M), 0.5 M tiosulfato de sodio, pH 3 y 90 ° C.	97
IV.21.	Logaritmo de las tres pendientes de la figura 2 con respecto al logaritmo de la concentración de citrato, usando 0.5 M de tiosulfato de sodio, pH 3 y 90 ° C.	98
IV.22.	Disolución de hierro a partir de arcillas caoliníticas, comparando el uso de 0.5 M de tiosulfato, 0.9 M de ácido cítrico y el sistema combinado 0.5 M cítrico- 0.9 M tiosulfato a pH 3 y 90°C.	99
IV.23.	Representación gráfica de $1-(1-X)^{1/3}$ con respecto al tiempo de la disolución de hierro a partir de una arcilla caolinítica, comparando el uso de 0.5 M tiosulfato, 0.9 M de cítrico y el sistema combinado de 0.5 M cítrico con 0.9 M tiosulfato en la disolución de hierro a pH 3 y 90°C.	100
IV.24.	Representación gráfica de $1-(1-X)^{1/3}$ con respecto al tiempo de la disolución de hierro a partir de una arcilla caolinítica a diferentes valores de pH (2, 3, 4), en 0.5 M tiosulfato de sodio, 0.9 M de	101

	ácido cítrico y 90 ° C.	
IV.25.	Logaritmo de las tres pendientes de la figura 5 con respecto a la solución pH, utilizando 0.5 M de tiosulfato de sodio, 0.9 M de ácido cítrico a 90°C.	102
IV.26.	Representación gráfica de $1 - (1-X)^{1/3}$ con respecto al tiempo de la disolución de hierro a partir de una arcilla caolinítica a diferentes temperaturas (90, 75 y 60 °C) con 0.5 M de tiosulfato de sodio y 0.9 M de ácido cítrico a pH 3.	103
IV.27.	Gráfico de Arrhenius de la disolución de hierro a partir de una arcilla caolinítica (60-90°C), utilizando las pendientes obtenidas de la figure 7, con 0.5 M tiosulfato de sodio y 0.9 M de ácido cítrico a pH 3.	103
IV.28.	Difractograma del mineral caolinítico proveniente de Huayacocotla, Veracruz, tamaño de partícula -100 +250 mallas y del mineral lixiviado con 0.9 M de ácido cítrico, 0.5 M de tiosulfato de sodio, pH 3 y 90 °C.	105
IV.29.	Muestras de a) Caolín de partida y b) Caolín lixiviado.	106

INTRODUCCIÓN

México es un país que tiene gran diversidad de minerales, dentro de los minerales no metálicos el caolín es uno de los más abundantes. Los estados que cuentan con el mayor número de yacimientos de caolín son: Hidalgo, Zacatecas y Veracruz, representando alrededor de 84% a nivel nacional (1). Dichos yacimientos son irregulares, presentan distintas calidades y tamaños heterogéneos; dentro de las principales impurezas que contienen se incluyen hierro, titanio, sílice, feldespatos y carbonatos (2).

El caolín es un silicato de aluminio hidratado, producto de la descomposición de rocas feldespáticas, principalmente. El término caolín se refiere a arcillas en las que predomina el mineral caolinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (3). Este mineral es uno de los materiales arcillosos más utilizados para un gran número de aplicaciones, tales como: la cerámica, recubrimiento y relleno de papel, extensor de pintura, relleno de caucho, relleno de plástico, cementos, cosméticos, etc (4). Sin embargo, muchos parámetros influyen en la utilidad industrial del caolín debido a las impurezas que éste presenta. El hierro es el elemento que determina en gran medida la calidad de los minerales caoliníticos, debido a que afecta negativamente sus propiedades y sus características, como por ejemplo, su blancura. Cantidades tan bajas como 0.4% de hierro férrico pueden ser suficientes para dar color a los depósitos de arcillas (5). Regularmente el caolín está acompañado de algunos minerales de hierro, como son hematita, magnetita, goethita, maghemita y pirita (6). Estos óxidos e hidróxidos disminuyen el índice de blancura del caolín, dando como resultado arcillas de coloración café-amarillo (beige) y de muy bajo valor en el mercado, dependiendo del contenido de hierro (7).

El hierro en el caolín puede encontrarse dentro o fuera de la red cristalina de la caolinita. Cuando se encuentra dentro de la red, su presencia en baja concentración no afecta a la coloración, la presencia de hierro coloidal, en cambio, afecta notablemente la blancura de estos minerales cuando se calcinan, por lo que su remoción resulta indispensable (6).

El objetivo principal del beneficio de las arcillas es eliminar el cuarzo libre, a lo cual se le conoce como “desarenamiento”, así como, la remoción de la mayor parte del hierro, proceso también conocido como “blanqueo” (8).

Existe una gran necesidad de consumo de este mineral en México para sus diversas aplicaciones industriales. No obstante, es necesario importar caolín de alta pureza debido a su ausencia natural y la falta de procesos para el blanqueo de yacimientos existentes. La empresa Freedonia Group, dedicada a la investigación de negocios en base a materia prima, realizó estudios estadísticos del consumo de caolín y ha calculado que para el año 2015 serán necesarias, aproximadamente, 28.4 millones de toneladas para satisfacer las necesidades de consumo de este mineral a nivel mundial (9). En este sentido, se remarca la importancia de proponer procesos innovadores que sean el comienzo de un nuevo camino para el estudio de la purificación del caolín sin dañar radicalmente al medio ambiente.

Por tal razón, en el presente trabajo de investigación se propone estudiar el beneficio de arcillas caoliníticas procedentes del municipio de Huayacocotla, Veracruz, por medio de lixiviación.

Para tal fin, el planteamiento de esta investigación en este documento se presentará en cuatro capítulos. En el Capítulo I, se describirán las consideraciones teóricas en donde se describirán los conceptos y teorías que son utilizadas para desarrollar el argumento del estudio; en el Capítulo II, se describirán los antecedentes de trabajos de investigación realizados previamente referentes al estudio de disolución de hierro y blanqueo del caolín; en el Capítulo III, se planteará la hipótesis, objetivos del mismo y la metodología experimental propuesta para esta investigación. La discusión de los resultados se presenta en el Capítulo IV y finalmente se presentan las conclusiones pertinentes.

CAPÍTULO I. CONSIDERACIONES TEÓRICAS

En el presente capítulo se describen la definición y clasificación del caolín, sus propiedades físicas y químicas, así como sus principales usos. Estos conceptos permitirán conocer las características del mineral que se utilizará en el presente estudio para entender su comportamiento de acuerdo a su estructura y composición. También se abordarán los métodos empleados para el blanqueo de caolín, haciendo énfasis en la lixiviación. Se detallarán las reacciones involucradas en el proceso y algunos conceptos sobre la estequiometría, la cinética y el mecanismo. Finalmente, se explicarán los modelos matemáticos que se podrían ajustar al comportamiento real del sistema de estudio.

I.1. Definición y clasificación del caolín

El caolín puede definirse como una roca y un mineral. Como una roca, se entiende que está compuesta principalmente de caolinita o de uno de los otros minerales de caolín. Como un mineral, se considera en este caso el grupo de minerales de caolín: caolinita, dickita, nacrita y halloysita. La caolinita es el mineral de caolín más común. Los minerales dickita, nacrita y halloysita son comúnmente formados por alteración hidrotermal, aunque hay ejemplos de su formación en depósitos residuales y sedimentarios en asociación con la caolinita.

La estructura básica del caolín que comprenden los minerales caolinita, dickita, nacrita y halloysita está formada por una capa con una hoja tetraedra y una hoja octaedra. Estas dos hojas se combinan para formar una unidad, en la cual las puntas de los tetraedros de la sílice se unen con la hoja octaedra. Los oxígenos e hidroxilos son compartidos por los silicios en la hoja tetraedra y los aluminios en la hoja octaedra (Figura I.1.). La fórmula estructural de la caolinita es $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ y su composición química teórica es SiO_2 , 46.54%, Al_2O_3 , 39.50%, y H_2O , 13.96%.

La distribución de carga de la caolinita es mostrada en la Tabla I.1. Las cargas en la estructura de la caolinita están balanceadas. La diferencia entre los minerales de caolín es la forma en que cada capa está apilada. El espesor de una capa es de 7.13 Å.

La dickita consta de dos capas unitarias, y la nacrita de seis. La halloysita ocurre de dos formas: una hidratada, en la cual existe una capa de moléculas de agua entre las demás capas, y la otra ocurrencia es de forma deshidratada. La forma de la halloysita es de tubos alargados mientras la de la caolinita es de placas pseudo – hexagonales (2).

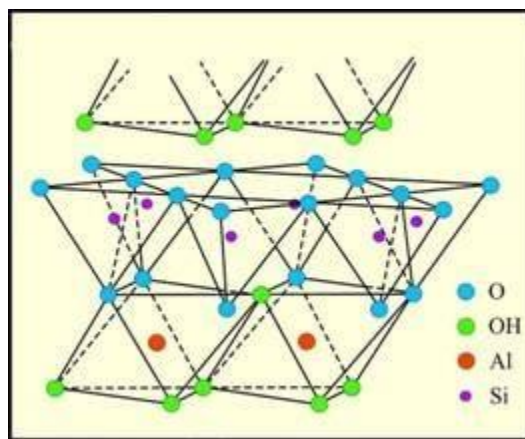


Figura I.1. Estructura 1:1 de la caolinita.

Tabla I.1. Distribución de carga de la capa de caolín.

$6O^{2-}$	12^{-}	
$4Si^{4+}$	16^{+}	
$4O^{2-}+(OH)^{-}$	10^{-}	Capa compartida por las
$4Al^{3+}$	12^{+}	hojas tetraédricas y
$6(OH)^{-}$	6^{-}	octaédricas.

I.2. Propiedades químicas y físicas de los caolines

Las propiedades físicas y químicas de una arcilla mineral en particular dependen de su estructura y composición. Para las principales aplicaciones industriales del caolín, éste debe ser beneficiado por cualquier proceso en seco o en húmedo con el fin de reducir

algunas de sus impurezas y mejorar sus propiedades físicas como lo son su brillo, blancura, opacidad, tamaño de partícula, forma, distribución y viscosidad. Comúnmente las impurezas del caolín son cuarzo, mica, illita, smectita, feldespatos, goethita, hematita, pirita, anatasa, rutilo, ilmenita, y algunas trazas de tourmalina, circón, cianita y algunos otros minerales pesados.

Como ya se mencionó con anterioridad, la caolinita tiene una estructura que está compuesta de una hoja tetraedral de sílice y una hoja octaedral de aluminio, las cuales se unen para formar una capa común de oxígenos e hidroxilos. Tanto la hoja de sílice tetraedral como la de aluminio octaedral tienen poca o nula sustitución de otros elementos. Por lo tanto, la carga de la capa de caolinita es mínima, lo que representa varias de las características que se muestran en la Tabla I.2, que es un resumen de las propiedades de la caolinita.

Tabla I.2. Características físicas de la caolinita

Capa de arcilla 1:1
Color blanco o casi blanco
Muy limitada la sustitución en su estructura
Mínima carga en la capa
Muy baja capacidad de intercambio catiónico
Morfología en forma de placas pseudo-hexagonales
Relativamente baja área superficial
Baja capacidad de absorción
Buena reología
Refractario
Plástico

Existe muy poca sustitución de otros elementos para el aluminio y el silicio en la estructura. El hierro férrico que tiene un radio iónico de 0.67 \AA puede y tiene limitada la sustitución para el aluminio, que tiene un radio iónico de 0.57 \AA . El aluminio puede ser sustituido por silicio en la hoja tetraedral, pero esta sustitución es muy limitada. Algunos autores creen que hay sustitución limitada del silicio para titanio, que tiene un radio iónico de 0.64 \AA . Sin embargo, se ha presentado evidencia de que el titanio en la

caolinita está presente de forma discreta como superficie-adsorbida. Por lo tanto, la carga en la red es mínima. La mayor carga en la caolinita particularmente es causada por enlaces rotos a lo largo de los bordes.

La caolinita presenta baja absorción y propiedades de adsorción, que son directamente relacionados a la baja carga superficial en la partícula. Por otra parte, existen diversos factores que afectan la reología del caolín (generalmente se mide a 70% de sólidos); algunos de estos valores son enlistados en la Tabla I.3.

Tabla I.3. Factores que afectan la viscosidad de la caolinita

Tamaño de partícula
Forma de la partícula
Distribución de tamaño de partícula
Presencia de impurezas como mica, smectita e illita
Presencia de halloysita
Contenido de sales solubles
Cristales perfectos

La razón de que algunos caolines tienen buena reología es debido a que hay poca o no hay deficiencias de carga en la estructura, tienen relativamente una baja área superficial ($8-15 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) y muestran buena morfología cristalina.

Otra propiedad beneficiosa del caolín es que es suave y por lo tanto no-abrasivo. La dureza en la escala de Mohs está alrededor de 1.5. Esta propiedad es muy importante en algunas aplicaciones industriales porque el caolín es más suave que casi todos los materiales con que entra en contacto, y por lo tanto, el desgaste de equipos y maquinarias es bajo.

Los caolines relativamente puros son refractarios y fundibles a una temperatura alrededor de $1850 \text{ }^\circ\text{C}$. En la mayoría de los casos, los caolines son plásticos, arden con un alto módulo de ruptura. Estas propiedades hacen al caolín una materia prima muy importante para los cerámicos.

Otras propiedades físicas y químicas que pueden ser importantes son; que el caolín es químicamente inerte en un rango de pH relativamente amplio (4-9), tiene baja conductividad térmica y eléctrica, es hidrofílico y se dispersa fácilmente en agua y puede ser térmicamente tratado o calcinado para producir productos que son de relleno y extensor (2).

I.3. Principales usos del caolín

El caolín es uno de los minerales arcillosos industriales más importantes, su estructura y composición son fundamentales ya que controlan las propiedades físicas y químicas que son importantes en la determinación de sus numerosas aplicaciones industriales, entre las principales se encuentran:

a) Papel

Una de las aplicaciones más importantes del caolín es el recubrimiento y relleno de papel. Como relleno, el caolín es mezclado con fibra de celulosa en pulpa de madera y como revestimiento, el caolín es mezclado con agua, adhesivo, varios aditivos y recubrimientos sobre la superficie del papel. El recubrimiento hace que la hoja sea más suave, brillante, opaca y lo más importante mejora la calidad de impresión. El tamaño fino de partícula y la forma laminar de la caolinita son ideales para proporcionar una superficie lisa y densa que es uniformemente porosa. Esto le da al papel una receptividad de la tinta más uniforme. El brillo del papel está en función del grado de brillo del caolín utilizado, incrementa cuando disminuye el tamaño de partícula. La opacidad se controla por la dispersión de la luz, que depende de la diferencia entre los índices de refracción de la caolinita y de los huecos llenos de aire. La distribución de tamaños de partícula y la cantidad de finos del orden de $0.25 \mu\text{m}$ tienen una fuerte influencia en la opacidad.

En general el tamaño de partícula de caolín es del orden de 80% menor a $2 \mu\text{m}$ o más fino, es el que se utiliza en el recubrimiento de papel. Los caolines sin morfología laminar se ven favorecidos en los recubrimientos ligeros.

La reología es una propiedad muy importante que se tiene que controlar en el uso del caolín para recubrimiento de papel. Los factores que determinan la viscosidad son el

tamaño de partícula, forma, área superficial, carga, impurezas mineralógicas y químicas. La morfología es un factor importante en la viscosidad del caolín en suspensión. La presencia de montmorillonita, mica, o halloysita afecta negativamente en la viscosidad. Por otro lado, el caolín utilizado en el relleno de papel es de tamaño de partícula relativamente grueso. En el rango de 40 a 60% inferior a 2 μm . El brillo de las arcillas de relleno es normalmente menor que las arcillas para recubrimiento. El tamaño de partícula gruesa del caolín es mezclado con la pulpa del papel o es alimentada desde la entrada sobre la pulpa húmeda, la cual es depositada en capas sobre una banda de malla de alambre. Las partículas de caolín son atrapadas entre los intersticios de las fibras de celulosa. El relleno de arcilla mejora la brillantez, opacidad, suavidad, recepción de la tinta e impresión.

El caolín, no es el mejor material de relleno, sin embargo, reúne muchos de los requisitos indispensables para el relleno del papel. Es utilizado por ejemplo, para papel periódico o papel imprenta.

La reología es poco importante en el relleno de papel excepto en la dispersión y bombeo de la pulpa de caolín. El papel es rellenado para extender la fibra y así reducir los costos y mejorar las propiedades incluyendo opacidad, brillantez, suavidad e impresión. El caolín calcinado da mucha mejor opacidad que el caolín hidratado y mejor brillantez en el rango de 91 a 96%.

b) Pintura

La pintura es un mercado de gran importancia para el caolín, aunque menor que el mercado del papel. Se utilizan alrededor de 600,000 toneladas anualmente a nivel mundial para extensor de pigmentos en las pinturas. Entiéndase como extensor, uno de los componentes de las pinturas que modifica brillo, sus características de flujo, el manejo y las propiedades de la película. El principal uso es como extensor de pigmentos de pinturas de latex para superficies interiores a base de agua. Es también utilizado en primers industriales (pinturas base) y exteriores a base de aceite. Los caolines calcinados y aquellos divididos en capas finas son utilizados extensivamente en el interior de pinturas base-agua. Estas pinturas tienen de moderado a alto volumen de concentración de pigmento en el rango de 50% a 70%. Para semi-brillo y alto brillo del sistema base-

agua, es utilizado el caolín con tamaño de partícula fino, pero a un volumen de concentración de pigmento menor de 50%.

El tamaño de partícula de los caolines finos utilizados en las pinturas es alrededor de 98% inferior a 2 μm . El caolín que se encuentra dividido en capas finas, debido a su alargamiento y placas relativamente delgadas, da una superficie suave a la película de pintura y mayor brillo.

Se mejora la capacidad de una película de pintura para soportar lavado, limpieza con agua, jabón y otros productos de limpieza domésticos con el caolín calcinado, así como la resistencia de la película. La lavabilidad, la cuál es la facilidad con que una mancha puede ser removida por lavado y la retención del esmalte (la habilidad de una sustancia para evitar la entrada de esmalte en el interior de su estructura), es promovida con el uso de caolín que está dividido en capas finas en las pinturas. En el plano de las pinturas, el caolín calcinado da mejor poder cubriente, película resistente, resistencia a los productos químicos, pero da una resistencia pobre a la entrada de las manchas.

c) Cerámicos

El término cerámico se refiere a la manufactura de productos de materiales de barro mediante la aplicación de altas temperaturas. Los cerámicos incluyen un amplio rango de productos en los cuales el caolín es utilizado. Estos incluyen vajillas, sanitarios, azulejo, porcelana eléctrica, cerámica y refractarios. Los caolines y las arcillas bola son utilizados como ingrediente básico en los principales productos cerámicos.

Las propiedades de los cerámicos varían dependiendo de la composición de la arcilla mineral y sus propiedades como son, distribución de tamaño de partícula, presencia de materia orgánica y la composición del mineral no arcilloso. La composición de la arcilla mineral es el factor más importante, determina las propiedades del cerámico. La caolinita es la arcilla mineral más utilizada en las aplicaciones cerámicas debido a sus propiedades físicas y químicas que son impartidas al procesamiento de los cerámicos y a los productos finales. Las propiedades más importantes que imparten el caolín y la arcilla bola a los cerámicos es la plasticidad, resistencia en verde, resistencia en seco, resistencia a la cocción, color, refractariedad, fácil vaciado o colada en los sanitarios, baja o cero absorción de agua y control en el encogimiento o contracción. La

contracción es una propiedad importante debido a que los artículos cerámicos son sometidos a encogimientos en dos diferentes puntos en la manufactura de los cerámicos.

Durante el secado, el producto se contrae en diferentes grados dependiendo de la composición y el porcentaje de agua presente. Durante la cocción, éste se reducirá aún más. En el cuerpo sin cocer, la plasticidad del agua y la contracción generalmente decrece conforme aumenta el tamaño de partícula. En el cuerpo cocido, la contracción por cocción y la absorción de agua generalmente decrece, mientras los módulos de ruptura (MOR) y la blancura generalmente incrementan conforme el tamaño de partícula incrementa.

La plasticidad es definida como la propiedad del material la cual permite que éste sea deformado bajo tensión sin romperse y mantener la forma inicial después de retirar la tensión. Por otra parte, la resistencia en verde se mide como la resistencia a la ruptura transversal de una barra de ensayo suspendida en dos soportes estrechos. La resistencia en verde tiene que ser adecuada para la pieza para ser manejada sin romperse o doblarse. Las arcillas bola, las cuales tienen tamaño de partícula más fino que la mayoría de los caolines, tienen una gran resistencia en verde.

La resistencia en seco es la reducción en tamaño, medida ya sea en longitud o volumen, toma lugar cuando la pieza de arcilla es secada para eliminar el agua de los poros y el agua absorbida. La contracción por secado está relacionada con la plasticidad del agua, incrementa conforme esta aumenta y también conforme el tamaño de partícula disminuye. Por lo tanto, la resistencia en seco está fuertemente relacionada con el tamaño de partícula que en efecto es el principal factor de control. Debe entenderse que los minerales no arcillosos como el cuarzo, feldespatos y otros minerales juegan un importante rol en las características de cocción. Si están presentes materiales orgánicos en las arcillas, la oxidación para destruir el material orgánico comienza a una temperatura alrededor de 300 °C y se completa a una temperatura de 500 °C. A una temperatura entre 550 y 600 °C, la caolinita es deshidroxilada y la red de la estructura de la caolinita se convierte en amorfa incluso aunque la forma de la partícula siga conservándose en gran medida. Este arreglo

amorfo de la sílice y alúmina se conserva bajo una temperatura de aproximadamente 980 °C. A esta temperatura, la mezcla amorfa de la sílice y alúmina se transforma para formar una nueva fase llamada metacaolín. La caolinita se funde entre 1650-1775 °C.

La velocidad de colada es importante en la manufactura de sanitarios. Los cuerpos granulados finos se colan más lentamente que los granulados gruesos. La viscosidad de la suspensión debe ser fuertemente controlada, ya que si es muy viscosa, la solución no llenará correctamente el molde. Por lo tanto, la viscosidad de los caolines utilizados en el proceso de colada debe ser medida.

d) Caucho

El caolín es utilizado en el caucho debido a sus propiedades de refuerzo y endurecimiento y su relativamente bajo costo en comparación con otros pigmentos. Existen arcillas duras que tienen tamaño de partícula fino y las arcillas suaves que son de tamaño de partícula grueso. Las arcillas duras son utilizadas en productos de caucho que no son negros, donde la resistencia al desgaste es importante. Por ejemplo, suelas y tacones de zapatos, neumáticos, cubiertas de banda transportadora y neumáticos de bicicleta. Las arcillas duras dan rigidez a los compuestos de caucho no curado, lo cual es útil en la fabricación de tubos de goma, anillos de tarro, y material extruido, para evitar el pandeo o colapso durante la fabricación. Las arcillas duras son también utilizadas para eliminar los problemas de moldeo de productos de caucho duro, artículos para el hogar, juguetes y novedades. Otras aplicaciones de las arcillas duras son en guantes, adhesivos, cámaras de aire, goma reciclada y compuestos de neopreno. Cuando se utiliza una carga alta de pigmento para reducir los costos y cuando la resistencia a la abrasión no es particularmente importante, son empleadas las arcillas suaves. Por ejemplo, artículos para el hogar, juguetes de caucho duro, etc. Grandes cantidades de arcilla dura pueden ser incorporadas sobre el caucho y la velocidad de extrusión es más rápida que cuando se utilizan las arcillas duras. El caolín que está dividido en capas finas es utilizado como relleno en la pared blanca lateral de los neumáticos, ya que actúa como una barrera a las fugas de aire.

Además, hay caolines modificados superficialmente que se utilizan con el fin de dar mejor dispersión en el caucho y mejorar el refuerzo. Se estima que alrededor de 600,000 toneladas anuales de caolín son utilizadas para relleno de caucho.

e) Plásticos

El caolín es utilizado como relleno de plásticos ya que ayuda a producir un acabado superficial liso, reduce el agrietamiento y la contracción durante el curado, oscurece el patrón de fibra de vidrio cuando se utiliza como refuerzo, mejora la estabilidad térmica, contribuye a una fuerza alta de impacto, mejora la resistencia a la acción química y al desgaste y ayuda al control de las propiedades de flujo. La composición de la carga de relleno de los plásticos varía de 15 a 60 %.

El uso más importante del caolín es en el cloruro de polivinilo (PVC), recubrimientos sobre alambres y cables. El caolín calcinado y el silano (SiH_4) modifican la superficie del caolín, se utilizan para mejorar la resistencia eléctrica. La resistencia eléctrica del PVC es mejorada por rellenos que son hidrofóbicos. La calcinación de caolín a aproximadamente $1000\text{ }^\circ\text{C}$ reduce la energía superficial, la cual desarrolla hidrofobicidad haciendo que el caolín calcinado sea un relleno idóneo en el PVC. El tratamiento superficial con silano y otros materiales hidrofóbicos adicionalmente incrementan la hidrofobicidad en la superficie.

Generalmente, entre más fino sea el tamaño de partícula del caolín, será mejor el refuerzo de las propiedades físicas de todos los polímeros. Nuevas mejoras en la resistencia pueden ser obtenidas gracias a agentes de copulación, los cuales producen enlaces químicos entre el caolín y el polímero. El tamaño fino del caolín puede substancialmente incrementar la fuerza de impacto de los plásticos, por ejemplo en el polipropileno y el PVC. La forma de las partículas de la caolinita en forma de plaquetas delgadas beneficia a algunos polímeros, en el módulo de flexión, estabilidad dimensional, suavidad superficial y propiedades de barrera.

f) Tinta

El principal pigmento inorgánico utilizado en las tintas es el caolín. El más importante uso del caolín en las tintas es para mejorar la retención de la tinta y para

extender tanto el color como el pigmento blanco. Para conservar el brillo en la película de tinta, el extensor caolín no debe ser de tamaño de partícula tan grueso. El tamaño de partícula del caolín para este uso debe de estar entre 0.2 y 0.5 μm . Además para ser el caolín un extensor requiere tener baja abrasión para minimizar el desgaste de la plancha de impresión, fácil dispersabilidad y baja absorción de aceite. El tamaño de partícula fino del caolín lavado en agua reúne estos requerimientos. Para que la tinta pueda dar un brillo elevado al imprimir, el vehículo de la tinta (El vehículo de tinta es la parte líquida de la tinta que, como su nombre indica, transporta el pigmento sobre el sustrato) debe retenerse en la superficie del papel. La forma de plaquetas de la caolinita reduce la permeabilidad de la película, la cual ayuda en la retención del vehículo en la superficie. El tamaño de partícula del caolín que está dividido en capas finas hace que esto sea más eficiente.

La impresión de hueco grabado representa el mercado más grande de tintas para el caolín. Las tintas de hueco grabado pueden aceptar relativamente grandes cantidades de caolín, de 5-15 % del aglutinante. El caolín extiende el colorante, agudiza la formación de puntos por la impartición de tixotropía y mejora la retención. En la serigrafía se usan películas de tinta relativamente gruesas, que pueden tolerar las partículas más grandes de caolín calcinado, las cuales proveen una mejor dispersión de la luz para mejorar la opacidad y blancura. La modificación de la superficie del caolín para hacerlo hidrofóbico incrementa su uso en las tintas base-aceite.

g) Catalizadores

El principal mineral utilizado en la manufactura de portadores para catalizadores es el caolín. El principal uso del caolín es en catalizadores de sustratos en el craqueo catalítico del petróleo. Debido a que muchos catalizadores son utilizados a altas temperaturas y presiones, el carácter refractario del caolín es apropiado para esta aplicación. La pureza del caolín es crítica en esta operación de craqueo del petróleo por lo tanto, se prefiere el uso de caolín con bajo contenido de hierro, titanio, álcali y compuestos de tierras alcalinas.

El caolín es convertido a una zeolita en la preparación del catalizador de craqueo. Esta conversión de caolín a zeolita incrementa el área superficial del catalizador que

es expuesto en la reacción. El caolín es la arcilla que se prefiere para el uso de portadores de catalizador debido a su bajo costo, alta pureza, por la forma de sus plaquetas que promueve la formación de una estructura porosa, porque facilita la lixiviación ácida y la fácil conversión de la zeolita. Se estima que arriba de 200,000 toneladas de caolín son utilizadas anualmente para producir catalizadores de craqueo de petróleo.

La emisión por escape de automóviles es controlada por catalizadores convertidores localizados en el sistema de escape. Los catalizadores de oxidación en el convertidor transforman el monóxido de carbono, otros gases e hidrocarburos producidos por la combustión incompleta en el dióxido de carbono y agua. Los materiales catalíticos en el convertidor son soportados en un panel monolítico de cerámica. Este panel contiene de 46-62 canales cuadrados por centímetro cuadrado y cada canal está recubierto con una capa de alúmina activada, llamado revestimiento de capa delgada. En cerámico monolítico es cordierita, la cual tiene un alto coeficiente de expansión, por lo que puede soportar ciclos continuos de calentamiento y refrigeración. La materia prima utilizada para fabricar la cordierita monolítica es caolín calcinado, talco calcinado, alúmina y caolín hidratado. La cordierita ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$) está compuesta de 13.7 % de MgO, 34.9 % de Al_2O_3 y 51.4 % de SiO_2 . El caolín debe ser muy plástico y tener resistencia en verde y en seco.

h) Fibra de vidrio

El caolín es el principal componente utilizado en la producción de fibra de vidrio. La fibra de vidrio tiene un gran número de aplicaciones industriales, incluyendo aislamiento, reforzamiento de plásticos, hilados textiles, placas de circuitos electrónicos, papel, ropa y tejas para techos. Los componentes básicos necesarios para la fabricación de la fibra de vidrio son: sílice, caolín y caliza junto con pequeñas cantidades de ácido bórico. El caolín debe reunir las más estrictas especificaciones químicas (Al_2O_3 38.5±0.6%, SiO_2 45.0±0.5%, TiO_2 1.5±0.3%, Fe_2O_3 0.6%, máximo). Se utilizan alrededor de 800,000 toneladas de caolín anualmente en este mercado.

i) Cemento Portland

El cemento es hecho por una mezcla de materiales conteniendo cal, sílice, alúmina, y óxidos de hierro. Esta mezcla es sinterizada y luego pulverizada en cuyo momento se añade un retardante (yeso). El caolín es una fuente ideal de alúmina y sílice y también hace al cemento más blanco. Actualmente, un producto de metacaolín es utilizado como un aditivo puzolánico (Una puzolana es un material siliceo o aluminosiliceo que por sí mismo posee poco o ningún valor cementante pero que, en forma finamente molida y en presencia de agua, reacciona químicamente con el hidróxido de calcio liberado por la hidratación del cemento portland para formar compuestos que poseen propiedades cementantes) en ciertos cementos donde se necesita alta resistencia. Los reactivos amorfos, alúmina y sílice en el metacaolín, reaccionan con el exceso de calcio para producir aluminio silicato de calcio, aumentando así la fuerza (resistencia) del concreto (2).

I.4. Métodos de blanqueo del caolín

Se han hecho considerables esfuerzos para eliminar el hierro del caolín (blanqueo) por medios físicos y químicos. Mientras los procesos físicos utilizan la flotación, separación magnética de alta intensidad (HGMS), floculación selectiva o un conjunto de estos procedimientos, los tratamientos químicos emplean la disolución de hierro en soluciones ácidas (lixiviación). En la eliminación de hierro las técnicas físicas de separación, generalmente son menos efectivas que las químicas (10). A continuación se ahondará más sobre el método de lixiviación por ser el que se ocupará en el presente trabajo de investigación.

I.4.1. Lixiviación

La lixiviación o también denominada disolución, es un proceso en el cual se extrae uno o varios solutos de un sólido, mediante la utilización de un disolvente líquido. Ambas fases entran en contacto y el soluto o los solutos pueden difundirse desde el sólido a la fase líquida, lo que produce una separación de los componentes originales del sólido. En

metalurgia extractiva es necesario que el mineral sea finamente molido con el fin de liberar los minerales lixiviables. La elección de un agente lixivante depende de varios factores:

1. Características físicas y químicas del material que se va a lixiviar.
2. Costo del reactivo.
3. Acción corrosiva del reactivo y consecuentemente de los materiales de construcción.
4. Selectividad del constituyente deseado a ser lixiviado.
5. Habilidad para ser recuperado.

Una reacción química o metalúrgica es termodinámicamente posible sólo cuando hay disminución de energía libre. Todas las ecuaciones que se usan en el tratamiento termodinámico de las reacciones metalúrgicas se refieren a condiciones de equilibrio, pero en la práctica la reacción puede ser incompleta durante un determinado periodo de tiempo. Es decir, el tratamiento termodinámico no ofrece información acerca de la velocidad de la reacción. Por ello, otro enfoque teórico “la cinética” se debe considerar para estudiar la velocidad de reacción (11).

I.4.2. Disolución de óxidos de hierro

Los óxidos de hierro, en general, son compuestos con baja a muy baja solubilidad. En la industria, los procesos relacionados a la disolución de óxidos de hierro incluyen la lixiviación ácida de minerales de hierro, remoción de productos de corrosión de equipos industriales y superficie de transferencia de calor. El proceso de disolución puede ser acelerado por la adición de agentes oxido-reductores que facilitan la transferencia de electrones o ligandos quelantes.

Diferentes muestras del mismo óxido de hierro pueden, dependiendo de las condiciones de formación, contener diferentes tipos y niveles de irregularidades como son algunos defectos puntuales, dislocaciones, microfracturas, pliegues, bordes, etc., y por lo tanto, mostrar diferencias en el comportamiento de disolución. Algunos aditivos en la solución en la cual la disolución tomará lugar son de gran importancia, pueden acelerar o retardar

el proceso. Los aditivos pueden actuar en solución (vía complejación), pero frecuentemente son adsorbidos en el óxido y aumentan o disminuyen la energía de unión entre los iones de la superficie y los del interior. En casos extremos los aditivos adsorbidos pueden inhibir la disolución. El pH tiene una gran influencia en la disolución de los óxidos de hierro, ya que afecta el potencial de superficie electroquímica y mejora el proceso redox (12).

I.5. Mecanismo de reacción

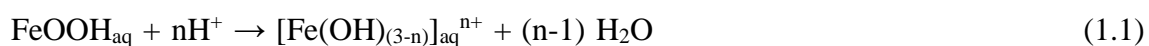
Una ecuación química global balanceada no indica mucho con respecto a cómo se lleva a cabo la reacción. En muchos casos, sólo representa la suma de varios pasos o reacciones elementales, una serie de reacciones sencillas que representan el avance de la reacción global a nivel molecular. El término que se utiliza para la secuencia de pasos que conducen a la formación del producto es el mecanismo de reacción. Este es comparable con la ruta, o el camino, que sigue durante el viaje; la ecuación química global sólo especifica el origen y el destino (13).

La disolución de los óxidos metálicos es un proceso importante en varios campos. Los óxidos de hierro son de los más estudiados de varios óxidos metálicos, debido a su tipo de ocurrencia en los sistemas naturales. Numerosos estudios cinéticos se han realizado en la disolución de los óxidos de hierro con ácidos orgánicos con el fin de revelar el mecanismo de reacción (14, 15, 16, 17).

I.5.1. Mecanismos de disolución de los óxidos de hierro

La disolución de los óxidos de hierro puede llevarse a cabo mediante distintos mecanismos, como son la protonación, la complejación y la reducción.

En cuanto a la protonación, un ejemplo para la reacción general entre los protones y los óxidos de Fe (III) (ver Ec. I.1) puede ser escrita como:



El mecanismo de protonación comienza con la superficie de un átomo de Fe coordinado a un par neutro OH/OH₂. La primera etapa involucra la adsorción de un protón mediante la superficie de los grupos OH, transformando así la entidad

FeOH_2 en una superficie cargada positivamente $\text{Fe}(\text{OH}_2)_2^+$. Subsecuentemente, dos protones más por átomos de Fe son adsorbidos. La adsorción de los protones debilita el enlace Fe-O, probablemente por la polarización y así promueven la liberación del Fe a partir del óxido en bulto.

Por otra parte, en cuanto al mecanismo de complejación, la presencia de un ligando puede promover, retardar o bloquear la disolución de los óxidos de hierro. Estos agentes complejantes pueden promover la disolución ya sea por adsorción o complejación con el Fe en solución. El primer mecanismo involucra la adsorción del ligando en la superficie del óxido de Fe. Esto debilita el enlace Fe-O para los átomos vecinos y lleva a la liberación del complejo de Fe(III). Se ha encontrado que la disolución de un óxido M(III) por un ligando orgánico a través de una reacción en la superficie involucra tres reacciones consecutivas nombradas, adsorción del ligando, liberación del metal y la adsorción del proton/ restauración de la superficie. Los protones facilitan el proceso de disolución mediante la protonación de los grupos OH, por lo tanto, contribuyen al debilitamiento del enlace Fe-O y en menor grado, actúan incrementando la carga positiva de la superficie del óxido para promover la adsorción del ligando. Por otra parte, conforme el pH cae, la protonación de los ligandos en la solución aumenta y el grado tanto de la adsorción del ligando como de la formación de complejos en solución disminuye, por consiguiente, la velocidad de disolución disminuye (mediante complejación). Como resultado de estos dos procesos opuestos, es decir, la protonación de la superficie y el cambio de la especiación del ligando, hay a menudo un pH en el que la velocidad de disolución es mayor en presencia de un ligando orgánico.

El tercer mecanismo mediante el cual pueden liberarse los átomos de hierro de los óxidos de hierro, involucra la reducción del Fe(III) a Fe(II). El grado de disolución puede ser fuertemente influenciado por la adsorción de un ligando (L) y/o protón a la superficie del óxido de hierro. La disolución reductiva puede ser más compleja que los dos mecanismos antes descritos, la formación de Fe(II) vía disolución reductiva puede ser afectado por la adsorción de un donador de electrones, la polarización catódica de un electrodo que soporta al óxido de hierro y por la transferencia de un electrón desde

dentro de la superficie de un complejo ternario a la superficie de Fe(III). La adición de Fe(II) al sistema que contiene un ligando promueve la transferencia de electrones a través de la superficie de un complejo y acelera la disolución marcadamente. La reducción de Fe(III) a Fe(II) desestabiliza la esfera de coordinación del hierro dando como resultado la pérdida de carga y mayor tamaño del Fe(II) bivalente (0.078 nm vs. 0.064 nm) y por lo tanto, induce a la liberación del hierro como Fe(II) de la estructura. Regularmente es difícil determinar experimentalmente la etapa que involucra la formación de Fe(II). En base a estudios cinéticos de la disolución de magnetita mediante reducción con ácido mercaptocarboxílico, se ha concluido que frecuentemente es ambigua la distinción entre la reducción del Fe(III) estructural a partir de la superficie del complejo Fe(III)L seguido de la liberación del Fe(II) y la formación del complejo soluble Fe(III)L seguido por su reducción en la solución, puesto que los dos procesos son cinéticamente equivalentes. La liberación del Fe estructural es nuevamente facilitada por la protonación del sitio metálico (17). Debido a que los ligandos reductores son (usualmente) especies cargadas, el pH, a través de su efecto del grado de adsorción del ligando, tiene un fuerte efecto en la velocidad de disolución por reducción. Es decir, la disolución, está en función tanto del pH, como de la concentración del ligando en solución. Por otra parte, se espera que la disolución reductiva de los óxidos de Fe sea más rápida conforme aumenta la actividad de los electrones, es decir a menor potencial redox (Eh), del sistema acuoso, la disolución será más rápida (12).

I.5.2. Mecanismos de disolución de los óxidos de hierro con ácidos orgánicos

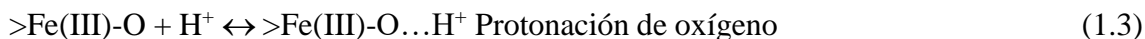
De forma más particular, el mecanismo de disolución de los óxidos de hierro con ácidos orgánicos involucra tres diferentes procesos que toman lugar simultáneamente:

- a) La adsorción de ligandos orgánicos desde la solución a la interfaz del sistema,
- b) Disolución no reductiva,
- c) Disolución reductiva.

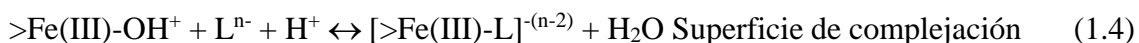
a) Adsorción de ligandos orgánicos a la interfaz del sistema

Es generalmente aceptado que la primera etapa de la reacción de disolución es la adsorción del ácido carboxílico en la superficie de los óxidos de hierro. Cuando una

partícula de óxido de hierro es suspendida en una solución ácida una doble capa eléctrica se establece sobre la interfaz del sistema:



La superficie del óxido puede comportarse como una base de Lewis (donador de par de electrones) de acuerdo a la ecuación (1.3) y consecuentemente, la interfaz del sistema aparece cargada positivamente. La vía mencionada anteriormente juega un rol importante en la disolución de los óxidos, ya que el enlace metal-oxígeno es liberado debido al proceso de protonación. La superficie de los grupos hidroxilo (-OH) se convierte en sitios activos para que subsecuentemente ocurra la adsorción de ligandos orgánicos, como se describe a continuación:

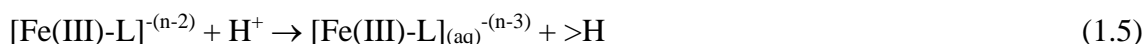


La ecuación anterior es una reacción competitiva entre la superficie activa de los grupos hidroxilo y los aniones de la solución ácida, como los citratos.

Cuanto mayor es la estabilidad de los complejos $[Fe(III)-L]^{-(n-2)}$, mayor será el rendimiento de la ecuación (1.4). Generalmente, conforme incrementa la capacidad quelante de un ligando, la estabilidad de los complejos $[Fe(III)-L]^{-(n-2)}$ también incrementa y la reacción (1.4) se desplaza a la izquierda.

b) Disolución no reductiva

La disolución no reductiva es un sencillo proceso de desorción. Esto implica la desorción de complejos de iones férricos adsorbidos y su transferencia a la solución ácida:



El mecanismo de disolución no reductiva remueve sólo los sitios más reactivos de la superficie del óxido. Estos aumentan con la disminución del pH y el incremento de la temperatura. Como se observa en el diagrama de coordinación de potencial energía-reacción (Figura I.2.) el proceso de desorción se caracteriza por una alta energía de activación.

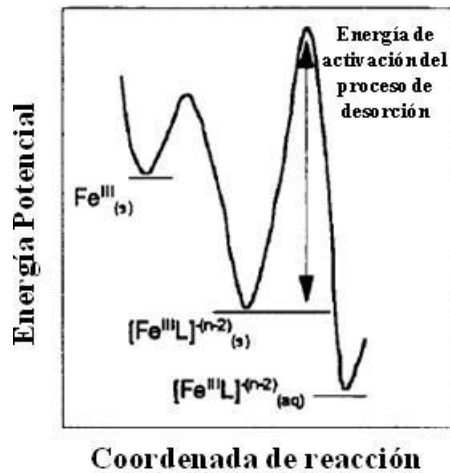


Figura I.2. Diagrama de coordinación de reacción del proceso de disolución reductiva en soluciones ácidas.

Como resultado, la disolución no reductiva a baja temperatura no es una vía efectiva. A medida que la temperatura se eleva, la disolución no reductiva puede ser cada vez más importante y eventualmente, reemplazar el proceso de disolución reductiva como la ruta más importante.

c) Disolución reductiva

La disolución reductiva se puede dividir en dos diferentes etapas que interactúan entre sí:

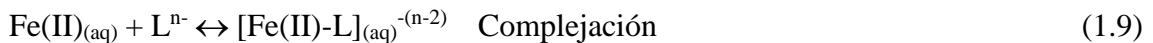
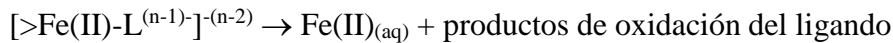
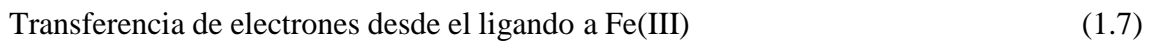
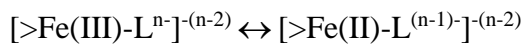
1. Periodo de inducción (primera etapa),
2. Periodo de inducción autocatalítica.

1. Periodo de inducción

Durante el periodo de inducción toma lugar la generación de iones ferrosos en la solución. En presencia de Fe (II) en la red, como magnetita, los iones ferrosos son disueltos y su concentración en la solución lentamente se incrementa, como lo describe la siguiente ecuación:



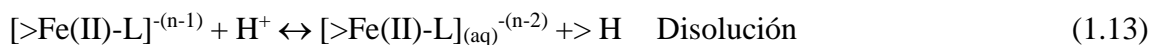
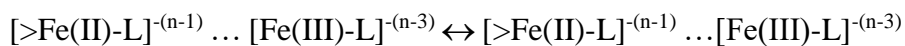
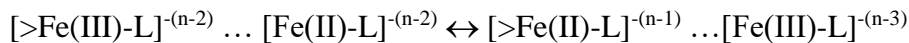
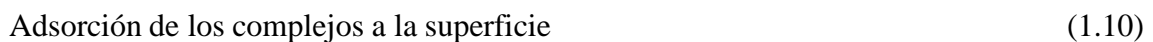
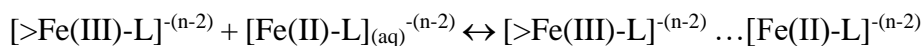
Esta observación es consistente con las teorías sobre la disolución de óxidos metálicos. En general, la solubilidad termodinámica, el carácter iónico del enlace M-O y la velocidad de disolución, disminuyen conforme la carga del catión aumenta y su radio disminuye. El hierro como un elemento de transición aparece en dos estados de oxidación. El Fe(II) puede ser transferido a la solución más rápidamente que el Fe(III) debido a su gran inestabilidad cinética del enlace Fe(II)-O comparado con el enlace Fe(III)-O. En ausencia de iones Fe(II) en la red, como hematita, la generación de iones Fe(II) en la solución es un proceso muy lento. Implica la transferencia de electrones del complejo adsorbido a la superficie de los iones Fe(III):



En esta etapa, la disolución del hierro toma lugar en la forma de Fe(II) en lugar de la forma Fe(III).

2. Periodo de disolución autocatalítica

Cuando una cantidad suficiente de enlaces Fe(II)-L se ha formado, la etapa secundaria de disolución reductiva surtirá efecto y todo el proceso se acelera. Esta ruta es descrita por las siguientes ecuaciones:



Donde:

L^{n-} = es cualquier ligante orgánico con número de oxidación n , como es el citrato ($L^{n-} = C_6H_5O_7^{3-}$, $C_6H_6O_7^{2-}$ o $C_6H_7O_7^-$).

$>$ = es la superficie de la partícula.

$>Fe(III)$ = es el hierro trivalente enrejado en la superficie de la partícula.

$>Fe(II)$ = es el hierro bivalente enrejado en la superficie de la partícula.

$[>Fe-L]$ = es la superficie compleja.

\dots = son las especies adsorbidas en la superficie de la partícula.

II y III = son los números de oxidación del hierro reticular.

n^+ y n^- = son las valencias de las especies acuosas.

Las reacciones químicas antes mencionadas pueden ser divididas en tres etapas elementales:

- ✓ Adsorción de los complejos ferrosos en la solución acuosa en la superficie de los complejos férricos.
- ✓ Rápida transferencia de electrones de esfera externa o interna y formación de Fe (II) en la interfaz del sistema; la microscopía electrónica, ha demostrado que la generación de Fe (II) en la superficie por la transferencia de electrones (vía reducción) es más reactivo que el Fe (II) normal de la red. Como resultado, su transferencia a la solución por la ecuación I.13 es más fácil en relación a las ecuaciones 1.6 y 1.7, 1.8 y 1.9.
- ✓ Desorción de los complejos férricos y transferencia de hierro trivalente en la solución (14).

I.6. Cinética

La cinética describe la rapidez o velocidad, con que ocurre una reacción química. La cinética se refiere a la velocidad en que cambia la concentración de un reactivo o un producto con respecto al tiempo (13). Si un reactante de concentración inicial C_0 tiene una concentración C al tiempo t , la velocidad se expresa como $(-dC/dt)$. Si la concentración del producto es x al tiempo t , la velocidad se puede expresar (dx/dt) .

a) Efecto de la concentración sobre la velocidad de reacción

La velocidad de una reacción química es proporcional a la concentración de las sustancias reaccionantes. La suma de las potencias (exponentes) a las cuales las concentraciones de los átomos o moléculas reaccionantes deben ser elevadas para determinar la velocidad de reacción, se conoce como el “orden (cinético) de reacción”. El orden de reacción no guarda ninguna relación con la molécula de la misma.

b) Efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción

La dependencia de la constante de velocidad, k , con respecto a la temperatura, T , está regulada por la siguiente expresión, que es comúnmente llamada ecuación de Arrhenius:

$$k = A e^{-E_A/RT} \quad (1.14)$$

Donde A , es una constante conocida como “factor de frecuencia” y E_A , es la energía de activación de la reacción. Aplicando logaritmos en ambos miembros de la ecuación (1.14),

$$\log k = \log A - \frac{0.4342}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (1.15)$$

La ley de Arrhenius puede probarse representando gráficamente el $\log k$ y la recíproca de la temperatura absoluta. De acuerdo a la ecuación (1.15) resultará una línea recta cuya pendiente es igual a $\left(-\frac{0.4342 E_A}{R} \right)$ expresión a partir de la cual podrá ser calculada la energía de activación (18). Debe tenerse en cuenta que el valor de E_A es útil para dilucidar el tipo de control de una reacción heterogénea. En procesos sólido-fluido controlados por la reacción química, la energía de activación es superior a 40 kJ mol^{-1} ($>10 \text{ kcal mol}^{-1}$) mientras que en el control por transporte usualmente se obtienen valores inferiores a 20 KJ mol^{-1} ($<5 \text{ Kcal mol}^{-1}$). Energías de activación comprendidas entre 20 y 40 KJ mol^{-1} podrían indicar regímenes de control mixto (19).

I.7. Reacciones sólido - fluido

En este apartado se estudiarán las reacciones heterogéneas en las que un gas o un líquido como en este caso, se ponen en contacto con un sólido, reaccionan con él y lo transforman en producto. Estas reacciones pueden representarse por:



Como se indica en la Figura I.3, las partículas sólidas no cambian de tamaño durante la reacción cuando contienen gran cantidad de impurezas, que quedan adheridas como cenizas (inertes), o si estas impurezas forman un producto material consolidado de acuerdo con las reacciones correspondientes a las ecuaciones 1.17 y 1.18. Las partículas disminuyen de tamaño durante la reacción cuando se forma ceniza no adherente o un producto material no consolidado, o bien cuando se emplea la sustancia B pura en la reacción correspondiente a la ecuación 1.16.

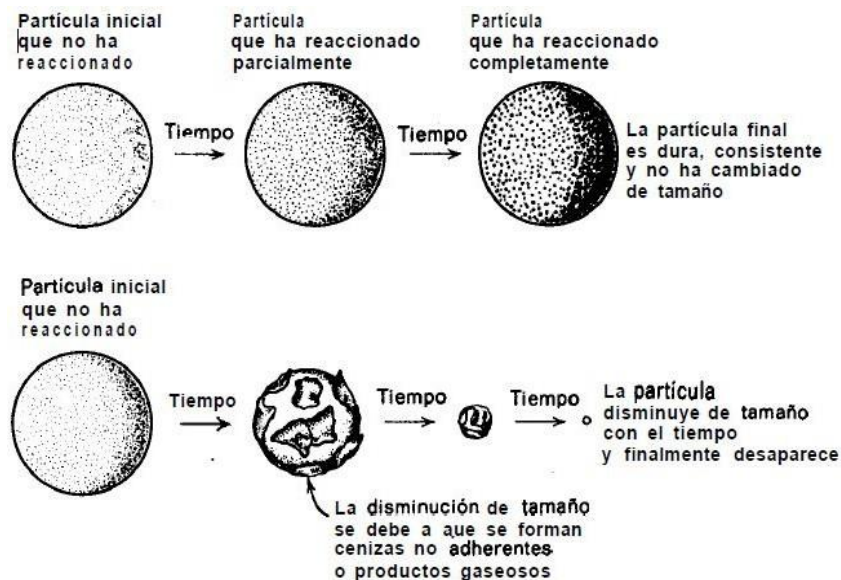


Figura I.3. Diferentes tipos de comportamientos de partículas reactantes sólidas (20).

I.8. Selección de un modelo

Se ha de tener presente que, a cualquier esquema conceptual o modelo para el transcurso de una reacción, le corresponde una representación matemática, su ecuación cinética. En consecuencia, si se elige un modelo está aceptando implícitamente su ecuación cinética, y viceversa. Si un modelo se ajusta al comportamiento real su expresión cinética predecirá y describirá el proceso cinético real.

Las condiciones que ha de cumplir un modelo, desde el punto de vista de la ingeniería, son que constituya la representación más próxima al proceso real y que pueda emplearse sin excesiva complicación matemática; resulta poco útil seleccionar un modelo que se aproxime mucho a la realidad, pero que sea tan complicado que resulte inaplicable, aunque se ha de admitir que esto ocurre con demasiada frecuencia.

Para las reacciones no catalíticas de las partículas sólidas con el fluido que las rodea, se consideran dos modelos idealizados: *el de conversión progresiva* y *el de núcleo sin reaccionar*.

- a) *Modelo de conversión progresiva*: Aquí se considera que el gas reaccionante penetra y reacciona simultáneamente en toda la partícula sólida. Por consiguiente, el reactante sólido se está convirtiendo continua y progresivamente en toda la partícula, como se muestra en la Figura I.4. Este modelo es adecuado para describir los fenómenos en partículas porosas.

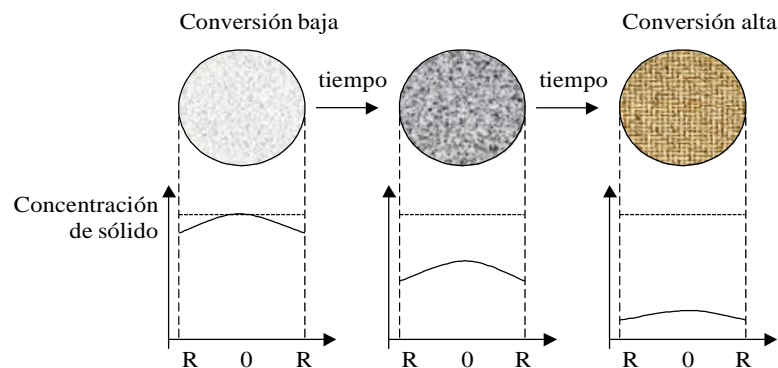


Figura I.4. De acuerdo con el modelo de conversión progresiva la reacción se efectúa de modo continuo en toda la partícula sólida (20).

- b) *Modelo de núcleo sin reaccionar*: En este caso la reacción tiene lugar primero en la superficie exterior de la partícula sólida; después la zona de reacción se desplaza hacia el interior del sólido, dejando atrás el material completamente convertido y sólido inerte (al que se denominará “cenizas”). De este modo, durante la reacción existirá un núcleo de material sin reaccionar, cuyo tamaño irá disminuyendo a medida que transcurre la reacción, como se muestra en la Figura I.5.

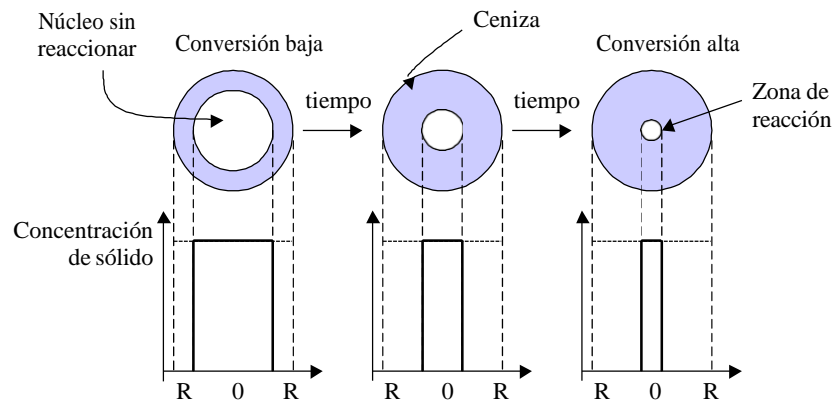


Figura I.5. De acuerdo al modelo de núcleo sin reaccionar la reacción se efectúa en una capa estrecha que se va desplazando hacia el interior de la partícula sólida. El reactante se completa a medida que la capa se va desplazando (20).

Al cortar y examinar la sección transversal de las partículas que han reaccionado parcialmente, en general se encuentra material sólido que no ha reaccionado, rodeado de una capa de material inerte. El contorno de este núcleo que no ha reaccionado puede no estar siempre tan perfectamente definido como se representa en el modelo. El modelo de núcleo sin reaccionar se ajusta mejor al comportamiento real que el modelo de conversión progresiva para partículas no porosas donde las etapas suceden en serie.

Cuanto mayor sea la información sobre lo que está ocurriendo durante una reacción y sobre los reactantes y cómo reaccionan, mayor seguridad se tendrá para efectuar adecuadamente el diseño. Éste es el objetivo que impulsa a averiguar, lo más profundamente posible, los factores que influyen sobre una reacción, dentro de las

limitaciones de tiempo y esfuerzo establecidos por la optimización económica, entre los muchos factores a considerar en la explotación industrial de un proceso.

En el estudio de una reacción se distinguen tres campos de investigación: la estequiometría, la cinética y el mecanismo. En general, en primer lugar se estudia la estequiometría y después de conocerla suficientemente se investiga la cinética. Una vez que se dispone de expresiones empíricas de la velocidad, se considera el mecanismo. (20).

Los conceptos y teorías que se han descrito, permitieron conocer las características y propiedades del caolín, así como sus principales usos. Se resumieron los principales conceptos de lixiviación y cinética. Además, se describieron algunos mecanismos y modelos de disolución. Lo anterior, sustenta el presente estudio y ayuda a poder comprender mejor las investigaciones previas en las que ya han sido aplicadas estas consideraciones teóricas, las cuales son detalladas en el Capítulo II.

CAPÍTULO II. ANTECEDENTES

En este Capítulo se presenta la revisión bibliográfica que se ha considerado como base del presente trabajo de investigación. Se incluyen trabajos relacionados con los procesos industriales existentes en nuestro país con respecto al beneficio del caolín, entendiéndose por beneficio, un proceso mediante el cual se reduce la cantidad de las impurezas contenidas en las arcillas de tal forma, que sus características finales, están dentro de los estándares de calidad exigidos por diversas industrias. También se mencionan algunos trabajos referentes a los métodos de disolución, enfatizando los referentes a lixiviación y a los diversos reactivos utilizados, así como, a los estudios cinéticos realizados y los modelos cinéticos aplicados.

II.1. Estudios de beneficio de caolín

La Coordinación General Mexicana de Minería (2007) (3) realizó un estudio sobre las características generales del caolín y reportaron que en México, los procesos de beneficio de caolín básicamente se clasifican en seco y en húmedo. Para el proceso en seco, el caolín se explota a cielo abierto y de las minas se transporta a las plantas de procesamiento, posteriormente se reduce su tamaño por medio de una quebradora de quijadas, dando por resultado un producto de menor tamaño. El caolín es transportado por bandas a las tolvas de alimentación hacia secadores de tipo rotativo y a contra corriente, con el fin de eliminar la humedad. El caolín seco es depositado en una banda transportadora que lo lleva a las tolva de alimentación de un molino de rodillos a fin de reducir su tamaño entre 200 y 325 mallas.

A continuación el mineral es transportado a un clasificador, éste separa el producto deseado, el resto es regresado a molienda; el caolín seleccionado es transportado en forma neumática a un sistema de colección, aquí se toma una muestra para el control de calidad y determinar la humedad y granulometría. Si el caolín cumple con las especificaciones de calidad, se lo lleva al almacén de producto terminado; en caso

contrario se vuelve a procesar. Ellos mencionan que si el mineral es para la industria papelera u otras en las que se requiera el caolín más fino, éste es sometido al proceso de micronización, donde el mineral es pulverizado a diferentes tamaños (superiores a 325 mallas). Finalmente los productos obtenidos de la micronización son depositados en tolvas para su embasado y posterior embarque. Por otro lado, en el proceso en húmedo de igual manera el caolín se explota a cielo abierto y de las minas se transporta a la planta procesadora. Se reduce de tamaño por medio de una quebradora de quijadas dando por resultado un producto de menor tamaño; posteriormente es atricionado, es decir, se procesa para liberar el caolín, consistiendo esto en una agitación enérgica que da un trabajo mecánico al mineral dejando la caolinita prácticamente libre de roca. El material posteriormente, es enviado a un agitador para formar una mezcla que se alimenta por gravedad a un hidrociclón (a 20% de sólidos). El residuo denominado “colas” es desechado por medio de un derrame que tiene el mismo clasificador. Posterior a la clasificación, pasa a un proceso de espesado, para reducir el contenido de agua y concentrar más el material, después, pasa a través de una máquina centrífuga que elimina parte del agua y concentra al caolín. El producto obtenido en este paso ofrece dos alternativas a seguir:

A) Si las impurezas de color, producidas por lo general por óxidos de hierro, no afectan a la calidad del producto, se continúa el proceso en un filtro prensa, enseguida pasa a una tolva que alimenta un secador rotatorio, saliendo el producto deseado en un transportador metálico a la tolva de almacenaje y envasado. Posteriormente, se procede a su embarque.

B) Si hay necesidad de someterlo a un proceso de blanqueo, se conduce a las pilas de lavado, donde se efectúa el blanqueo por medio de soluciones diluidas de ácido sulfúrico, agitación y asentamiento, por un periodo de 5 a 6 horas, para después seguir con los mismos pasos que en el caso A.

Sin embargo, no se han reportado buenos resultados referentes a los procesos antes mencionados; los agentes químicos utilizados actualmente para extraer el hierro del mineral son altamente contaminantes. Se obtiene caolín para usos muy limitados como

en la industria del cemento, pinturas de baja calidad y algunas cerámicas. Como consecuencia sigue existiendo la dependencia del extranjero con respecto a la producción de caolín de alta calidad para otras industrias tales como la del papel y la farmacéutica. Por estas razones es importante proponer un nuevo proceso para blanquear arcillas caoliníticas con un alto índice de blancura y que éste no dañe drásticamente el medio ambiente. En este sentido, diversos autores han realizado estudios de la caracterización de las arcillas de caolín, a fin de orientarlos en diferentes aplicaciones industriales. Un interesante estudio a profundidad de las características físicas de los depósitos de caolín localizados en Swat, Pakistán, fue reportado por Muhammad y colaboradores (2005). Cuatro tamaños de partícula fueron estudiados. La fracción de tamaño de 63 μm fue extraída de un proceso de tamizado en húmedo, por medio de la técnica de hidrociclón, obteniéndose tamaños de partícula entre 5 y 10 μm , y mediante asentamiento por ley de Stokes, se obtuvo un tamaño promedio de 2 μm . Las propiedades físicas evaluadas fueron análisis de tamaño de partícula, medición de color del material lavado, absorción de aceite, entre otras. En relación al tamaño de partícula y distribución de tamaño, los autores consideran que son factores clave para los usos industriales del caolín ya que estos controlan la brillantez. Las partículas de arcilla gruesa difieren de las partículas finas, un tamaño de partícula de 2 μm es muy grueso y no es adecuado para el recubrimiento del papel, mientras la fracción 5 μm está dentro del rango requerido para el relleno del papel.

Con respecto a la medición de color; el caolín de Swat tiene valores muy altos con respecto al promedio de índice de color lo que hace que éste sea inadecuado para ciertos usos, especialmente para la industria del papel. Los autores determinaron, de acuerdo a los resultados obtenidos de las pruebas reológicas, que el caolín de tamaños de 10 y 5 μm puede ser aprovechado para usos como la cerámica y la porcelana. Los valores de absorción de aceite corresponden a aquellos requeridos para las aplicaciones de caolín como relleno o extensor de pinturas y plásticos; estos valores aumentan con la disminución del tamaño de grano. También, ponen en evidencia que un alto contenido de sales solubles afecta la dispersión de los ingredientes de la pintura y altera sus propiedades, el promedio de las tres muestras del caolín de Swat de la materia soluble en

agua es de 0.3 % para 63 μm , 0.46% para 10 μm y 0.4% para 5 μm . Finalmente, los contenidos de humedad obtenidos para este caolín son muy altos (2.16-4.0%) en comparación con los valores requeridos (<2%) (BS Standard 1795) para la pintura.

II.2. Métodos empleados para la disolución de óxidos hierro y el blanqueo de caolín

Los métodos convencionales de beneficio de arcillas caoliníticas son dispersión seguida de asentamiento-centrifugación, separación magnética, lixiviación química, flotación en espuma, etc. Estas técnicas pueden ser ineficaces cuando los contaminantes minerales son de tamaño muy fino y coloidal. Sin embargo, Raghavan y colaboradores en 1997 (21) implementaron una técnica en la cual utilizaron los procesos de flotación y separación magnética con el fin de reducir las impurezas y aumentar la brillantez de las arcillas caoliníticas. Los autores estudiaron dos muestras de caolín del sur de Kerala las cuales les denominaron A y B. Para el proceso de flotación utilizaron una celda de flotación, silicato de sodio como dispersante, queroseno como colector y aerofroth 73 como espumante; se flotó el carbón y las arcillas purificadas se recogieron por separado, éstas fueron secadas y pesadas. Las pruebas de separación magnética las realizaron con un equipo diseñado y fabricado por BARC, Bombay; el campo magnético y el tiempo de retención de la suspensión los variaron entre 1.5 y 3.2 T y 14 a 28 s respectivamente, las partículas magnéticas fueron atraídas y atrapadas en el sistema mientras las partículas arcillosas fluyeron sin ninguna dificultad. Sus resultados mostraron que las impurezas carbonosas de tamaño muy fino de las muestras A y B pueden ser removidas por la técnica de flotación mientras con las pruebas de separación magnética sólo liberaron impurezas magnéticas contenidas en la muestra A resultando un incremento en la blancura (del 81.0% al 83.9%), mientras que en la arcilla B, no se obtuvo una separación efectiva. La combinación de los procesos de flotación y separación magnética aumentó la blancura de la arcilla a la cual denominaron A, pero fue muy pequeña la mejora; por otra parte, la muestra de la arcilla B sólo respondió al proceso de flotación pero no hubo alguna mejora significativa en la muestra.

Actualmente hay otras publicaciones en las que se han realizado estudios referentes al beneficio de arcillas caoliníticas en los que se hace uso de los diversos procesos. Por ejemplo Saikia y colaboradores (2003) (22) beneficiaron muestras de caolín obtenidas de Deopani, Assam (una región del noroeste de India). El proceso consistió de tamizado en húmedo, separación magnética y/o lixiviación con algunos ácidos orgánicos. Demostraron en su estudio que la eficiencia de los agentes lixiviantes tiene el siguiente orden; oxálico > oxálico + EDTA > malónico > ácido cítrico. La primera etapa de su proceso consistió de una agitación para suspender la arcilla en agua y disgregarla, sin adicionar dispersantes ni controlar el pH de la solución. Posteriormente realizaron el proceso de tamizado en húmedo, separando la fracción de arcillas pertenecientes a un tamaño de 53 μm , la cual fue suspendida en agua (15-18% de sólidos) y se sometió a una separación magnética de alta intensidad (intensidad del campo magnético 1.3 T). Por separado, la fracción de 53 μm se suspendió en agua (10% de arcilla) y se lixivió con soluciones equimolares de ácido cítrico, malónico, oxálico y oxálico+EDTA. La lixiviación se realizó a temperatura ambiente ($\sim 30\text{ }^{\circ}\text{C}$) utilizando un agitador eléctrico en condiciones de baja agitación (durante 1 h) y en condiciones de alta agitación (de 1 a 12 h) con una mezcladora Hamilton Beach (modelo 936-31S-1). Las muestras de arcillas lixiviadas se separaron y lavaron varias veces con agua destilada por los métodos de decantación y sedimentación. La caracterización mostró, que el mineral de esta región contiene caolinita, cuarzo y siderita (FeCO_3) como la principal impureza de hierro. El tamizado en húmedo por debajo de 53 μm removió casi todo el cuarzo y una cantidad considerable de hierro. Adicionalmente, el tratamiento de separación magnética de alta intensidad produjo arcillas que pueden utilizarse como materia prima en los productos cerámicos. El hierro contenido en la arcilla se removió por medio de lixiviación con ácido oxálico. Concluyeron, que el hierro coloidal puede ser removido a temperatura ambiente utilizando una solución de ácido oxálico al 0.4 M, demostrando con esto, que este ácido es el más efectivo en comparación con el resto de los ácidos estudiados. Este proceso mejoró la calidad de las arcillas caoliníticas, obteniendo caolín que se pueden utilizar también como materia prima de relleno de papel. Sin embargo, es necesario optimizar los parámetros estudiados para la combinación de estos procesos con el fin de

obtener una mejor calidad de los productos, puesto que el contenido de hierro sigue siendo muy elevado y limita el uso de la arcilla para otras aplicaciones.

Un estudio sobre flotación, floculación selectiva y pruebas de deshidratación de una arcilla del este de Georgia fue desarrollado por Asmatulu en 2002 (23). La flotación y la floculación selectiva se llevó a cabo en las muestras con el fin de remover las impurezas de titanio (TiO_2) y la lixiviación para disolver las impurezas de hierro (Fe_2O_3), en presencia de hidrosulfito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) y alumbre ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) a $\text{pH} = 3$, a una velocidad de agitación de 400 rpm y a temperatura ambiente. Las muestras lixiviadas se acondicionaron con dodecilamina y se realizaron una serie de ensayos de filtración, mediante un filtro de presión de aire a 100 kPa, utilizando el reactivo TX 101. Con esto se desarrolló un tratamiento de deshidratación en la suspensión, logrando que las partículas de arcilla fina se hicieran hidrofóbicas, mostrando así que, el contenido de humedad decreció de un 42.3% a un 31.4%. Finalmente, se realizó la medición de brillo de las muestras de arcilla. Se efectuó a las muestras un tratamiento previo a los proceso de flotación, fueron dispersadas en una celda de flotación a 1200 rpm, al 40% de sólidos, utilizando como dispersantes silicato de sodio y hexametáfosfato de sodio, a $\text{pH} = 9.5$. Posteriormente, se diluyeron las muestras al 13% de sólidos y con estas condiciones se utilizaron para los procesos posteriores. La flotación se realizó en un periodo de 45 minutos para remover la mayor cantidad de mineral anatasa (TiO_2) del caolín en presencia de un colector tipo hidroxamato (Aero 6973). En la floculación las muestras de arcilla dispersas al 13% de sólidos, se acondicionaron con hidroxamato (Aero 6973) con la finalidad de hacer las partículas de anatasa hidrófobas, lo suficiente como para adsorber selectivamente los floculantes aniónicos (NALCO 8872) en estos minerales, los flóculos se dejaron asentar, se asumió que la mayoría de estos son anatasa y algunos óxidos de hierro. Con esta combinación de procesos se logró aumentar el brillo de la muestra hasta un 91% y obtener una recuperación en peso de la arcilla del 72.6%. La deshidratación de la arcilla ayudó a mejorar la hidrofobocidad y disminuir el contenido de humedad de las arcillas.

En estudios más recientes con respecto a flotación, Raghavan y colaboradores en 2003 (24) estudiaron la separación de impurezas titanoferosas de un caolín procedente de la parte occidente de la India con el fin de mejorar la brillantez y obtener la mayor recuperación de la arcilla. El proceso consistió de una preparación previa a la flotación por medio de agitación adicionando un dispersante y un colector, seguidamente por flotación inversa, es decir, se flotaron las impurezas. La agitación con el dispersante (Aero 6493) y colector (silicato de sodio) se llevaron a cabo al 65% de sólidos y la flotación al 20% de sólidos. La arcilla también fue desarenada, sometida a tres etapas de hidrocicloneo para separar por tamaños y filtrar. La arcilla alimentada en el proceso de flotación consistió de un 90% de partículas inferiores a 2 μm y alrededor del 70% de partículas inferiores a 1 μm . Los resultados mostraron que los principales factores que afectan la remoción de impurezas fueron el dispersante, el colector, la dosis de estos y la temperatura de flotación. La brillantez sólo incrementó en un 0.5%. Si sólo se realiza el proceso de mezclado adicionando el dispersante y colector sin realizar la flotación, la brillantez aumenta en un 0.4%. Los autores determinaron que la poca mejora de brillantez en el proceso de flotación puede deberse a que las partículas de hierro/titanio liberadas por la dispersión y el proceso de adición del colector, pueden volverse a revestir durante el proceso de flotación y/o en el secado.

En los trabajos anteriores, se observa que es necesario el uso de diversas técnicas físicas de separación para disminuir las impurezas del caolín. En la mayoría de los estudios para mejorar la calidad de las arcillas emplearon un equipo de separación magnética de alta intensidad, la desventaja de este es que es adquirido a un elevado costo y requiere del costoso uso de energía eléctrica. Por otra parte, para la flotación y floculación, se requiere el uso de diversos reactivos, tamaños de partícula muy finos y por tanto equipos de conminución especializados, se obtienen bajas recuperaciones en peso del mineral. Regularmente éstos métodos son empleados para impurezas titanoferosas y no en todos los casos el conjunto de los diversos métodos suele ser eficiente y selectivo. Estas desventajas incrementan los costos de los procesos de blanqueo y hacen que estos no sean factibles.

En este sentido, en otros estudios se han empleado otros métodos como son la lixiviación que es una técnica química de separación y regularmente ésta es más efectiva en la remoción de hierro, este elemento determina en gran medida la calidad de los minerales caoliníticos, debido a que su presencia afecta negativamente sus propiedades. Se ha reportado que cantidades tan bajas como 0.4% de hierro férrico pueden ser suficientes para dar color a los depósitos de arcillas limitando sus aplicaciones industriales (25). Considerando lo anterior, la lixiviación de caolín con varios reactivos químicos, como los ácidos orgánicos e inorgánicos, se ha llevado a cabo para reducir el contenido de hierro.

Algunos estudios de gran interés sobre la disolución de las distintas especies de hierro se han realizado con muestras de hierro sintéticos o minerales de hierro. Taxiarchou y colaboradores en 1996 (27), realizaron un estudio respecto a la disolución de hematita en soluciones de ácido oxálico bajo varias condiciones experimentales, como son el efecto de la temperatura, concentración de oxalato y pH. Con el fin de estudiar el efecto del oxígeno atmosférico y la luz en la reacción de disolución, se realizaron experimentos en una atmosfera inerte (purgado con argón), en presencia de luz visible y oscuridad. Se realizaron dos series de experimentos. En la primera serie se llevó a cabo la disolución de hematita en soluciones de ácido oxálico con el reactor abierto, lo que permitió la disolución de oxígeno en el medio de disolución (atmosfera oxidante). En la segunda serie, se estableció una atmosfera inerte, purgando la solución continuamente con argón. En el estudio de la temperatura, esta se varió de 50-90 °C y los demás parámetros se mantuvieron constantes (pH=1 y 0.5 M de oxalato), la disolución de hierro resultó fuertemente dependiente de la temperatura; a bajas temperaturas (50-70 °C) se observó un periodo de inducción, el cual desapareció conforme esta aumentó. Ya que solamente existían iones férricos en la solución, se dedujo que los iones ferrosos fueron generados mediante el mecanismo reductivo, la generación de Fe(II) solo se observó durante las primeras 30 h y su concentración fue muy baja debido a su oxidación por la presencia del oxígeno disuelto. Por otra parte, estudiaron la disolución de hierro en un rango de pH de 1-5 y mantuvieron constante la temperatura (80 °C) y la concentración de oxalato (0.5 M), la disolución de hierro fue acelerada conforme la solución se tornó más ácida, hasta pH 2, los resultados mostraron que la generación de iones ferrosos en la solución es

fuertemente afectada por el pH, indicando que los iones hidrógeno participan en el mecanismo de reducción de hierro férrico a ferroso. Con respecto a la concentración de oxalato, resultó que la disolución de hematita no es dependiente de ésta, así como la generación del hierro bivalente. Con el fin de evitar la oxidación del ion ferroso por el oxígeno disuelto se purgó la solución con argón y se realizaron los experimentos bajo las mismas condiciones; la velocidad de disolución resultó 10 veces más rápida, lo que indicó que el oxígeno disuelto de la atmosfera actúa como un inhibidor de la disolución. Con respecto al estudio de la disolución en presencia de luz y obscuridad, resultó que en la obscuridad, el periodo de inducción aumentó a 4 h comparado con las 3 h en presencia de luz, lo que indicó que el periodo de inducción es un proceso que consume demasiada energía.

Panias y colaboradores en 1996 (27), continuaron con este estudio sobre la disolución de hematita en soluciones de ácido oxálico, pero además, adicionaron iones ferrosos a la solución. Estudiaron los efectos temperatura, pH de la solución, la concentración de oxalato y de iones ferrosos. Las condiciones estudiadas fueron 400 mL de solución buffer $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{K}_2\text{C}_2\text{O}$ con una concentración total de oxalato, ajustaron el pH y calentaron la solución en un reactor de vidrio, agitando la solución a 600 min^{-1} , durante el periodo de calentamiento. La solución buffer se purgó con argón con el fin de evitar la oxidación del hierro bivalente por el oxígeno disuelto. Posteriormente, agregaron los iones ferrosos (grado reactivo, >99%). La temperatura se evaluó en un rango de 50-80 °C, y resultó que la velocidad de disolución es fuertemente dependiente de la temperatura puesto que a 50 °C la disolución se completó a 200 min aproximadamente mientras que a 80°C se completó a 25 min. Además, con la adición de Fe(II) a bajas temperaturas (50-60 °C) la velocidad de disolución disminuye conforme avanza la reacción, mientras que a temperaturas elevadas (70-80 °C) la reacción es más rápida y se mantiene a una velocidad constante. Se evaluó la adición a la solución de 3, 6, 8, 10 y 15 mg L^{-1} de Fe(II), la velocidad de disolución de hematita fue incrementando hasta la concentración de 10 mg L^{-1} de Fe(II), para la concentración de 15 mg L^{-1} no se encontró un efecto adicional en la velocidad de disolución al ya encontrado para 10 mg L^{-1} probablemente debido a que existe un exceso de los iones ferrosos que impide el proceso

de reducción del hierro trivalente. Se encontró que el pH (evaluado en el rango de pH= 1-5) de la solución es muy importante para la disolución ya que afecta: (1) la activación de la superficie de hematita con iones hidrógeno adsorbidos, (2) la adsorción de los iones complejos $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ en la superficie los sitios activos y (3) la especiación en las soluciones de oxalato que contienen iones ferrosos; la disolución de hematita procedió con mayor velocidad a pH 3. La disolución de hematita en soluciones de oxalato que contienen iones ferrosos es un fenómeno de complejación ya que comprende algunos procesos diferentes y competitivos. El proceso de generación de hierro bivalente, el cual es caracterizado como una etapa que consume mucha energía y tiempo, es eliminado cuando se agrega un exceso de iones ferrosos. La concentración de oxalato en la solución no tiene efecto significativo en el proceso de disolución, aunque la interacción entre la especiación de oxalato, la concentración de oxalato y el pH tienen que ser tomados en cuenta para la optimización de la disolución de hematita. La disolución de hematita en soluciones de oxalato comprende tres etapas: (1) activación de la superficie del sólido, (2) generación de iones ferrosos en la solución (periodo de inducción) y (3) el periodo de disolución autocatalítica. En este caso, dado que los iones ferrosos fueron agregados en la solución inicial y se eliminó el periodo de inducción la disolución procedió a través del camino autocatalítico.

En los trabajos antes descritos, se observa que sólo se obtuvieron buenos resultados purgando el oxígeno disuelto con argón y adicionando iones ferrosos a la solución para así acelerar la velocidad de disolución de la hematita, lo que podría resultar poco beneficioso, puesto que hace que el proceso se vaya haciendo complejo y costoso por la adición de las nuevas etapas y reactivos.

Por otra parte Borghi y colaboradores en 1991 (17), estudiaron la disolución de magnetita con un tamaño promedio de $0.27 \mu\text{m}$ mediante ácidos mercaptocarboxílicos (ácido mercaptoeuccínico (MSA), ácido 3-mercaptopropiónico (MPA), y la cisteína (Cys)) creando complejos de superficie reactiva en la cual el ligando está unido a la superficie de los centros del hierro (III) a través de los grupos $-\text{COO}$ y $-\text{S}-$. Estos complejos de superficie se disuelven rápidamente ya sea mediante un mecanismo que probablemente involucra tanto la descomposición-disolución redox secuencial, como la

descomposición disolución-redox. En ambos casos, el factor que causa que la velocidad mejore es el debilitamiento de los enlaces Fe-O-Fe causado por el ligando. Esto rápidamente se estableció en los procesos de disolución de una vía catalítica adicional, mediante los complejos Fe (II)-L disueltos. La dependencia de la velocidad de todos estos procesos en las variables de la solución (pH, naturaleza del ligando y concentración) es esencialmente determinado por los cambios producidos en el número de complejos de superficie creados por adsorción. La reactividad de estos complejos es mucho menos sensible que las variables mencionadas. La disolución total se alcanzó, excepto para el caso de la cisteína, bajo las siguientes condiciones: 55 °C, pH 3, 0.1 M de ácido mercaptocarboxílico y 2 horas de tratamiento. La cisteína es menos reactiva a la magnetita y solo disolvió el 20%. Algunos experimentos contenían en la solución inicial peróxido de hidrógeno (H₂O₂). Esto resultó ser una desventaja ya que aunque la velocidad inicial de la producción de hierro disuelto (como hierro (III)) se incrementó por el H₂O₂, en las etapas posteriores ocurrió la reoxidación del Fe(II) cuando el ligando fue desapareciendo causando la reprecipitación de Fe(III). Por otra parte, definieron que las posibles etapas que involucra la reacción de disolución global son: la adsorción del ligando, una reacción redox interna, la fase de transferencia de iones de hierro (Fe (III) y/o Fe(II)) y la reacción redox entre el complejo de Fe(II) disuelto y el óxido.

Es de gran importancia la selección cuidadosa de los reactivos que producirán la disolución de las distintas especies de hierro, puesto que podrían generar problemas como la reoxidación de la especie de Fe(II) y la precipitación de algunos compuestos formados (complejos) durante la disolución. Por otra parte, es de suma importancia definir si se desea que el o los reactivos sean selectivos. Un ejemplo de ello es el trabajo de Borggaard en 1871 quien estudió la extracción selectiva de óxidos de hierro amorfos a partir de una mezcla de óxidos de hierro amorfo y cristalino (goethita y magnetita). Utilizó una sustancia modelo que contenía una mezcla de arenas de cuarzo, óxido de hierro amorfo, goethita y hematita, los cuales son los óxidos de hierro de ocurrencia más común en los suelos. Se utilizó EDTA como extractante y los resultados se compararon con las cantidades de hierro extraído por oxalato de amonio. Para controlar el pH se utilizó acetato de amonio y NaOH. Fue posible mediante EDTA realizar una extracción

selectiva de óxidos de hierro amorfos. La selectividad debe ser debida a la inactividad extrema de la goethita y hematita para disolver en soluciones de EDTA, que resultan en velocidades de disolución con órdenes de magnitud más pequeños que las velocidades de disolución de los óxidos de hierro amorfos. Por el contrario, con el oxalato de amonio se encontró que disolvió todos los compuestos de hierro, es decir, no es selectivo. Sin embargo, que el oxalato de amonio no sea selectivo puede ser beneficioso en algunos procesos en donde se requiera disolver todas las especies de hierro presentes.

Chang y colaboradores en 1983 (28), evaluaron la disolución de hematita en presencia de agentes quelantes como el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), ácido hidroxietilendiaminotriacético (HEDTA), ácido ciclo-hexiloenedinitrilotetraacético (CDTA), ácido dietilentriaminopentaacético (DTPA), etilenglicol-bis (2-aminoetil) tetraacético (EGTA), etileno-diamina-N, N'-diacético (EDDA) y ácido ni-trilotriacético (NTA), en función de diferentes parámetros. Experimentos preliminares demostraron que la liberación de hierro de las partículas de hematita fue despreciable en ausencia de agentes quelantes. La adición de una especie orgánica complejante mejora mucho la disolución de hematita, la cual depende fuertemente del pH, temperatura y la naturaleza de los agentes quelantes. Se observó que a temperatura ambiente, la velocidad de disolución es baja; en cambio, a elevadas temperaturas la velocidad de disolución se acelera. La cantidad de hematita disuelta es mucho mayor a bajos valores de pH. A bajas temperaturas ($< 65\text{ }^{\circ}\text{C}$) un máximo en la cantidad de hierro es observado en el sistema de pH básico, mientras que a elevadas temperaturas ($> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) el proceso es más eficiente a bajos valores de pH. La disolución completa fue notada en medio ácido, se observó la formación de una nueva fase que consistía de un material magnético negro, indicando que la reducción parcial tomó lugar; en el sistema de pH básico la disolución de hematita fue incompleta y no se detectó el sólido magnético. Los agentes quelantes más eficientes fueron EDTA, HEDTA, DTPA y en menor grado CDTA, siguiendo la misma tendencia, la lixiviación de hierro por los demás agentes quelantes fue menos eficiente y fue poco afectada por el cambio en el pH. El mecanismo involucrado será afectado por la consumación y la carga de la superficie de las partículas, por el estado de los solutos complejados y por la fuerza de los enlaces formados entre los iones del metal

y los adsorbatos. Al considerar las velocidades de lixiviación de hierro a partir de hematita mediante las especies complejantes debe reconocerse que el proceso de adsorción es mucho más rápido que el proceso de disolución. De hecho, la adsorción es completada en pocos minutos, mientras la disolución continúa por horas o semanas.

Lee y colaboradores en 2007 (29), realizaron un estudio de lixiviación con el uso de oxalato para disolver óxidos de hierro, evaluaron arcillas industriales (caolín) y se compararon con óxidos de hierro puros (hematita y materiales de óxidos de hierro que contenían hidróxidos e hidroxioóxidos de hierro). Además, evaluaron que reactivo (NaOH, KOH o NH₄OH) es el más efectivo para el control de pH. Todos sus experimentos se condujeron a 100 °C. Se ha encontrado que otros óxidos de hierro, distintos a la hematita, disuelven más rápido que esta, confirmando previos estudios realizados por otros investigadores. La disolución de la hematita mostró que es afectada ya sea, por el mecanismo de pasivación, debido a la formación de oxalato ferroso en la superficie del óxido o bien, puede ser gobernada por la precipitación en el seno de la solución, donde la disolución fue limitada a menos del 50% a 100°C. El efecto crítico del pH de la solución fue confirmado con la disolución óptima que tomo lugar a pH 2.5-3.0. El hierro de los materiales que contenían óxidos de hierro fue disuelto al 90 %. Del mismo modo, fue disuelto alrededor del 90% de hierro del mineral arcilloso (caolín) el cual contenía principalmente hidroxioóxidos de hierro y aluminosilicatos de hierro. La elevada concentración de ácido tuvo un efecto adverso, en este caso, en la velocidad de disolución. Cuando se requirió controlar el pH, el NH₄OH ofreció mejores resultados, se obtuvieron especies de oxalato más solubles (amoniacado complejado o libre) que con el NaOH y el KOH que formaron especies estables y menos solubles, las cuales disminuyen los niveles de las especies de oxalato solubles en la solución, presentando menos efectividad en la disolución de los óxidos de hierro.

Yuting y colaboradores en 1985 (30), estudiaron la adsorción de iones oxalato y cítrico en partículas de hematita esférica coloidal y su efecto de la liberación de hierro como función de la concentración de soluto, pH y temperatura. El hierro liberado fue fuertemente dependiente de la naturaleza de la superficie compleja y su densidad de adsorción. Una comparación de los resultados presentados en este trabajo muestran que

la interacción de hematita con el dicarboxílico ácido oxálico y el tricarboxílico ácido cítrico son cuantitativamente similares pero difieren considerablemente en términos cuantitativos. La disolución de la hematita en presencia de ácido oxálico o ácido cítrico es sensible al pH y la temperatura; la solubilidad incrementó cuando el pH fue menor de 6 y cuando la temperatura incrementó. Como una regla general, un incremento en la liberación de hierro es asociado con una mejora en la adsorción de oxálico o cítrico en las partículas de hematita. Por lo tanto, para cualquier mecanismo de la disolución de hematita con estos ácidos debe tomarse en consideración el papel que juega la adsorción en este proceso. Es importante reconocer que la adsorción del ácido es rápida, mientras que la disolución de la hematita es lenta, lo que significa que en la disolución de hematita el equilibrio de adsorción es establecido durante la liberación del hierro. La acidificación también afecta la velocidad de liberación del hierro, por tanto, es necesario considerar la influencia de protones en la disolución de hematita. Los iones hidrógeno pueden ejercer este efecto ya sea a través del cambio en la densidad de adsorción del adsorbato o a través del ataque directo en la superficie del adsorbato. Es claro que la diferencia en la capacidad de los dos ácidos para disolver hematita está directamente relacionada al número de aniones adsorbidos por unidad de área superficial. No se observó la reducción de iones Fe(III) con el ácido cítrico, la explicación de la liberación del hierro para este caso fue relacionada solo con la formación de complejos. Se ha demostrado que la adsorción y la superficie de complejación con las especies del soluto juegan un papel dominante. La etapa determinante de la velocidad en la liberación de hierro es el rompimiento de los enlaces entre los iones constituyentes de la red cristalina. Sólo los iones de hierro complejados podrán ser removidos; en consecuencia, la velocidad de este proceso debe ser dependiente de la densidad de adsorción del agente complejante. El efecto de los protones es restringido en el control de la adsorción de los iones de oxalato o citrato y solamente de manera indirecta los iones H^+ pueden influenciar la disolución de hematita. Con respecto al ácido oxálico, un mecanismo verosímil podría involucrar un rápido establecimiento del equilibrio de adsorción del ión oxalato, formando una superficie compleja que es posteriormente liberada lentamente. Este proceso requiere una elevada energía de activación, como se indica por el efecto de la temperatura. El pH influye indirectamente en el proceso a través del control de la

densidad de adsorción. En una solución muy ácida la velocidad de disolución disminuye drásticamente, debido a la protonación de los iones oxalato en la solución, los cuales, también causan una disminución en la adsorción específica de las especies soluto, como se estableció experimentalmente.

Pérez y colaboradores en 2009 (8), realizaron un estudio sobre el beneficio de una arcilla caolinítica de la región de Barichara (Santander, Colombia) para la fabricación de refractarios. El proceso de beneficio de la arcilla constó de los procesos de tamizado-sedimentación-lixiviación. El proceso de lixiviación ácida, se realizó en un agitador orbital a 200 rpm, utilizando como reactor experimental a un matraz de 250 mL. Se utilizó una concentración de 0.4 M de ácido oxálico, como medio lixivante, al 10 % de sólidos (10 g de arcilla y 100 mL de solución). En el proceso de lixiviación se evaluaron tres variables; temperatura (25, 60, y 90 °C), pH (1, 3 y 4) y tiempo de lixiviación (5, 10, 30, 60, 120, 180 y 240 minutos). Los autores demostraron que mediante las etapas de tamizado y sedimentación se redujo la relación de Si/Al en un 12%, así como el porcentaje de Fe₂O₃ de 7.47 a 4.65%. El proceso de separación del cuarzo libre por los procesos de tamizado y sedimentación fue deficiente debido a que el tamaño de partícula del cuarzo es muy fino, muy similar al de la arcilla. Para esta investigación, la mayor disolución de hierro (98%) de la arcilla, se obtuvo a 90°C con un pH de 3 y un tiempo de 3 horas.

También se han realizado investigaciones referentes a lixiviación de hierro en caolines estudiando el efecto de diversos ácidos. Ambikandevi y colaboradores en 1999 (31) estudiaron el efecto de ácidos orgánicos en la remoción de hierro férrico contenido en una arcilla caolinitica de Kalliyur, Thiruvananthapuram, del sur de India. Los ácidos estudiados fueron el acético, fórmico, cítrico, succínico, tartárico y oxálico; resultando una mejora en la brillantez de la arcilla. Las pruebas de lixiviación se realizaron en matraces, los cuales se mantuvieron en agitación en una manta de calentamiento. Se utilizaron las siguientes condiciones: un 20% en peso de la arcilla, 100°C, 90 minutos de tratamiento, con soluciones al 0.15 M de los distintos ácidos. El oxálico presentó el mejor resultado, sin embargo, no se obtuvieron porcentajes de extracción de hierro y

brillantez tan significativos puesto que el porcentaje de hierro aún presente, afecta a la arcilla. Se mejoró la brillantez del caolín de un 66.3 a 83.5 %. La remoción de hierro fue de 80% con las siguientes condiciones: 100 °C, 0.15 M de ácido oxálico, en un periodo de 90 minutos.

Otra variante de la lixiviación de óxidos de hierro es mediante un proceso biotecnológico mejor conocida como biolixiviación. Mandal y colaboradores en 2004 (32), evaluaron las ecuaciones de velocidad de disolución del hierro de una arcilla China (caolín) utilizando ácido oxálico o un filtrado de cultivo (*Aspergillus niger*) estudiando las variables, temperatura, pH, concentración de sólidos y concentración de ácido oxálico. La concentración de ácido oxálico varió de 10 a 300 mM, la velocidad de disolución del hierro fue baja a una concentración de oxálico de 40 mM, pero incrementó por arriba de esta concentración. Se observó, que el filtrado de cultivo extrajo menos hierro que con el ácido oxálico a la misma concentración, además que el filtrado de cultivo requiere de condiciones muy estrictas para producir los hongos. Los resultados sugieren que la cepa *Aspergillus niger* contiene otros materiales que inhiben fuertemente el proceso de disolución de hierro, estos pueden ser componentes intermedios o productos de los hongos. La temperatura se varió de 40-80 °C, después de la primera hora, la disolución de hierro ocurrió a una velocidad constante, la cual incrementó con la temperatura. Se calcularon las energías de activación las cuales fueron de 8.1 y 17.2 kcal grados mol⁻¹ para el ácido oxálico y el filtrado de cultivo, respectivamente. El pH se varió de 0.75 a 4.0, observando que por arriba de 2.0, la cantidad de hierro disuelto disminuye rápidamente, esto es debido probablemente a la precipitación de hierro por arriba de este pH. Se varió la densidad de pulpa de 5% - 50% (p/v), se observó que la velocidad de disolución incrementó con la densidad de la pulpa, alcanzando un máximo a 15%, posteriormente declinó lentamente la disolución. La lixiviación de hierro fue ligeramente mejor cuando la suspensión de la arcilla fue agitada en un agitador recíproco en lugar de un agitador orbital, 26% y 27.5 % de hierro fue lixiviado en un agitador orbital y recíproco, respectivamente. La variación de la velocidad de agitación (en el rango de 60-250 rpm) no tiene mucho efecto en la lixiviación de hierro. Menos del 40% del hierro total ha sido removido, el color rojizo de

la arcilla fue removido completamente después del tratamiento con 0.1 M de ácido oxálico, pH 1.5 durante 6 h a 80 °C y bajo rotación cíclica de 60 rpm.

Cameselle y colaboradores en 1995 (7), también estudiaron la eficiencia de un proceso de blanqueo biológico (biolixiviación) de un caolín contaminado con óxidos de hierro. El método de lixiviación consistió de dos etapas: la fermentación de un medio químico definido mediante *Aspergillus niger* que condujo a un licor residual que contenía principalmente sacarosa (150 g L^{-1}), el cual en una segunda etapa se empleó como agente lixivante de hierro en el caolín. Para ajustar el pH se utilizó 1 N de NaOH ó una mezcla de HCl concentrado y ácido cítrico (como polvo puro). El incremento de la temperatura en el rango de 30 a 60 °C, produjo una notable mejora en el proceso de lixiviación. El pH presentó una gran influencia, ya que se incrementó más del 50 % del hierro disuelto a pH=0.5 que a pH=2. La agitación y la concentración del ácido cítrico tuvieron un ligero efecto. Tal como se esperaba, los experimentos realizados a 45 °C mostraron valores intermedios de la disolución de hierro. En algunos experimentos se extendió el tiempo de tratamiento a más de 5 h con el fin de determinar la máxima disolución de hierro, el mayor valor de hierro disuelto fue de 780 ppm a 11 horas. Como consecuencia de la disolución de hierro, el índice de blancura del caolín mejoró; los experimentos realizados a 60 °C mostraron los mejores resultados de 37-47 % de hierro disuelto y el 65.6% en su índice de blancura, el cual representa un incremento de 10 puntos con respecto al caolín de partida (56.5%). Sin embargo, estos resultados no resultan significativos en la extracción de hierro de las arcillas caoliníticas, puesto que el hierro sigue estando presente en gran medida y el porcentaje de blancura aún no es el óptimo para las principales aplicaciones industriales.

En otros trabajos se ha utilizado el tiosulfato de sodio tanto como agente complejante, como agente reductor. Li y colaboradores en 2011 (33) estudiaron la lixiviación de un mineral de laterita limonítica mediante soluciones de tiosulfato de sodio, encontrando que el tiosulfato de sodio en solución alcalina es un remplazo adecuado para el cianuro como agente complejante para la extracción de metales preciosos como el oro y la plata

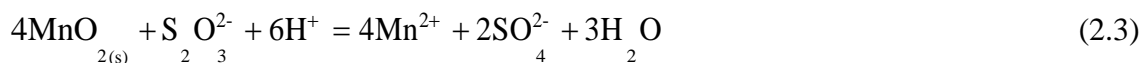
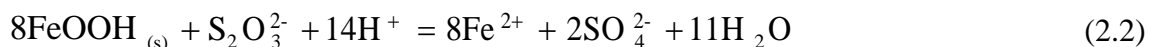
y también es un buen agente reductor para la lixiviación de manganeso en soluciones ácidas, en donde se encuentra también presente el hierro.

Además, en su estudio determinaron que el tiosulfato es inestable en soluciones ácidas y rápidamente se descompone en reactivos intermedios de azufre y dióxido de azufre (ecuación 2.1), los cuales juegan un rol de reactivos reductores de goethita α -FeO(OH) y pirolusita MnO₂.



El proceso de lixiviación para este estudio puede resumirse como sigue: a) la goethita y la pirolusita son disueltas reductivamente por el tiosulfato $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ en presencia de H^+ (ecuaciones 2.2 y 2.3), b) El Fe^{2+} generado de la reducción de goethita mejora la disolución reductiva de la pirolusita y c) El Ni y Co asociados con goethita y pirolusita son subsecuentemente extraídos acompañados con la disolución de la goethita y la pirolusita durante la lixiviación.

A partir de las ecuaciones 2.2 y 2.3, tanto el tiosulfato como los iones hidrógeno son cruciales para la disolución de goethita y pirolusita, lo cual puede ser soportado por el hecho de que sólo una pequeña cantidad de metales es extraída únicamente mediante el uso de ácido sulfúrico o tiosulfato de sodio y la extracción de metales incrementa drásticamente cuando se lixivian con tiosulfato de sodio conjuntamente con ácido sulfúrico.



La goethita y la pirolusita son disociadas debido a que ellas son reducidas por el azufre y el dióxido de azufre, el cual resulta de la descomposición del tiosulfato en soluciones ácidas.

Por otra parte, Senanayake y colaboradores en 2011 (34) estudiaron la lixiviación reductiva de laterita y óxidos metálicos y encontraron que los agentes inorgánicos como son SO_2 , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, Fe(II) and Cr(III), directamente reducen óxidos de alta valencia

de hierro, níquel, cobalto y manganeso para facilitar la lixiviación de los minerales en medio ácido.

Además, en su estudio determinaron que la capacidad reductiva del ditionito ($S_2O_4^{2-}$) y el tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$) es disminuida en soluciones fuertemente ácidas, tal como lo revela la disminución de su K_{pa} de 4.68 h^{-1} a 2.41 h^{-1} en presencia de 2 mol dm^{-3} de HCl a $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Esto es un resultado de la hidrólisis y las reacciones de dismutación:



El azufre elemental producido de esta manera recubre las partículas disueltas e inhibe la disolución de hierro (35).

De acuerdo a las investigaciones anteriores, se entiende que para poder llevar a cabo la lixiviación de hierro se requiere utilizar un agente complejante y un agente reductor de hierro. Veglio y colaboradores en 1996 (10) desarrollaron el proceso de blanqueo para caolín de interés industrial por medio de los ácidos oxálico, ascórbico y sulfúrico; en su trabajo mencionan que la reducción de hierro férrico a ferroso produce un gran incremento en la velocidad de disolución, debido a la gran habilidad para enlazarse Fe(II)-O comparado con el enlace Fe(III)-O. Esto es atribuido al hecho de que la relación radio-carga es más pequeña cuando la superficie de la especie metálica está en su valencia menor, lo cual origina un debilitamiento del enlace metal-oxígeno de la red. Por otra parte, los ligantes carboxílicos, como el ácido cítrico y el ácido oxálico son efectivos para la remoción de hierro. Estos reaccionan con la superficie ión férrico para formar complejos. Una vez que la superficie complejada ha sido formada el mecanismo de disolución varía dependiendo del tipo de mineral de hierro que se trate. En el caso de la magnetita en donde ambos iones férrico y ferroso están presentes en la superficie, el mecanismo incluye la disolución reductiva del ion Fe(III) y ha sido observado un proceso autocatalítico atribuible a la formación de oxalato ferroso. Además, se ha

observado que factores tales como la temperatura, el pH, las concentraciones de los reactivos, tiempo de tratamiento, etc., podrían afectar significativamente en la disolución de hierro.

Algunos autores han desarrollado su proceso de disolución de hierro apoyándose de un diseño factorial de experimentos que les ha ayudado a examinar los factores para determinar cuáles son significativos y así explicar la variación del proceso. Además, examinar los factores, ayuda a entender cómo estos interactúan e influyen en el proceso y permiten encontrar los que producen un proceso óptimo. Por ejemplo, Veglio y colaboradores en 1994 (37), estudiaron la remoción de hierro a partir de caolín de interés industrial mediante lixiviación ácida a presión, utilizando sacarosa como agente reductor. Diversos factores se tomaron en consideración en las corridas, de acuerdo a una técnica de diseño de experimentos, como sigue: concentración de ácido (H_2SO_4) (0.1 y 0.5 M), concentración de sacarosa ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) (0 y 4.0 g L^{-1}), temperatura (100 y 120 °C) y tiempo de tratamiento (20 y 60 min.). Los experimentos se realizaron utilizando mineral industrial a una concentración del 30% m/v (peso/volumen) en una autoclave. Se obtuvo una mejora significativa debido al efecto de la sacarosa. Adicionalmente, realizaron pruebas de lixiviación secuencial con la finalidad de examinar la posibilidad de reciclar la solución lixivante para el tratamiento del mineral no tratado. Ellos concluyeron, que el efecto de la concentración del ácido (A), temperatura (B), tiempo de tratamiento (C) y concentración de sacarosa (D) son significativos para la disolución de hierro. Así como las interacciones entre C, AD, BC, CD, BD y BCD. Se obtuvo una mejora significativa en la extracción de hierro mediante el proceso de lixiviación bajo condiciones de presión, los principales efectos e interacciones significativas se vincularon al comportamiento del proceso de disolución de los óxidos de hierro en presencia del agente reductor. Además, se obtuvo el mismo efecto significativo de la sacarosa para las pruebas secuenciales de lixiviación; estos resultados indican la posibilidad de reciclar la solución lixivante para nuevos tratamientos. Por otra parte, una desventaja de este proceso es el reactor autoclave el cual es un equipo costoso que puede afectar en el costo-beneficio del proceso.

Existen algunos trabajos respecto a la disolución de las diversas especies de hierro en donde han desarrollado el mecanismo de disolución, estudios cinéticos y ajustado su proceso a los distintos modelos. Tal es el caso de Sidhu y colaboradores en 1981 (37) quienes estudiaron la disolución de magnetita, maghemita, hematita, goethita lepidocrocita y akaganeita, todas estas sintéticas, en ácidos hidrocórico (HCl) y perclórico (HClO₄). La disolución fue más rápida en HCl que en HClO₄. En presencia de H⁺, el ión Cl⁻ incrementa la velocidad de disolución; por el contrario, el ión ClO₄⁻ no tiene efecto, lo que sugiere que la formación de la superficie del complejo Fe-Cl asiste la disolución. Las velocidades de disolución fueron en el orden lepidocrocita > magnetita > akaganeita > maghemita > hematita > goethita. El efecto de la temperatura en la velocidad de disolución inicial fue descrito por la ecuación de Arrhenius. Las energías de activación para estos minerales son: 20.0, 19.0, 16.0, 20.3, 20.9, 22.5 kcal mol⁻¹, respectivamente. Los autores determinaron que el orden de las velocidades de disolución es el resultado de las diferencias en la composición química y la estructura cristalina de estos minerales. La completa disolución de todos los óxidos se llevó a cabo en HCl (0.5 N) a 60 °C. Los datos de disolución se ajustaron a la ley de raíz cúbica. Esta ley se aplica a una situación en la que la interfaz de reacción se mueve hacia el interior a una velocidad constante e implica la disolución isotrópica, es decir, que la forma de la partícula se mantiene (12) . Se determinó que esta relación describe los datos bastante bien para estos compuestos de hierro y que la velocidad de disolución es proporcional al área superficial. Sin embargo, las curvas cinéticas para la disolución de hematita a 60°C fueron ligeramente sigmodales sugiriendo una disolución relativamente lenta de algunos componentes menos solubles (-5 %), seguido por una disolución más rápida del resto. Este efecto y el carácter sigmoidal no son evidentes en la ley de raíz cúbica. Por otro lado, aunque la disolución completa de goethita siguió la ley raíz cúbica, se observó en el microscopio electrónico que para la lepidocrocita la disolución no fue uniforme en toda la superficie. Por otra parte, los autores aclaran que los óxidos de hierro utilizados en este estudio son sintéticos y no pueden parecerse mucho a los de origen natural.

Chiarizia y colaboradores en 1991 (35), estudiaron la disolución de goethita sintética (α -FeOOH) en soluciones de HCl, HNO₃, H₂SO₄, ácidos oxálico, manólico, succínico,

maleico, glicólico, α -hidroxi-isobutírico, cítrico, tartárico, ascórbico y tetrahidrofurano tetracarboxílico, solos o en presencia de reactivos reductores como el clorhidrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$), cloruro de estaño (SnCl_2), hidroquinona ($(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$), zinc metálico, sulfito de sodio (Na_2SO_3), ditionito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) y sufoxilato de formaldehído ($\text{HOCH}_2\text{SO}_2\text{Na}$). En cuanto a leyes de velocidad, un particular caso del modelo de núcleo decreciente, que es frecuentemente mencionado en la práctica, es cuando un producto sólido, el cual cubre las partículas disueltas, es formado como un resultado de la reacción de disolución. Esto sucede, por ejemplo, cuando el elemento azufre es formado en la reacción de disolución, esto es importante para esta investigación puesto que se utilizaron agentes reductores base azufre para la disolución de goethita. El azufre puede adherirse a la superficie del mineral formando una capa de difusión fuertemente unido y reduce la velocidad del proceso de disolución. Sin embargo, interpretaron sus datos de una manera más sencilla por la ecuación de velocidad de primer orden, mediante la siguiente expresión:

$$\frac{dc}{dt} = k(C_{\text{diss}} - C)$$

(2.8)

Donde C , es la concentración de metal disuelto al tiempo t ; C_{diss} , es la concentración cuando los óxidos han sido completamente disueltos, siguiendo la integración, se obtiene:

$$\ln(C_{\text{diss}} - C) - \ln C_{\text{diss}} = -kt$$

(2.9)

Al expresar la concentración del metal como la fracción disuelta $\alpha = C/C_{\text{diss}}$, se obtiene,

$$\ln(1 - \alpha) = -kt$$

(2.10)

La ecuación (2.10) predice el gráfico del semilogaritmo de la fracción del material no disuelto, $(1 - \alpha)$ versus tiempo debe dar una línea recta de pendiente k (s^{-1}), y que la constante cinética es relacionada al 50% del tiempo de disolución, $t_{1/2}$, mediante la expresión de velocidad de primer orden:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

(2.11)

La ecuación 2.11 es una herramienta muy simple para manejar los datos de velocidad de disolución, pero no establece si la superficie de reacción o el proceso de difusión a

través de una capa de producto es el proceso que determina la velocidad. Obtuvieron gráficos de los datos de α versus t , en la mayoría de los casos se observaron curvas en forma de S. Estas curvas son caracterizadas por un periodo inicial con una velocidad de disolución lenta, un periodo con una velocidad de disolución máxima y el periodo final donde la velocidad de disolución es de nuevo lenta. No obtuvieron un buen ajuste en la mayoría de sus gráficos por lo que utilizaron el modelo de núcleo decreciente para tener un mejor ajuste de sus datos y así determinar la etapa controlante de la velocidad mediante el cálculo de la energía de activación. Suponieron que la etapa determinante de la velocidad es la reacción química, aunque el cálculo de la energía de activación fue ligeramente inferior al que se espera para este mecanismo (24 kJ mol^{-1}). Por otra parte, se notó un efecto acelerado por algunos agentes reductores en la velocidad de disolución de goethita sintética ($\alpha\text{-FeOOH}$). Los agentes reductores más efectivos fueron el ácido ascórbico, el ditionito de sodio, y el sulfoxilato de formaldehído (SFS). El efecto acelerado fue relativamente más pequeño en el ácido sulfúrico y ácido oxálico. Con el uso del ácido oxálico con un agente reductor, la concentración de los agentes reductores debe ser muy baja para prevenir la precipitación de FeC_2O_4 . El riesgo de que FeC_2O_4 precipite junto con la capacidad del ácido oxálico para disolver los óxidos de hierro rápidamente sin agentes reductores (a menos que sea a elevada temperatura) hace que el ácido oxálico tenga un efecto limitado. En el caso del ácido difosfónico mostró por sí mismo una baja velocidad de disolución de $\alpha\text{-FeOOH}$, a pesar de su alta acidez y poder complejante del Fe(III). El efecto acelerador provocado por los agentes reductores, se mostró mejor en el SFS. El ácido ascórbico solo es efectivo a elevada temperatura y el $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ rápidamente se descompone en medio ácido generando azufre coloidal el cual puede retardar el proceso de disolución a bajas temperaturas.

Otro trabajo sobre la cinética de lixiviación de óxidos de hierro es el de Lee y colaboradores realizado en 2006 (38), con el uso de ácido oxálico, utilizaron dos tipos de óxidos de hierro, muestras de hematita con un grado de pureza de 98.2% que contenía como principales contaminantes sílice y óxidos de aluminio y muestras de magnetita con 99.3 % de pureza. Realizaron algunos experimentos combinando la hematita y la magnetita y los estudios cinéticos mostraron mejoras cuando esta mezcla fue utilizada.

La disolución de hematita a pH 2.5-3.0 siguió un modelo de núcleo decreciente y un control por difusión a través de una capa de producto, mostrando linealidad para el sistema hematita pura. Este modelo también se ajustó al sistema en el que se utilizó la mezcla de hematita y magnetita. La velocidad de disolución fue significativamente mejorada con la magnetita, cuando se agregó al sistema de lixiviación. Velocidades de reacción razonables pudieron ser solo alcanzadas a temperaturas elevadas (80-100 °C). La hematita gruesa (en el rango de tamaño de partícula de 0.5-1.45 mm) podría solo ser disuelta a una velocidad aceptable sólo cuando se agrega la magnetita. A pesar de que los autores obtuvieron para el control por difusión líneas rectas con coeficientes de regresión mayores a 0.9, su energía de activación es superior a la esperada para este mecanismo, perteneciendo más bien a un control por reacción química (140 kJ mol⁻¹).

Olanipekun y colaboradores en 1999 (39) investigaron la cinética de lixiviación del mineral ilmenita en polvo (FeTiO₃), mediante ácido hidrocórico. Se estudiaron los efectos: velocidad de agitación en el rango de 100 a 500 min⁻¹, el tamaño de partícula en el rango de 20 a 74 mm, concentración de ácido en el rango de 7.2 a 9.6 M y la temperatura en el rango de 70 a 90 °C. Tanto la temperatura como la concentración del ácido tienen efecto significativo en la velocidad de disolución del titanio y el hierro del mineral ilmenita. En todos los experimentos no se obtuvo más del 80% de titanio y 85% de hierro disuelto. Aparentemente, esto es debido a que las condiciones de reacción utilizadas no son muy vigorosas. La cantidad real de elementos lixiviados depende de la mineralogía y de las variables de reacción de la ilmenita. Los resultados de difracción de rayos X confirmaron que durante la lixiviación una capa de producto que consiste principalmente de TiO₂, Ti₂O₃, SiO₂ y FeTiO₃ no lixiviado, se formó alrededor del núcleo decreciente del material sin reaccionar. Los resultados indicaron que el modelo de núcleo decreciente para partículas esféricas es aplicable y que la reacción se controla por difusión de titanio (IV) y de hierro (II) a través de la capa de producto poroso. La examinación de los gráficos de las ecuaciones cinéticas en función del tiempo mostró que sólo la ecuación para el proceso de difusión controlado a través de la capa de producto poroso se ajustó, dando líneas rectas y una buena correlación, lo que significa que la reacción de disolución no es controlada por la reacción química que tiene lugar en

la superficie del mineral. Sin embargo, este último dato es contradictorio puesto que sus energías de activación calculadas fueron 67.1 kJ mol^{-1} para el titanio y 62.4 kJ mol^{-1} para el hierro y no corresponden a las esperadas para un control por difusión sino más bien a un control por reacción química.

De acuerdo a la revisión bibliográfica citada anteriormente, se ha corroborado que es indispensable usar un agente complejante y un agente reductor que lleve a cabo efectivamente la reducción y disolución de hierro. Por tal razón en el presente trabajo se propone utilizar como agente reductor al tiosulfato de sodio y como agente complejante al ácido cítrico. Hasta el momento no existen estudios en donde se reporte la combinación de dichos reactivos para el blanqueo de arcillas caoliníticas. El tiosulfato de sodio conjuntamente con el ácido cítrico podrían tener un efecto similar al del estudio de Li y colaboradores [25] cuando utilizaron al tiosulfato de sodio conjuntamente con el ácido sulfúrico para obtener mejores disoluciones de goethita. Además, estos reactivos no tienen alto grado de toxicidad ya que regularmente son utilizados en la industria farmacéutica, ni dañan tan drásticamente el medio ambiente y tienen un menor costo en comparación con los reactivos antes citados. Por otra parte, es de gran importancia determinar de forma adecuada el mecanismo de reacción así como el tipo de control de la reacción, siendo congruentes y considerando las teorías y antecedentes antes descritos.

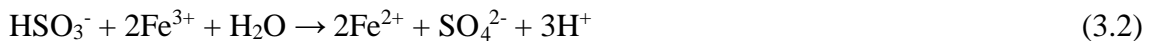
CAPÍTULO III. HIPÓTESIS, OBJETIVOS Y DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este Capítulo se plantean, la hipótesis, los objetivos general y específicos, además se describe la metodología experimental en donde se detallan tanto las propiedades y características del mineral, como las de los reactivos utilizados, la identificación de los dispositivos necesarios para desarrollar cada etapa y las técnicas de caracterización usadas para el estudio del blanqueo de arcillas caoliníticas por medio de lixiviación.

III.1. Hipótesis, objetivos generales y específicos

Tomando en cuenta los antecedentes y las consideraciones teóricas, se entiende que la remoción de impurezas de hierro puede ocurrir ya sea mediante protonación, complejación y reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} . En el mecanismo de disolución (lixiviación) de los óxidos de hierro, la reducción de hierro férrico a ferroso produce un gran incremento en la velocidad de disolución, debido a la gran habilidad para enlazarse como Fe(II)-O comparado con el enlace Fe(III)-O. Esto es atribuido al hecho de que la relación radio-carga es más pequeña cuando la superficie de la especie metálica está trabajando con su valencia menor, lo cual origina un debilitamiento del enlace metal-oxígeno de la red.

Por otra parte, se sabe que el tiosulfato se dismuta en soluciones ácidas formando el SO_2 ó HSO_3^- , que actúa como reductor de hierro de acuerdo con las siguientes reacciones:



Por tal razón, en este trabajo se plantea utilizar como agente reductor al ion bisulfito.

Adicionalmente, se compleja el hierro para aumentar su solubilidad en la solución lixivante. Se propone el uso del ion citrato por su elevada solubilidad en soluciones ácidas (véase Figura III.1) y su habilidad de complejar tanto iones ferroso, como férrico.

A continuación, se muestran las reacciones químicas de complejación que pudieran existir en el seno de la solución durante la lixiviación de hierro y ácido cítrico, en un rango de pH de 0 a 14, donde $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^{3-} = \text{cit}^{3-}$ (41).

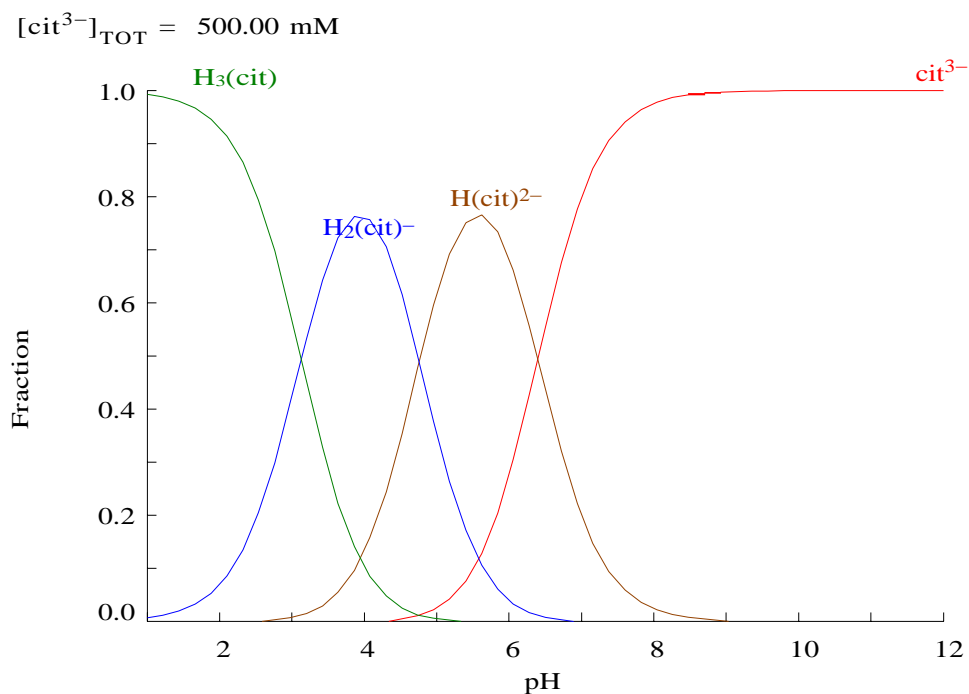
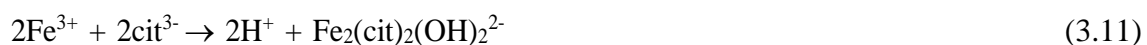
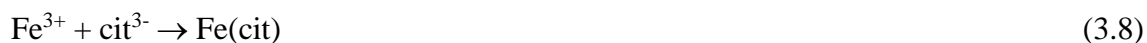
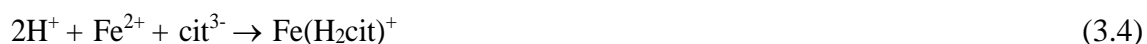
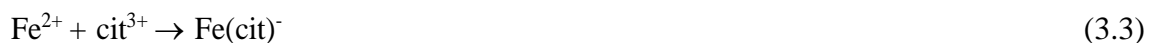


Figura III.1. Diagrama de distribución de especies del anión cit^{3-} , elaborado en el software libre Medusa® (41).

De acuerdo a las consideraciones anteriores, en este trabajo se plantea el siguiente **objetivo general**:

Obtener caolín con una blancura de interés industrial a partir de arcillas caoliníticas, mediante lixiviación reductiva utilizando como agente reductor al ion bisulfito y como agente complejante al ion citrato, a fin de disminuir la cantidad de hierro contenido en el mineral. Para conseguir el objetivo general es necesario alcanzar los siguientes **objetivos específicos**:

1. Realizar el muestreo y la homogeneización de las muestras recolectadas, mediante los métodos de muestreo selectivo y homogeneización por cono y cuarteo, a fin de obtener una muestra que sea representativa de un gran tonelaje.
2. Realizar los procesos de conminución y tamizado mediante el uso de material y equipo de laboratorio apropiados para cada proceso, a fin de liberar las impurezas del caolín, entre ellas el hierro.
3. Caracterizar el caolín de partida y los productos del proceso mediante análisis químico por espectrofotometría de absorción atómica, espectroscopia por dispersión de energía de rayos X (EDS), difracción de rayos X y espectrofotometría de reflectancia para conocer las características físicas y químicas del mineral.
4. Estudiar los efectos: concentración de ácido cítrico y tiosulfato de sodio, temperatura y pH, mediante la realización de diversas pruebas preliminares y el desarrollo de un diseño factorial, con la finalidad de determinar qué factores son más significativos y los parámetros óptimos que permitan blanquear el caolín mediante este proceso.
5. Estudiar el comportamiento de la disolución del hierro (mecanismo) y su cinética mediante la realización de diversas pruebas de lixiviación de distintas especies de

hierro, muestreando a distintos períodos de reacción con la finalidad de ajustar los resultados a un modelo cinético.

6. Estudiar las características físicas y químicas del caolín lixiviado mediante, análisis químico, difracción de rayos X y espectrofotometría de reflectancia, con la finalidad de verificar su pureza.

III.2. Metodología experimental

Para alcanzar los objetivos planteados a continuación se describe la metodología experimental general utilizada en el estudio del blanqueo de arcillas caoliníticas por medio de lixiviación, en la Figura III.2 se muestra un diagrama general de la misma.



Figura III.2. Metodología experimental general del estudio del blanqueo de arcillas caoliníticas por medio de lixiviación.

En la figura anterior se puede observar que de manera general la metodología experimental se agrupó en las siguientes 5 etapas:

a) Muestreo y Obtención de los minerales

Para la obtención de las arcillas caoliníticas se realizaron visitas de campo a la mina La Guadalupe, ubicada en el ejido el Carbonero del municipio de Huayacocotla, en el estado de Veracruz (México) (localizada en las coordenadas GPS: longitud: -98.477126 y latitud: 20.412133 (SGM, 2014)); en donde se tomó el mineral in situ. La toma de las muestras se realizó conjuntamente con la empresa Molinos y Moliendas de Pachuca, utilizando el método de muestreo selectivo, tomando el mineral que se encontraba en el frente de la mina en trozos de grandes tamaños. Una vez extraída la muestra se aplicó el método de “cono y cuarteo”.

Además de las arcillas caoliníticas, se utilizaron diversos minerales de hierro con la finalidad de realizar un estudio comparativo de su disolución, éstos fueron obtenidos en pequeñas cantidades en las empresas Stone Plus México y Excalibur Mineral Company.

b) Reducción de tamaño y análisis granulométrico de los mineral

En esta etapa del proceso, las muestras fueron reducidas de tamaño mediante una trituradora de quijadas y una quebradora de rodillos, posteriormente se realizó un análisis de cribas en seco, con ayuda de los tamices de tamaños 400, 325, 250, 100, 80, 25 y 14 mallas (37, 44, 63, 150, 180, 710 y 1410 μm). En esta etapa se definió la fracción de tamaño más adecuada para el proceso de lixiviación, la cual fue de -100 +250 mallas (-150 + 63 μm).

c) Caracterización de los minerales de partida

Las muestras con la fracción de tamaño de -100 +250 mallas tanto de la arcilla caolinítica como de los diversos minerales de hierro estudiados se caracterizaron química y mineralógicamente empleando las técnicas de difracción de rayos X (DRX) para conocer las especies presentes en los minerales, espectroscopia por dispersión de energía de rayos X (EDS) que proporcionó un análisis cualitativo y semicuantitativo, espectrofotometría de reflectancia para conocer el índice de blancura de las muestras de

caolín y por último se realizó el análisis químico por espectrofotometría de absorción atómica de flama (A.A.) para determinar el porcentaje de hierro contenido en los minerales.

d) Estudio del proceso de lixiviación

Todos los experimentos de lixiviación se llevaron a cabo en un reactor de vidrio de capacidad de 1 L. Para la agitación y control de la temperatura se utilizó una parrilla de calentamiento y agitación con una barra magnética. Todos los experimentos se efectuaron con 50 g de la arcilla caolinítica por litro de solución de tiosulfato de sodio y ácido cítrico. Se ajustó el pH con hidróxido de amonio o ácido sulfúrico y se midió continuamente en la fase líquida con un medidor de pH (Corning Pinnacle 545 pH-meter). Se prepararon las soluciones utilizando reactivos de grado analítico (JT Baker) y agua desionizada (15 Ω). Se alcanzó la temperatura deseada en el reactor antes de agregar los sólidos. Se tomaron alícuotas a intervalos de tiempos preestablecidos, las cuales se centrifugaron con la finalidad de separar las fases.

Este estudio constó de varias etapas. En una de ellas se realizaron algunas pruebas preliminares (Véase Figura III.3) para determinar los niveles o bien el rango de valores a estudiar de los diversos factores que podrían afectar el proceso de lixiviación de los óxidos de hierro, es decir, el valor de los factores donde se muestre significancia tanto positiva como negativa. A continuación, se desarrolló un diseño factorial de superficie de respuesta en el software Minitab 16 Statical. Los métodos de superficie de respuesta se utilizan para examinar la relación entre una respuesta y un conjunto de variables cuantitativas o factores experimentales. Estos métodos se emplean frecuentemente cuando se han identificado factores controlables de los pocos significativos y se desea encontrar la configuración de factores que optimice la respuesta. En otras palabras, el diseño factorial se utiliza para determinar que variables o factores afectan un proceso y así encontrar las condiciones óptimas de este.

Posteriormente, se realizó un análisis comparativo del comportamiento en solución de los diversos minerales de hierro y del caolín, mediante la toma de alícuotas a periodos de

tiempo preestablecidos de las distintas pruebas de lixiviación. Los experimentos se realizaron bajo las condiciones óptimas obtenidas de las pruebas preliminares y del diseño de experimentos.

Después, se desarrolló el mecanismo de reacción que sigue el proceso de lixiviación de hierro contenido en caolín y se ajustaron los resultados de las pruebas de disolución a los modelos existentes para reacciones heterogéneas para determinar la etapa controlante del proceso, calculando previamente todos los aspectos termodinámicos y cinéticos.

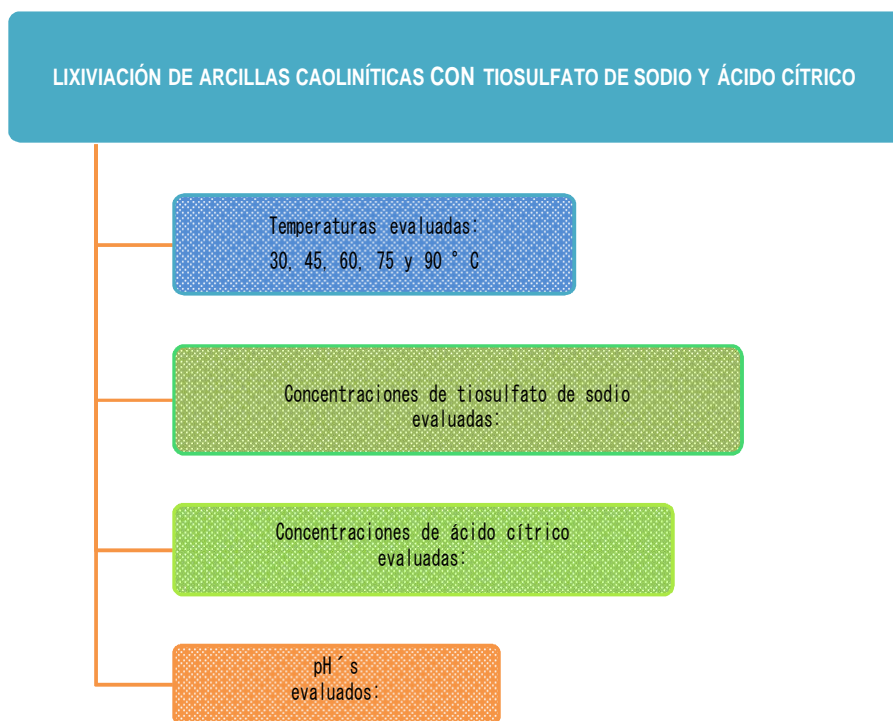


Figura III.3. Pruebas preliminares para determinar los niveles de los distintos factores a evaluar en el estudio del proceso de lixiviación.

a) Caracterización de los minerales lixiviados

Se caracterizaron los productos de lixiviación con resultados significativos mediante, difracción de rayos X, espectrofotometría por absorción atómica de flama y espectrofotometría de reflectancia con la finalidad de conocer las características del caolín blanqueado y compararlo con los estándares de los principales usos industriales.

Para poder llevar a cabo la metodología experimental fue necesario el uso de diversos minerales que contenían hierro, los reactivos para la lixiviación y el control del pH y algunos equipos para la preparación de las muestras y la caracterización, los cuales son descritos a detalle en los siguientes apartados.

III.2.1. Minerales (Materia Prima)

Como ya se mencionó anteriormente, para el desarrollo del presente estudio se utilizó una arcilla de tipo caolinítica color beige proveniente de la mina la Guadalupe, ejido el Carbonero del municipio de Huayacocotla, en el estado de Veracruz (México). El caolín es un silicato de aluminio hidratado producto de la descomposición de rocas feldespáticas principalmente (2). El término caolín se refiere a arcillas en las que predomina el mineral caolinita cuya fórmula es $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. La Tabla III.1, muestra sus propiedades.

Tabla III.1. Propiedades del mineral caolín (23).

PROPIEDAD	VALOR
Peso Específico	2.6 g cm ⁻³
Brillo	Generalmente terroso mate
Plasticidad	De baja a moderada
Energía superficial	45 mN m ⁻¹
Potencial zeta	-47 mV
Ángulo de contacto en agua	44°
Energía de interacción	10200 kT

Para el estudio comparativo de los diversos minerales de hierro se utilizó un mineral de hierro procedente del municipio de Lázaro Cárdenas, Michoacán, México; una hematita especular provista por la empresa Stone Plus, México, una magnetita proveniente del condado Iron Mountain, en el sureste de Utah, E.U.A y una hematita de Bouse, Condado La Paz, Arizona, E.U.A, los dos últimos provistos por la empresa Excalibur Mineral Company.

III.2.2. Reactivos utilizados

En la lixiviación el efecto del ácido es importante ya que está vinculado con el fenómeno de disolución de los óxidos de hierro. En este trabajo de investigación se utilizó como agente reductor al tiosulfato de sodio y como agente complejante al ácido cítrico.

a) Ácido cítrico

El ácido cítrico es un ácido orgánico tricarboxílico que está presente en la mayoría de las frutas, sobre todo en cítricos como el limón y la naranja. Su fórmula química es $C_6H_8O_7$. El ácido cítrico es uno de los ácidos orgánicos más utilizados, y su producción anual a nivel mundial alcanzó 1.6 millones de toneladas durante el año 2009. Se utiliza como acidulante y conservante en la industria alimentaria y también como un agente formador de complejos en la industria farmacéutica y cosmética. Además, se utiliza como un complejante y agente quelante en el tratamiento de metales, como un ablandador de agua para detergentes, y como un agente buffer en las industrias farmacéuticas y de tocador (40). La Tabla III.2, muestra sus propiedades físico-químicas.

Tabla III.2. Propiedades físico-químicas del ácido cítrico monohidratado (42).

PROPIEDAD	VALOR
Aspecto y color	Polvo cristalino incoloro o blanco
Olor	Inodoro
Densidad relativa	1.5 g cm ⁻³
Solubilidad en agua	1630 g L ⁻¹
Peso molecular	210.14 g mol ⁻¹
Punto de fusión	135-152 °C
pH	1.85 (25 °C)

La acidez del ácido cítrico es debida a los tres grupos carboxilos -COOH que pueden perder un protón en la solución. Si sucede esto, se produce un ion citrato. Los citratos

son buenos controladores del pH de soluciones ácidas. Los iones citrato forman sales con muchos iones metálicos. El ácido cítrico es un polvo cristalino blanco. Puede existir en una forma anhidra (sin agua), o como monohidrato que contenga una molécula de agua por cada molécula de ácido cítrico. La forma anhidra se cristaliza en el agua caliente, mientras que la forma monohidrato cristaliza en agua fría. El monohidrato se puede convertir a la forma anhidra calentándolo sobre 74 °C (41).

b) Tiosulfato de sodio

Los tiosulfatos son las sales del hipotético ácido tiosulfúrico $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$. La fórmula química del anión tiosulfato es $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Son estables en medios con pH básico y neutro y se descomponen bajo formación de azufre elemental, ácido sulfhídrico (H_2S), óxido de azufre (IV) (SO_2) y trazas de otros compuestos azufrados en presencia de un ácido. Su estructura es tetraédrica con un átomo central de azufre rodeado de tres átomos de oxígeno y otro átomo de azufre. Los tiosulfatos son fácilmente oxidables.

Se emplean sobre todo como fijadores en la fotografía donde forman complejos solubles ($\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$) con las sales de plata que pueden ser eliminadas de esta manera de la capa fotosensible. Otras aplicaciones se hallan en la síntesis orgánica de colorantes o fármacos y en la química analítica. En el presente trabajo se utilizó el tiosulfato de sodio como agente reductor del hierro.

El tiosulfato de sodio se obtiene calentando a reflujo una disolución de sulfito de sodio (Na_2SO_3) con azufre elemental. La disolución es filtrada, concentrada y enfriada, obteniendo el tiosulfato de sodio pentahidratado ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) en forma de prismas incoloros. Mecánicamente se trata de un ataque nucleofílico del par de electrones libre del azufre del sulfito sobre un átomo del azufre elemental parecido a la formación de los polisulfuros y disulfuros a partir de sulfuros (43). La Tabla III.3 muestra sus propiedades físico-químicas.

La Tabla III.4. muestra la pureza de los reactivos antes descritos así como la de los reactivos utilizados para controlar el pH en las pruebas de lixiviación.

Tabla III.3. Propiedades físico-químicas del tiosulfato de sodio pentahidratado (44).

PROPIEDAD	VALOR
Aspecto y color	Cristales incoloros higroscópicos o polvo blanco
Olor	Inodoro
Densidad	1.74 g cm ⁻³
Solubilidad en agua	701 g L ⁻¹ a 20°C
Peso molecular	158.11 g mol ⁻¹
Punto de fusión	48.5 °C
pH	6-8.4 a 100 g L ⁻¹ de H ₂ O (20 °C)

Tabla III.4. Pureza y marca de reactivos utilizados en el estudio del proceso de lixiviación.

Reactivo	Fórmula	Marca	Pureza
Ácido cítrico	C ₆ H ₈ O ₇	Baker's Analyzed	99.0-102 %
Tiosulfato de sodio	Na ₂ S ₂ O ₃ *5H ₂ O	Alyt	99.75%
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	J.T. Baker	97.9 %
Hidróxido de amonio	NH ₄ OH	Meyer	29% de NH ₃

III.2.3. Equipo utilizado

Durante el estudio del blanqueo de arcillas caoliníticas por medio de lixiviación se utilizaron los siguientes equipos.

a) Balanza electrónica

Se utilizó una balanza analítica marca OHAUS, modelo I-10 con una precisión de 0.1 kilogramos; con la finalidad de pesar las cantidades requeridas de los minerales y reactivos en la etapa de lixiviación.

b) Tamices

Se utilizaron una serie de tamices de la marca Tyler y US Standard de tamaños 400, 325, 250, 100, 80, 25 y 14 mallas (37, 44, 63, 150, 180, 710 y 1410 μm), para realizar el análisis de tamaño de partícula en seco, con la finalidad de determinar el tamaño de partícula de la arcilla idóneo para el proceso de lixiviación.

c) Trituradora de quiјadas

Se utilizó una trituradora de quiјadas de laboratorio marca Allis Mineral Systems, Modelo N184T17FB12C, serie 3340-1996 para realizar la conminución de los minerales y así obtener un tamaño aproximado de $-\frac{1}{4}$ de pulgada.

d) Trituradora de rodillos

Se utilizó una trituradora de rodillos marca Quinn Process Equipment Company como complemento de la etapa de conminución y así obtener partículas más finas.

En la Tabla III.5 se muestra el material y equipo utilizado en la etapa de lixiviación y la Figura III.4, muestra el dispositivo experimental.

Tabla III.5. Material y equipo utilizados en el estudio del proceso de lixiviación de arcillas caoliníticas.

MATERIAL Y EQUIPO
Termómetro
Refrigerante de serpentín
Agitador magnético
Reactor de vidrio de capacidad de 1L
Parrilla de calentamiento y agitación
Bomba de recirculación
pH-metro marca Corning



Figura III.4. Dispositivo experimental del estudio de la lixiviación de arcillas caoliníticas.

III.2.4. Técnicas de caracterización

En este apartado se describen las técnicas y equipos de caracterización utilizados en los minerales de partida y los minerales ya lixiviados.

a) Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X es ampliamente utilizada para la caracterización de materiales cristalinos. Todos los sólidos cristalinos poseen un difractograma característico, es posible identificar fases tanto cuantitativamente, como cualitativamente. La difracción es un fenómeno característico de las ondas, que consiste en la dispersión de estas cuando interaccionan con un objeto ordenado.

En el presente estudio se utilizó un difractómetro XRD GBC MMA, con un paso de 0.02° en el rango de $10-110^\circ$ (2θ) utilizando radiación de Cu-K α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) para conocer las especies presentes en las arcillas caoliníticas y los minerales de hierro.

Este equipo basa su funcionamiento en la aplicación de un haz de rayos X a la muestra, si el haz difractado cumple con la ley de Bragg, que relaciona la longitud de onda de los rayos X y la distancia interplanar con el ángulo de incidencia de dicho haz, se observa

una interferencia constructiva, la cual se representa por medio de señales (picos) en un difractograma. La expresión de la ley de Bragg es la siguiente:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad (3.1)$$

Donde: n: El orden de difracción, cualquier número entero.

λ : Longitud de onda de los rayos X.

d_{hkl} : Es el espaciado de la familia de planos hkl.

θ : Ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

b) Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

En el presente estudio se utilizó un microscopio electrónico de barrido, marca JEOL-JSM 6300 (Véase Figura III.5) haciendo uso del detector del estado sólido para determinar las características cualitativas y semicuantitativas de los minerales y corroborar los resultados proporcionados por DRX.



Figura III.5. Microscopio electrónico de barrido (MEB) JEOL-JS 6300.

Esta técnica permite obtener información directa sobre la morfología, tamaño de las partículas y características cualitativas-semicuantitativas de la muestra. La imagen entregada por el microscopio electrónico de barrido se genera por la interacción de un haz de electrones que "barre" un área determinada sobre la superficie de la muestra.

La muestra utilizada, generalmente es recubierta con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro, con la finalidad de darle propiedades conductoras a la

muestra. Posteriormente es barrida con los electrones acelerados que viajan a través del cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectadas en una imagen digital. Su resolución está entre 4 y 20 nm, dependiendo del microscopio. El equipo está provisto de un detector de estado sólido, que permite realizar microanálisis semicuantitativos por dispersión de energía (EDS).

c) Espectrofotometría de Absorción Atómica con flama (A.A)

La absorción atómica es una técnica capaz de detectar y determinar cuantitativamente la mayoría de los elementos del sistema periódico. Se pueden determinar normalmente Fe, Pb, Ni, Cr, Mn, Co, Sb, etc. en rangos que van desde 0.003% hasta 30%, en aleaciones con base Cu, Zn, Al, Pb, Fe, Sn, entre otras. Este método consiste en la medición de las especies atómicas por su absorción a una longitud de onda particular. La especie atómica se logra por atomización de la muestra, siendo los distintos procedimientos utilizados para llegar al estado fundamental del átomo lo que diferencian las técnicas y accesorios utilizados. La técnica de atomización más utilizada es la de absorción atómica con flama o llama, que nebuliza la muestra y luego la disemina en forma de aerosol dentro de una llama de aire-acetileno u óxido nitroso-acetileno.

Las mayores dificultades para la espectrometría de absorción atómica radican en la puesta en solución del material a analizar, que se efectúa por ataque con ácidos fuertes, por ejemplo nítrico, clorhídrico, y perclórico.

En este caso, para realizar el análisis del porcentaje del hierro en los diversos minerales se utilizó un equipo de Espectrofotometría de Absorción Atómica con flama, marca Perkin-Elmer, modelo 2380.

d) Espectrofotometría de reflectancia

El color se mide con espectrofotómetros de reflectancia. Estos equipos miden la cantidad de luz reflejada en una superficie, como una función de la longitud de onda y producen un espectro de reflectancia. Básicamente, un espectrómetro funciona iluminando la muestra con luz blanca y calculando la cantidad de luz que es reflejada a cada intervalo de longitud de onda. En general se miden 31 intervalos centrados en 400nm, 410nm,

420nm, 700nm. Esto se hace pasando la luz reflejada por un aparato monocromador que divide la luz en los intervalos de longitud de onda especificados.

La reflectancia de una muestra se expresa entre 0 y 1 (como una fracción), o entre 0 y 100 (como un porcentaje). Los valores de reflectancia que se obtienen como respuesta son valores relativos y en consecuencia, no dependen de la cantidad de luz utilizada para iluminar la muestra.

El instrumento se calibra con un azulejo blanco (estándar de referencia con número de serie XS2725) del que se conoce su reflectancia a cada longitud de onda. En el presente estudio se utilizó un espectrofotómetro marca GretagMacbeth, modelo ColorEye® XTS para determinar el índice de blancura de las muestras de caolín de partida y lixiviadas; el equipo esta acoplado con el software para análisis de los datos de reflectancia Color IQC de la misma marca. Una vez calibrado el equipo, se procede a colocar la muestra de mineral pulverizado en la celda de cuarzo y a continuación, se registran las coordenadas del color (XYZ, o $L^*a^*b^*$ o bien, colores de Munsell). Munsell, es una escala de colores, de acuerdo a las tablas L^* , es la luminosidad (es 0% para el negro y 100% para el blanco). a^* y b^* , representan los colores de rojo-verde y amarillo-azul, respectivamente.

La Figura III.6 muestra un esquema de un fotocolorímetro.



Figura III.6. Esquema de un fotocolorímetro.

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este Capítulo se presentan los resultados obtenidos del estudio del blanqueo de arcillas caoliníticas por medio de lixiviación. Se dividen éstos en la fracción de tamaños obtenidos de la etapa de conminución y análisis granulométrico del mineral; los resultados de la caracterización de la arcilla caolinítica y de los minerales de hierro. Además, se analizan y discuten los gráficos de disolución de Fe con respecto al tiempo, tanto de las pruebas preliminares para determinar los niveles de las variables que se evaluaron en el diseño factorial, así como del estudio comparativo de los diversos minerales de hierro. Por último, se presentan los resultados del modelado cinético de la disolución del hierro a partir de distintas fases contenidas en las arcillas caoliníticas.

IV.1. Procesamiento y caracterización de los minerales de partida

Antes de caracterizar los minerales fue necesario procesarlos previamente reduciéndolos de tamaño y clasificando las muestras de la etapa de trituración se obtuvieron en su totalidad arcillas de tamaño -1/4 de pulgada. Del cribado del material se obtuvieron las fracciones -400, -100 +250 y -250 +327. La fracción -100 +250 fue elegida para el estudio del proceso de lixiviación, el cual es un tamaño de partícula que no es tan fino y que permite observar el comportamiento de disolución y facilita el estudio cinético.

Con respecto a la caracterización de los minerales, se sabe que la velocidad a la que un precursor de hierro se disuelve puede tener un efecto significativo sobre el tipo y las propiedades de la fase final (45). Por tal razón, se realizó la caracterización de los minerales de estudio (arcilla caolinítica, mineral de hierro, magnetita, hematita de Arizona y hematita de Excalibur Mineral Company) por medio de DRX, EDS, absorción atómica y espectrofotometría de reflectancia (esta última únicamente para la muestra de caolín). El difractograma del mineral caolinítico proveniente del municipio de Huayacocotla Veracruz, México; se muestra en la Figura IV.1., se observa la identificación de los picos característicos de la fase caolinita ($\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)\text{OH}_4$)

y de algunas fases identificadas como impurezas como son la cristobalita (SiO_2), tridimita (SiO_2), cuarzo (SiO_2), ilmenita (FeTiO_3), greigita (Fe_3S_4) y magnetita (Fe_2O_3).

El análisis realizado en EDS para esta misma muestra (Tabla IV.1.) permitió corroborar que la muestra contiene algunos compuestos propios de la caolinita como son la sílice (SiO_2) y la alúmina (Al_2O_3), así como algunas impurezas como óxido de sodio (Na_2O), óxido de magnesio (MgO), óxido de potasio (K_2O), óxido de calcio (CaO), óxido de titanio (TiO_2), óxido de hierro (Fe_2O_3) y azufre (S).

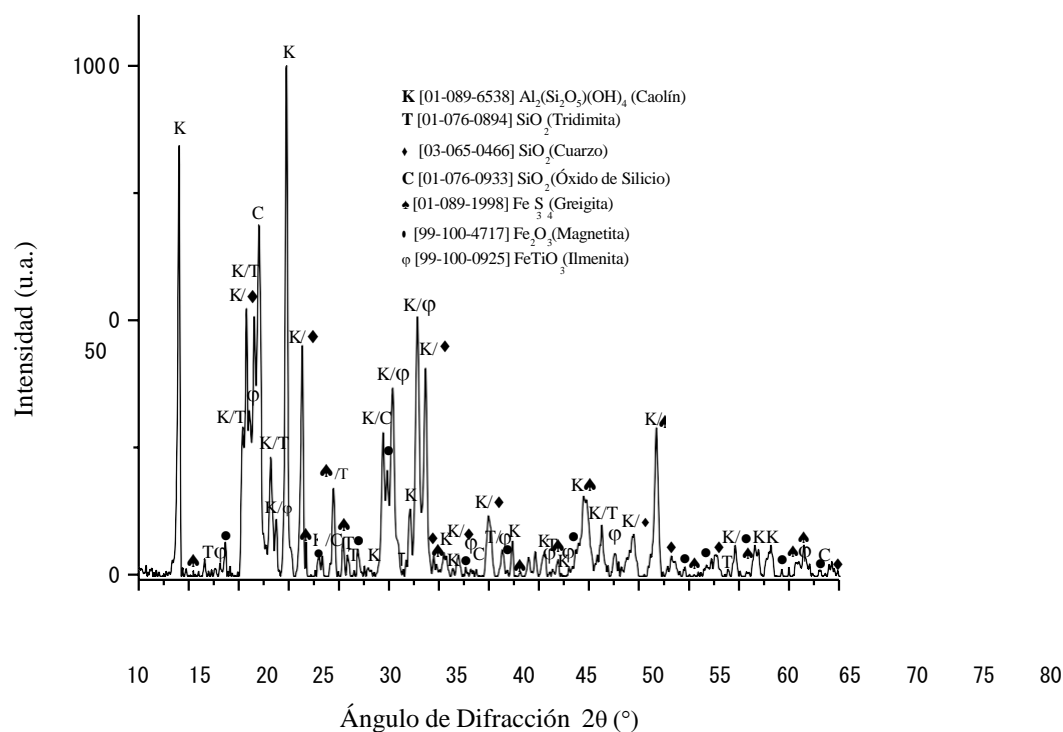


Figura IV.1. Diffractograma del mineral caolínico proveniente de la mina la Guadalupe, ejido el carbonero en Huayacocotla, Veracruz, tamaño de partícula -100 +250 mallas.

Además, se confirmó el contenido de hierro por medio de absorción atómica y el índice de blancura mediante espectrofotometría de reflectancia, encontrando que este mineral tiene un bajo contenido de hierro cuantificado en 0.77% y 87.08% de índice de blancura.

Tabla IV.1. Resultados obtenidos por espectroscopia por dispersión de energía de rayos X, mineral caolinítico.

MINERAL CAOLINÍTICO			
Fórmula	% Peso	Fórmula	%Peso
SiO ₂	60.56	CaO	0.05
Al ₂ O ₃	35.79	TiO ₂	1.32
Na ₂ O	0.18	Fe ₂ O ₃	1.36
MgO	0.09	S	0.32
K ₂ O	0.33	%Total	100

En lo que respecta al mineral de hierro del Municipio de Lázaro Cárdenas Michoacán, México; la caracterización en DRX (Figura IV.2.), permitió identificar algunos óxidos de hierro como son magnetita (Fe₃O₄) y hematita (Fe₂O₃) y óxido de silicio (SiO₂). Se confirmó la presencia de los óxidos de hierro así como de los óxidos de silicio por EDS (Tabla IV.2), adicionalmente, se encontraron algunas trazas de impurezas como son alúmina (Al₂O₃), óxidos de azufre (SO₃), óxidos de sodio (Na₂O), óxidos de magnesio MgO, óxidos de potasio (K₂O), óxidos de calcio (CaO) y óxidos de titanio (TiO₂). Se cuantificó el contenido de hierro por absorción atómica que resultó de 55%.

El difractograma de la hematita especular provista por la empresa Stone Plus, México (Figura IV.3.) muestra únicamente la presencia de hematita y óxidos de silicio. El análisis semicuantitativo en EDS (Tabla IV.3) corroboró la presencia de óxidos de hierro y óxidos de silicio pero también muestra que la hematita especular contienen trazas de algunas impurezas como son alúmina (Al₂O₃), óxidos de azufre (SO₃), óxidos de sodio (Na₂O), óxidos de magnesio (MgO), óxidos de potasio (K₂O), óxidos de calcio (CaO), cinc (Zn), cobre (Cu), Plata (Ag) y oro (Au). Se determinó la cantidad de hierro en absorción atómica cuantificándolo en 44%.

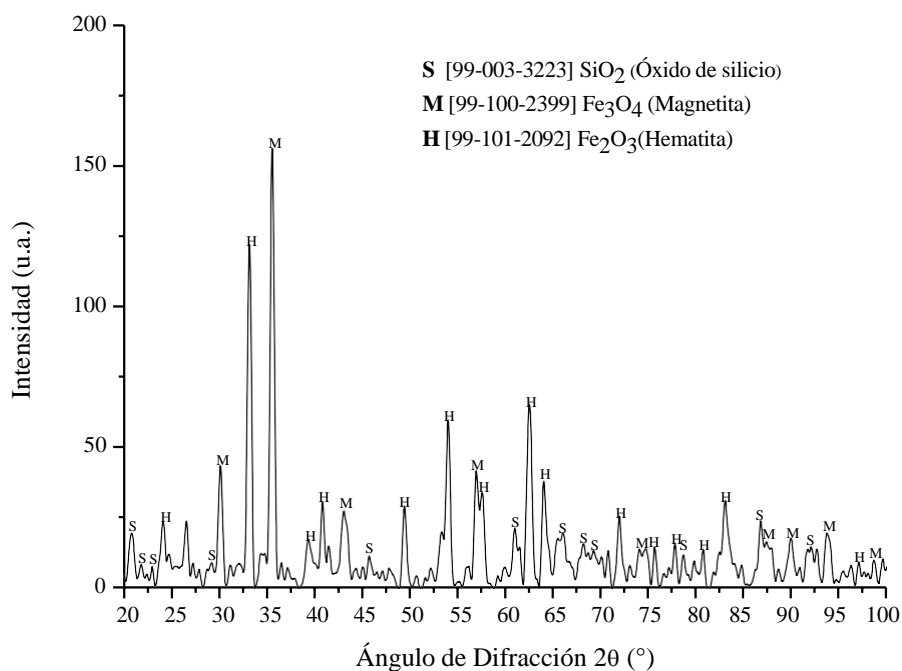


Figura IV.2. Difractograma del mineral de hierro proveniente de Lázaro Cárdenas Michoacán, México; tamaño de partícula -100 +250 mallas.

Tabla IV.2. Resultados obtenidos por espectroscopia por dispersión de energía de rayos X, mineral de hierro.

MINERAL DE HIERRO			
Compuesto	% Peso	Compuesto	% Peso
Fe ₃ O ₄	69.82	MgO	3.63
SiO ₂	13.05	K ₂ O	5.27
Al ₂ O ₃	0.35	CaO	2.19
SO ₃	0.23	TiO ₂	0.98
Na ₂ O	4.48	% Total	100

Respectivamente, el difractograma para la magnetita proveniente del condado Iron Mountain, del sureste de Utah, E.U.A., se muestra en la Figura IV.4., para este mineral únicamente se identificó la fase magnetita. Mediante el análisis semicuantitativo en EDS

(Tabla IV.4.) se confirmó que esta muestra contiene mayoritariamente óxidos de hierro (Fe_3O_4), sin embargo, se encontraron algunas trazas de otras impurezas. El contenido de hierro en absorción atómica resultó de 70%.

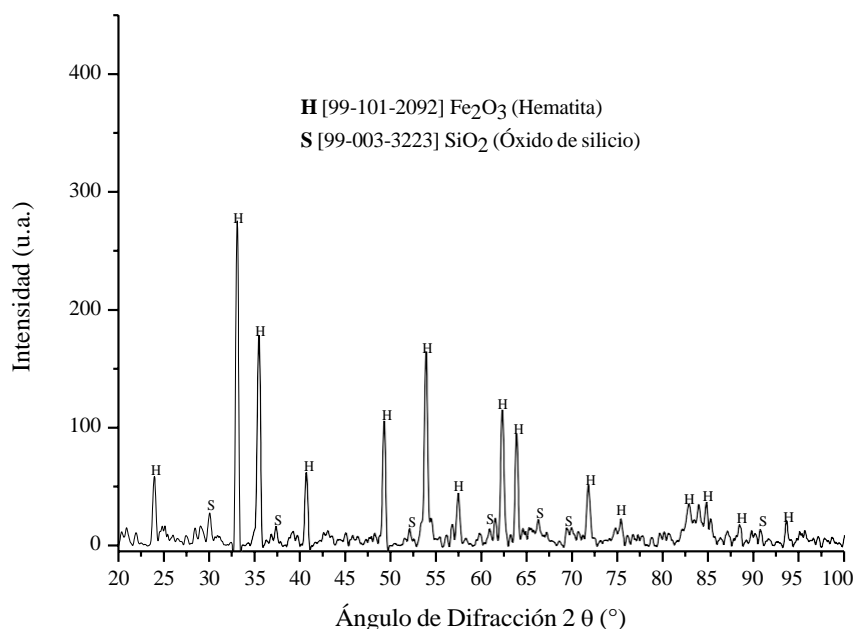


Figura IV.3. Difractograma de la hematita especular provista por Stone Plus, México, tamaño de partícula -100 +250 mallas.

Tabla IV.3. Resultados obtenidos por espectroscopia por dispersión de energía de rayos X, hematita especular.

HEMATITA ESPECULAR			
Compuesto	% Peso	Compuesto	% Peso
Fe_2O_3	26.18	K_2O	0.18
SiO_2	29.58	CaO	0.49
Al_2O_3	2.65	Zn	7.46
SO_3	0.66	Cu	15.29
Na_2O	1.96	Ag	0.46
MgO	2.20	Au	12.88
% Total			100

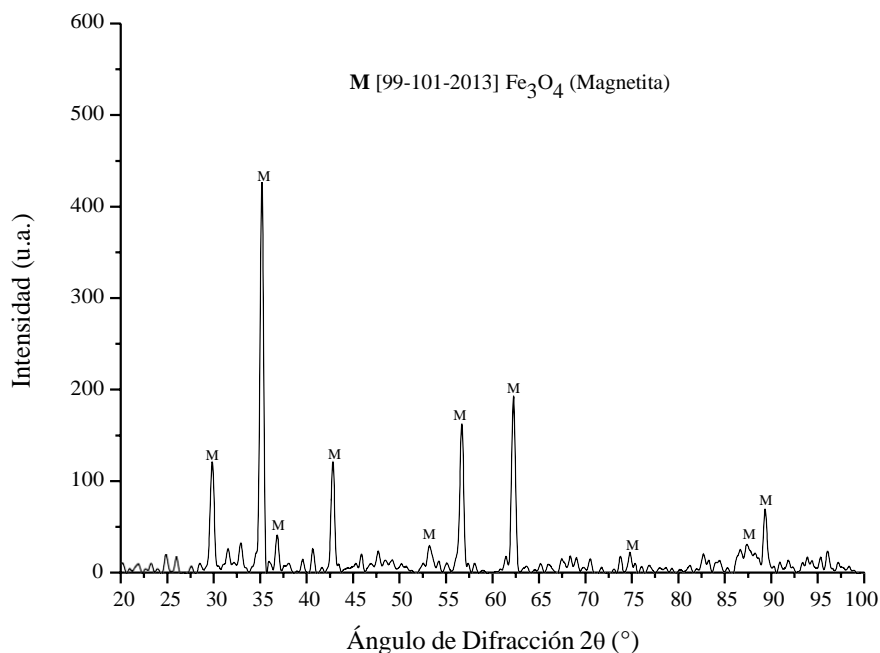


Figura IV.4. Difractograma de la magnetita proveniente del Condado Iron Mountain al sureste de Utah, E.U.A., tamaño de partícula -100 +250 mallas.

Tabla IV.4. Resultados obtenidos por espectroscopia por dispersión de energía de rayos X, magnetita.

MAGNETITA					
Compuesto	% Peso	Compuesto	% Peso	Compuesto	% Peso
Fe ₃ O ₄	94.66	K ₂ O	0.05	Cu	0.25
SiO ₂	2.33	CaO	0.53	Ag	0.06
TiO ₂	0.03	Ba	0.76	S	0.04
Al ₂ O ₃	1.00	V	0.18	Au	0.12
% Total					100

Los resultados de la caracterización de la hematita proveniente de Bouse, Condado La Paz, Arizona, E.U.A. determinaron que esta muestra es más pura, ya que en el difractograma (Figura IV.5.) sólo se pudo identificar la fase hematita. Esto se verificó mediante el análisis en EDS (Tabla IV.5) donde resultó que esta muestra contenía

mayoritariamente óxidos de hierro (Fe_2O_3). Sin embargo, por absorción atómica el contenido de hierro se cuantificó en 69.5 %.

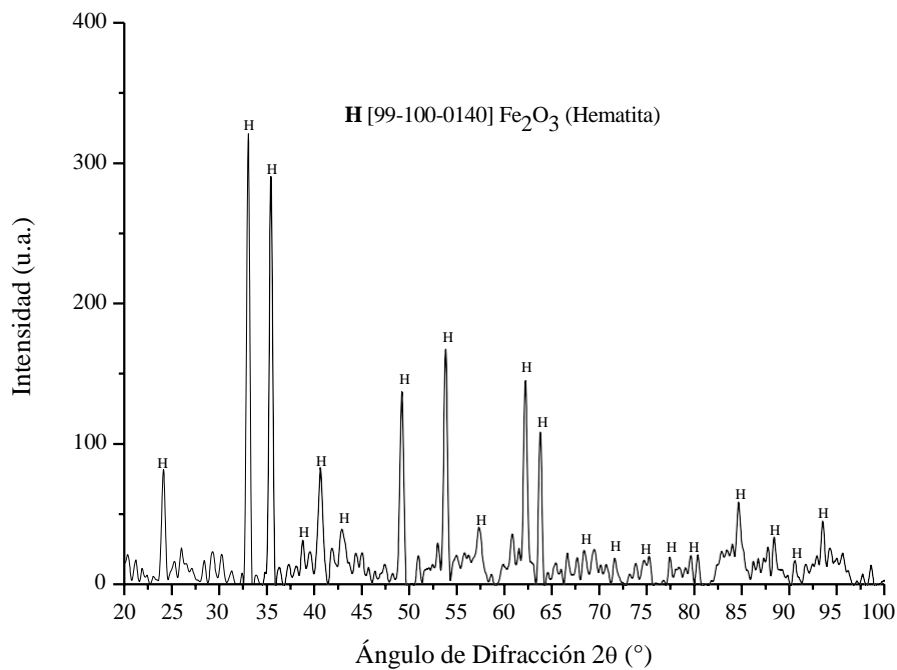


Figura IV.5. Difractograma de la hematita proveniente de Bouse, Condado La Paz, Arizona, E.U.A., tamaño de partícula -100 +250 mallas.

Tabla IV.5. Resultados obtenidos por espectroscopia por dispersión de energía de rayos X, hematita.

HEMATITA					
Compuesto	% Peso	Compuesto	% Peso	Compuesto	% Peso
Fe_2O_3	95.64	K_2O	0.05	Cu	0.17
SiO_2	2.36	CaO	0.55	Ag	0.12
Al_2O_3	1.06	V	0.05	% Total	100

La caracterización de los diferentes minerales determinó las distintas especies de hierro contenidas en ellos y la presencia de otras impurezas, esta información es de gran interés para el estudio del comportamiento de disolución de las distintas especies de hierro

(Capítulo IV.2.3.) ya que sus contaminantes podrían promover, retardar o bloquear la remoción de Fe. Además, se sabe que cada especie disuelve a velocidad distinta y su mecanismo es distinto dependiendo del estado de oxidación del Fe. Por otra parte, tener conocimiento de ello facilitará el desarrollo del mecanismo y el estudio cinético de la disolución de hierro de la arcilla caolinítica, el cual es detallado más adelante.

IV.2. Estudio del proceso de lixiviación

El estudio del proceso de lixiviación constó de una serie de etapas, la primera de ellas fue realizar algunas pruebas preliminares de lixiviación para determinar las condiciones que se utilizarían en el diseño factorial de experimentos. Posteriormente, se llevaron a cabo los experimentos para el estudio del comportamiento de disolución del Fe, tanto del caolín, como de los distintos minerales de hierro y el efecto sinérgico del citrato-bisulfito. Por último, se desarrolló el mecanismo de reacción del proceso, el análisis cinético y el modelado.

IV.2.1. Pruebas preliminares de lixiviación para el tratamiento estadístico.

Se realizaron pruebas preliminares de los factores temperatura, pH, concentración de tiosulfato y concentración de ácido cítrico para determinar su nivel de significancia positivo y negativo. Es decir, el rango de valores en el que cada factor estudiado muestra un efecto significativo en la disolución de hierro y así descartar los valores en los que se observen resultados despreciables para el proceso.

La Figura IV.6., muestra el estudio del efecto temperatura (30, 45, 60, 75 y 90°C), se observa que para las condiciones de 0.5 M de tiosulfato de sodio, 0.9 M de ácido cítrico y pH 3, hay un efecto favorable conforme se aumenta la temperatura, obteniendo una remoción de hierro máxima de 96.1% a 90 °C. La menor extracción obtenida fue de 1.48% a 30°C. Para 60 y 75 °C, se obtuvo 38% y 72% de hierro disuelto, respectivamente. En el rango de 30 a 45 °C, se observaron extracciones de hierro despreciables. A partir de 60 °C las remociones de hierro son significativas. Por lo

anterior, se decidió seleccionar los niveles de temperatura de 60 y 90 °C para el desarrollo del diseño factorial.

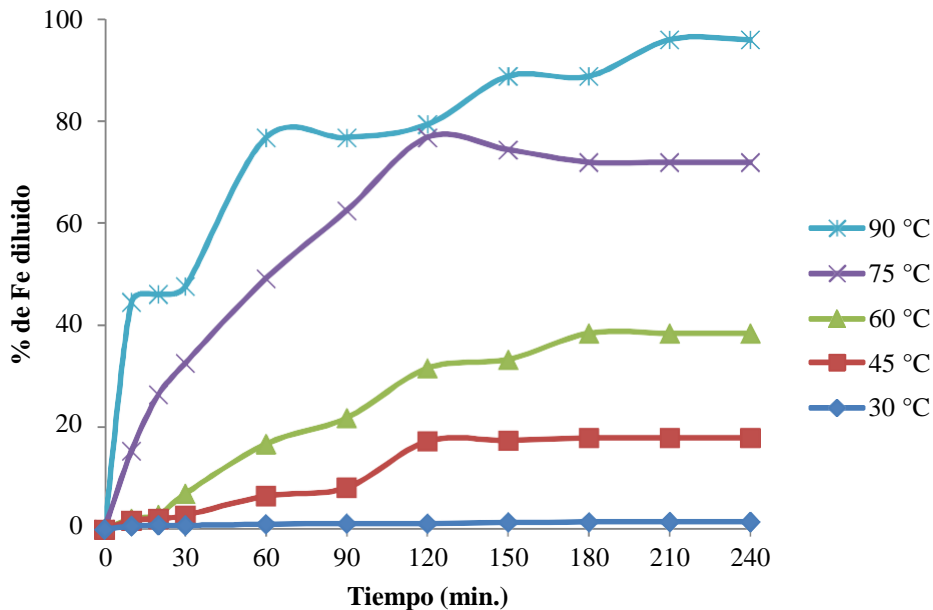


Figura IV.6. Estudio del efecto de la temperatura sobre la disolución de hierro contenido en caolín a 90 °C, pH= 3, 0.5 M de tiosulfato de sodio y 0.9 M de ácido cítrico.

La Figura IV.7., muestra las extracciones de hierro a 90 °C, 0.5 M de tiosulfato de sodio y 0.9 M de ácido cítrico y variando el pH de la solución (1, 2, 3 y 4). Se observa que la mejor disolución (~ 93 %) se obtuvo en el rango de pH 2-3. Mientras que se obtuvieron las menores disoluciones de hierro a pH 1 y 4 (~70 %). Se seleccionaron los valores de pH 3 y pH 4 para el diseño de experimentos.

Para el estudio del factor tiosulfato de sodio (0.1, 0.3 y 0.5 M), en la Figura IV.8., se observa que para las concentraciones 0.3 y 0.5 M de tiosulfato de sodio se muestran porcentajes de disoluciones muy similares, 89% y 92%, respectivamente. Se nota un efecto ligeramente más significativo negativamente para 0.1 M, obteniéndose 85% de hierro disuelto. De acuerdo a lo anterior, se decidió considerar las concentraciones 0.1 M y 0.5 M para el desarrollo del diseño de experimentos.

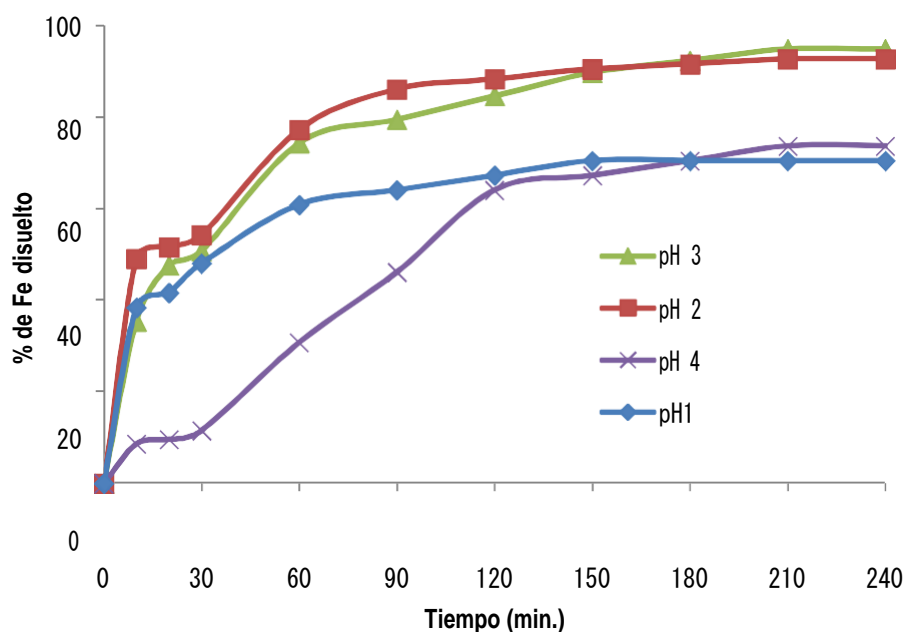


Figura IV.7. Estudio del efecto del pH sobre la disolución de hierro contenido en caolín a 90 °C, pH= 3, 0.5 M de tiosulfato de sodio y 0.9 M de ácido cítrico.

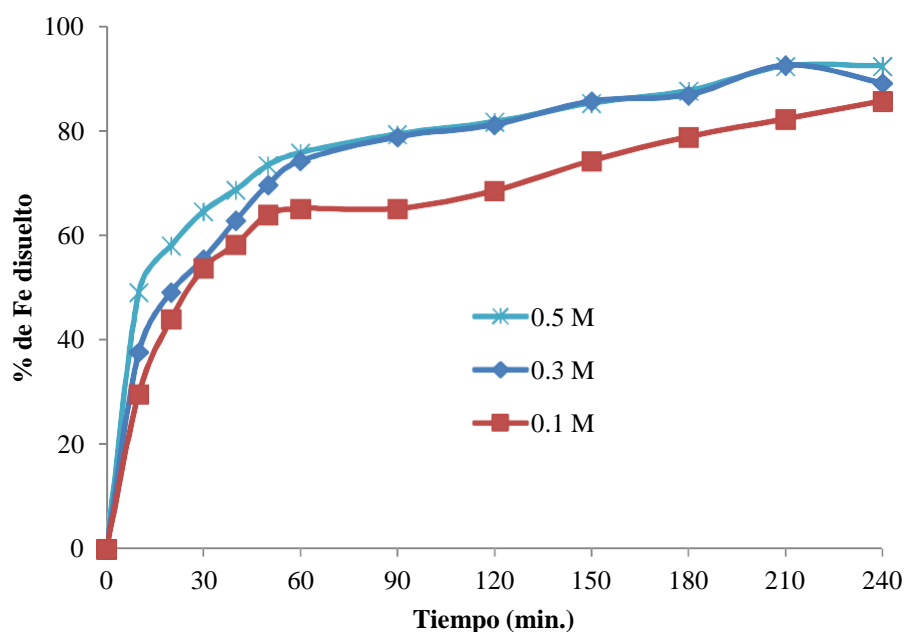


Figura IV.8. Estudio del efecto de la concentración de tiosulfato de sodio sobre la disolución de hierro contenido en caolín a pH=3, 90 °C y 0.9 M de ácido cítrico.

Para el estudio del efecto del ácido cítrico (0.5, 0.7 y 0.9 M) se observó una ligera diferencia en los porcentajes de extracción de hierro de las concentraciones estudiadas,

obteniéndose 92.61% para 0.9 M, 83.35% para 0.7 M y 77.13% para 0.5 M (Véase Figura IV.9). Para el desarrollo del diseño factorial se seleccionaron las concentraciones 0.5 y 0.9 M de ácido cítrico.

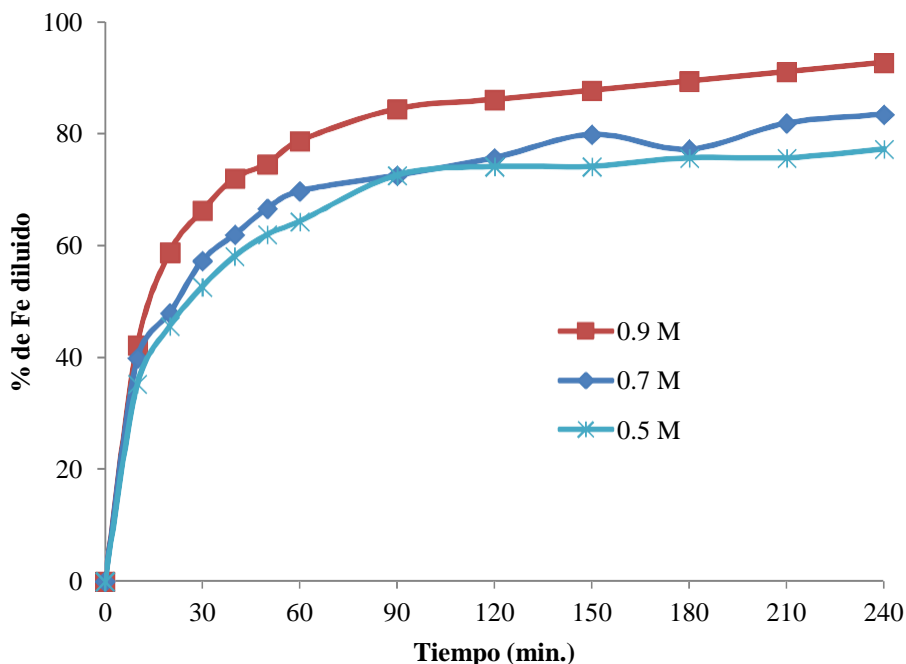


Figura IV.9. Estudio del efecto de la concentración de ácido cítrico sobre la disolución de hierro contenido en caolín a pH=3, 90 °C y 0.5 M de tiosulfato de sodio.

IV.2.2. Desarrollo y análisis del diseño estadístico de experimentos

Una vez que se determinaron los niveles significativos de cada factor, se procedió a plantear el diseño factorial, variando los dos niveles seleccionados y evaluando los cuatro factores resumidos en la Tabla IV.6. Por otra parte, de acuerdo al diseño de experimentos completo 2^4 , se evaluaron 16 experimentos, realizando un análisis de varianza (ANOVA) en el software Minitab 16 y se utilizó la respuesta del porcentaje de extracción de hierro con la finalidad de determinar los factores estadísticamente significativos. Las características de los experimentos y la respuesta del porcentaje de Fe extraído del diseño factorial, se muestran en la Tabla IV.7.

Tabla IV.6. Condiciones experimentales estudiadas en el diseño factorial de experimentos de la lixiviación de hierro contenido en caolín.

Factores	Niveles	
Temperatura	60 °C	90 °C
pH	3	4
Concentración de ácido cítrico	0.5 M	0.9 M
Concentración de tiosulfato de sodio	0.1 M	0.5 M

Tabla IV.7. Experimentos evaluados y su respuesta (% de Fe extraído del diseño factorial completo 2^4 de la disolución de hierro de caolín). Tiempo de lixiviación: 4 horas.

Temperatura (°C)	pH	[Cítrico] (M)	[Tiosulfato] (M)	% Fe Extraído
90	4	0.9	0.1	76.90
60	3	0.9	0.5	47.74
60	4	0.5	0.1	3.21
60	3	0.5	0.5	36.88
90	4	0.5	0.1	47.11
60	4	0.9	0.1	2.48
90	4	0.5	0.5	59.01
90	3	0.5	0.5	77.13
60	4	0.9	0.5	2.50
90	3	0.9	0.5	92.26
90	4	0.9	0.5	76.08
60	3	0.5	0.1	29.55
60	4	0.5	0.5	6.90
60	3	0.9	0.1	22.26
90	3	0.9	0.1	89.00
90	3	0.5	0.1	99.61

En la Tabla IV.8., se presentan los resultados de ANOVA utilizando como respuesta el porcentaje de extracción de Fe. El análisis determinó que sólo la temperatura y el pH tienen efecto significativo en el porcentaje de remoción de hierro. La concentración de tiosulfato y ácido cítrico así como las demás interacciones no tuvieron efecto significativo en este análisis.

Tabla IV.8. Análisis de varianza del diseño factorial completo 2⁴.

Fuente de Variación	G.L	SC	SC Ajuste	CM Ajuste	F	P $\alpha=0.05$	Obs .
Efectos principales	4	16774.8	16774.8	4193.7	33.52	0.001	▲
Temperatura	1	13526.9	13526.9	13526.9	108.13	0.000	▲
pH	1	3041.5	3041.5	3141.5	24.31	0.004	▲
Cítrico	1	157.4	157.4	157.4	1.26	0.313	▼
Tiosulfato	1	49.1	49.1	49.1	0.39	0.559	▼
2-Interacciones del número de factores	6	443.3	443.3	73.9	0.59	0.731	▼
Temperatura*pH	1	32.5	32.5	32.5	0.26	0.632	▼
Temperatura*Cítrico	1	172.8	172.8	172.8	1.38	0.293	▼
Temperatura*Tiosulfato	1	122.7	122.7	122.7	0.98	0.368	▼
pH*Cítrico	1	69.2	69.2	69.2	0.55	0.490	▼
pH*Tiosulfato	1	0.2	0.2	0.2	0.00	0.974	▼
pH*Tiosulfato	1	46.0	46.0	46.0	0.37	0.571	▼
Error residual	5	625.5	625.5	125.1			
Total	15	17843.7					

Donde: G.L=grados de libertad, SC= suma de cuadrados, SC Ajuste= Ajuste de la suma de cuadrados, CM Ajuste= Ajuste media cuadrática, ▲=significativo, ▼= no significativo.

Por otra parte, se realizaron algunos gráficos que ayudaron a corroborar la significancia de los factores. Por ejemplo, la Figura IV.10., muestra los efectos principales para el porcentaje de Fe extraído, donde se puede comparar la fuerza relativa de cada factor. Si la línea es horizontal (paralela al eje X), no se presenta un efecto significativo; por lo contrario, si la línea no es horizontal, puede presentar un efecto principal; mientras más grande es la pendiente de la línea, más fuerte es el efecto. De acuerdo a lo anterior, se observa que la temperatura, el pH y la concentración de ácido cítrico son efectos significativos, la temperatura de 90 °C, el pH 3 y 0.9 M de ácido cítrico actúan con

mayor fuerza, es decir, producen mejor disolución de hierro que a 60 °C, pH 4 y 0.5 M de ácido cítrico. En el caso particular de la concentración de ácido cítrico, el ANOVA no presentó efecto significativo en la extracción de hierro, sin embargo, la pendiente de la gráfica de efectos principales (Figura IV.10.) señala que éste tiene una respuesta significativa aunque menor que el pH y la temperatura.

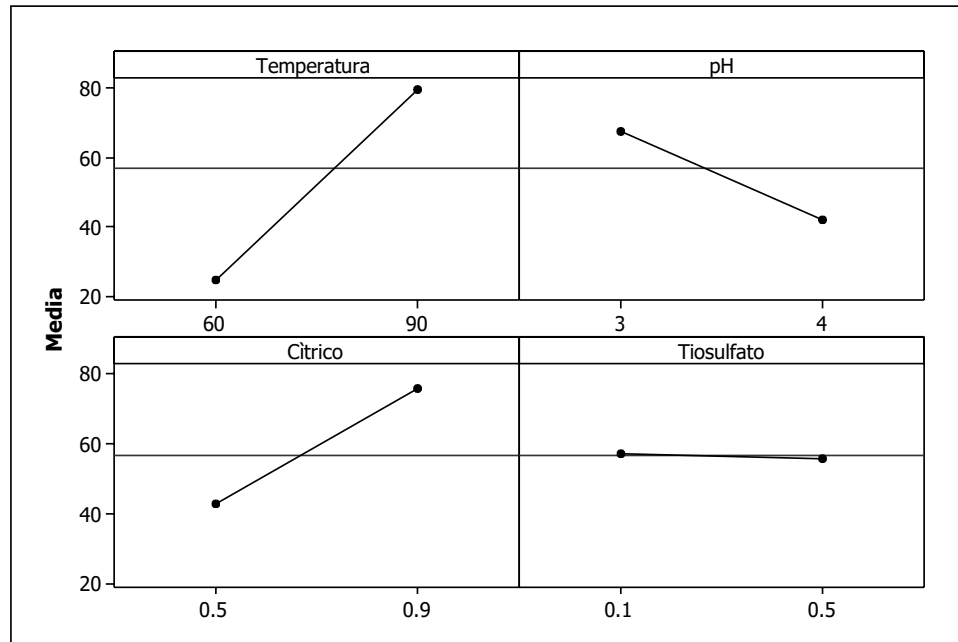


Figura IV.10. Representación gráfica de efectos principales de la extracción de Fe.

Figura IV.11., muestra los efectos normales absolutos para la extracción de Fe, la comparación entre la magnitud y la significancia estadística tanto de los efectos principales, como de sus interacciones. La línea ajustada (azul) indica donde deberían estar ubicados todos los puntos si todos los efectos fueran cero. Los puntos que no se sitúan cerca de la línea generalmente señalan efectos significativos, como lo es el caso de A= temperatura y B= pH. Nótese, que entre más alejado se encuentre el punto de la línea ajustada, el efecto es más significativo, es decir, la temperatura favorece en mayor cantidad que el pH la disolución de hierro.

La Figura IV.12., también muestra la representación gráfica de los efectos y sus interacciones con respecto al porcentaje de extracción de hierro, pero se observan los

valores absolutos de los efectos y su interacción en orden decreciente. La línea de referencia en la gráfica indica cuales efectos del análisis estadístico son significativos, como es el caso de la temperatura y el pH. Por otra parte, se puede observar que el efecto que menos significancia tuvo en el análisis estadístico fue Temperatura*cítrico*tiosulfato (ACD).

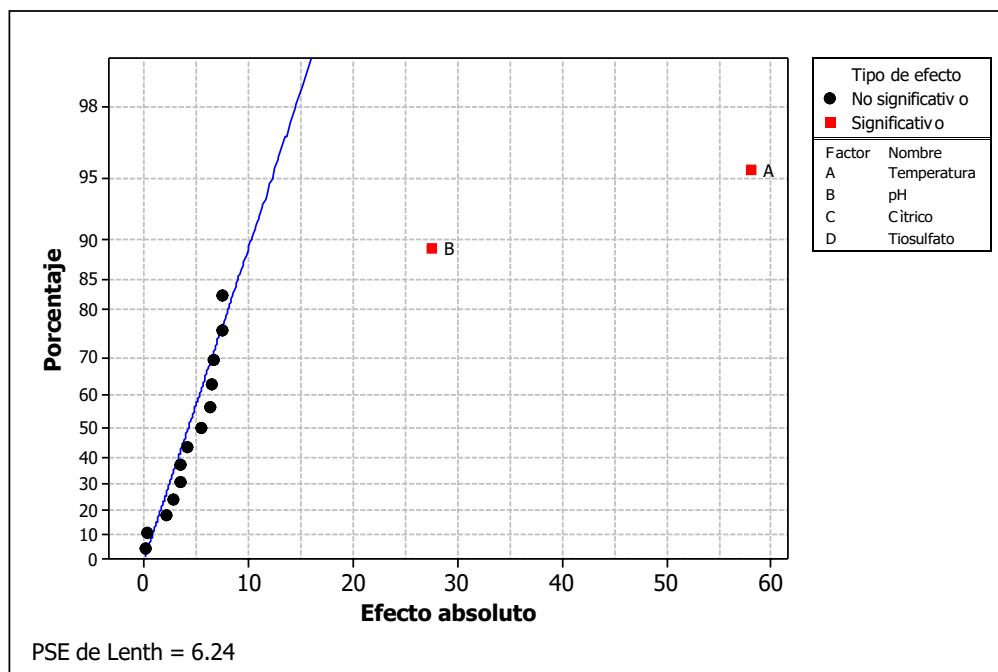


Figura IV.11. Representación gráfica de efectos normales (absolutos) de la respuesta porcentaje de extracción de hierro.

Como se mencionó en el Capítulo III, el diseño estadístico de experimentos proporciona una idea de cómo afectan los diversos factores evaluados sobre la disolución de hierro. Sin embargo, no se sabe porque algunos factores influyen más que otros ó la razón del comportamiento. Por lo anterior es importante estudiar otros aspectos como son las distintas especies de hierro y su complejación, haciendo uso de diagramas de especiación o bien de distintas herramientas termodinámicas, además estudiar a profundidad el mecanismo y la cinética de disolución para así vislumbrar lo que ocurre en el sistema.

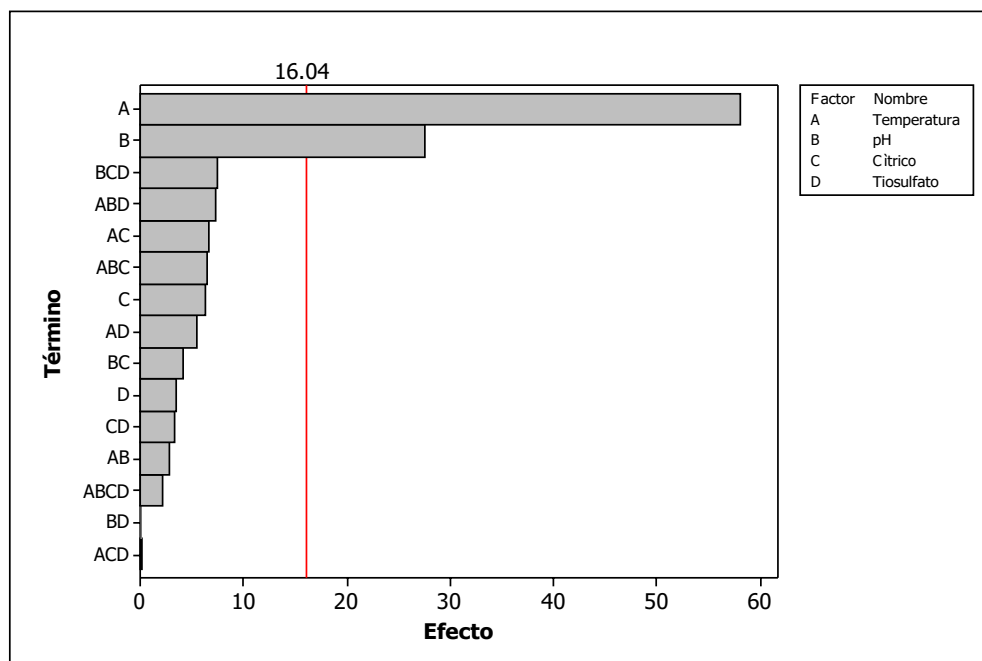


Figura IV.12. Diagrama de Pareto de los efectos y las interacciones de la respuesta porcentaje de extracción de hierro.

IV.2.3. Estudio del comportamiento de la disolución de distintas especies de hierro

En cuanto al comportamiento de disolución, un gran número de parámetros determinan su velocidad. Entre estos se encuentran: a) variables de la solución, como: la temperatura, el pH, la concentración de los reactantes, etc. y b) variables en fase sólida, como: el tipo de óxido, área superficial, la cristalinidad, la química del cristal, etc (46).

En este sentido, en la Figura IV.13., se muestra el comportamiento de disolución de los cinco minerales que contienen hierro, incluyendo al caolín. Su caracterización se presentó previamente en el apartado IV.1. (Procesamiento y caracterización de minerales). Las condiciones a las que se lixiviaron los minerales fueron: 0.5 M de ácido cítrico, 0.5 M de tiosulfato de sodio, pH 3 y 90 °C. En este caso se utilizó tiosulfato monohidratado ya que en estudios previos (no se muestran) se observó un efecto más acelerado en la disolución de hierro que el tiosulfato pentahidratado. Se muestran las disoluciones máximas de hierro de todos los minerales hasta los 180 minutos, las

mejores disoluciones de hierro fueron de la arcilla caolinítica (99 %) y de la magnetita de Utah (99.5%) que en las otras muestras de hierro, lo cual se atribuye a que el caolín y la magnetita de Utah contiene mayoritariamente magnetita en su composición. En el mineral de hierro del Lázaro Cárdenas que está compuesto por magnetita y hematita se obtuvieron extracciones del 79%, ésta remoción de hierro es mayor que la de la hematita especular de Stone Plus y la Hematita de Bouse que corresponden a 30% y 46.46%, respectivamente. El comportamiento debido a las diferentes fases de hierro se atribuye a que la disolución de la hematita, la cual es más estable, es más lenta que la magnetita ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) y otros óxidos de hierro hidratados tales como goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$), lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$) e hidróxido de hierro ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) (38). Lo que justifica que se hayan obtenido cinéticas más lentas y recuperaciones menores para los minerales que contenían hematita.

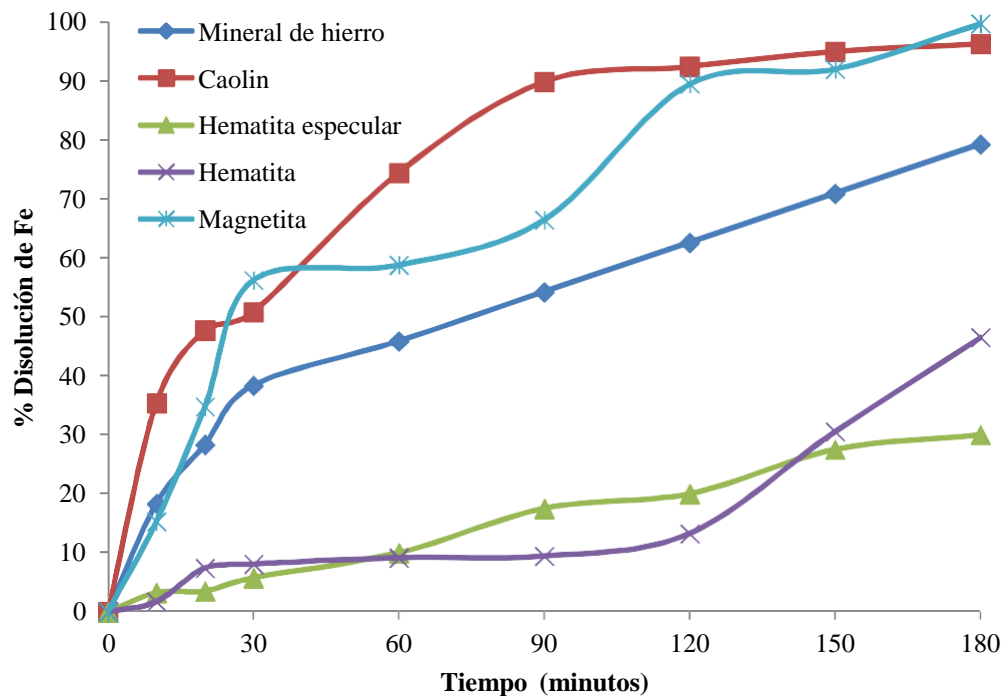


Figura IV.13. Disolución de hierro con respecto al tiempo, utilizando tiosulfato de sodio y ácido cítrico a pH 3 y 90 °C de una arcilla caolinítica, un mineral de hierro, hematita especular, magnetita y hematita.

IV.2.4. Estudio del efecto citrato-bisulfito de la disolución de óxidos de hierro contenidos en caolín

Es interesante notar que un ligando mejora la disolución, esto está relacionado tanto con su habilidad para formar complejos, como con su poder reductor. Como se mencionó anteriormente, la disolución reductiva, implica la extracción de las especies más lábiles de Fe(II) generadas mediante transferencia de electrones. Tal proceso puede ser alcanzado a través del consumo neto de un agente reductor adecuado, como el tiosulfato de sodio (15). El tiosulfato de sodio, se disocia en bisulfito (HSO_3^-) que es un agente reductor fuerte que actúa sobre los óxidos de hierro. Una vez reducido el Fe(III), el Fe(II) es quelado por el citrato. El ácido cítrico tiene una alta solubilidad en soluciones ácidas, formando diferentes especies. Se puede suponer que la velocidad de disolución general para las especies de hierro sigue el mecanismo de reacción en el orden reducción > complejación > protonación. Aunque los mecanismos y las velocidades de disolución han sido ampliamente estudiados con óxidos sintéticos se necesita trabajar más para dilucidar las velocidades de las distintas especies de Fe (46).

Se puede inferir que la disolución de hierro a baja temperatura es un proceso lento. Su eficacia, está fuertemente influenciada por la temperatura como un acelerador de la disolución, tal y como se vio en el apartado anterior. Esto se atribuye al hecho de que el aumento de la temperatura mejorará tanto la cinética de las reacciones, como la velocidad de difusión de los reactivos y de los productos de reacción. En otras palabras, a mayor temperatura y transferencia de masa, se produce una mayor remoción de hierro (47).

La Figura IV.14., muestra un gráfico del porcentaje de hierro disuelto con respecto al tiempo, para las concentraciones específicas de 0.5 M de tiosulfato de sodio y 0.9 M de ácido cítrico. Se observa un efecto notable en la cinética de la disolución a medida que aumenta la temperatura, las extracciones de hierro son de 47 %, 70 % y 92 % a 60, 75 y 90 ° C, respectivamente, después de 4 horas. Este comportamiento es probablemente debido por una parte, a la cinética de descomposición de tiosulfato y

por otra, a la formación de HSO_3^- que se acelera por el incremento de la temperatura, aumentando el poder reductor de la solución. El índice de blancura también mejoró con el aumento de la temperatura, desde 89.44 % a 93.21 % a 60°C y 90°C , respectivamente.

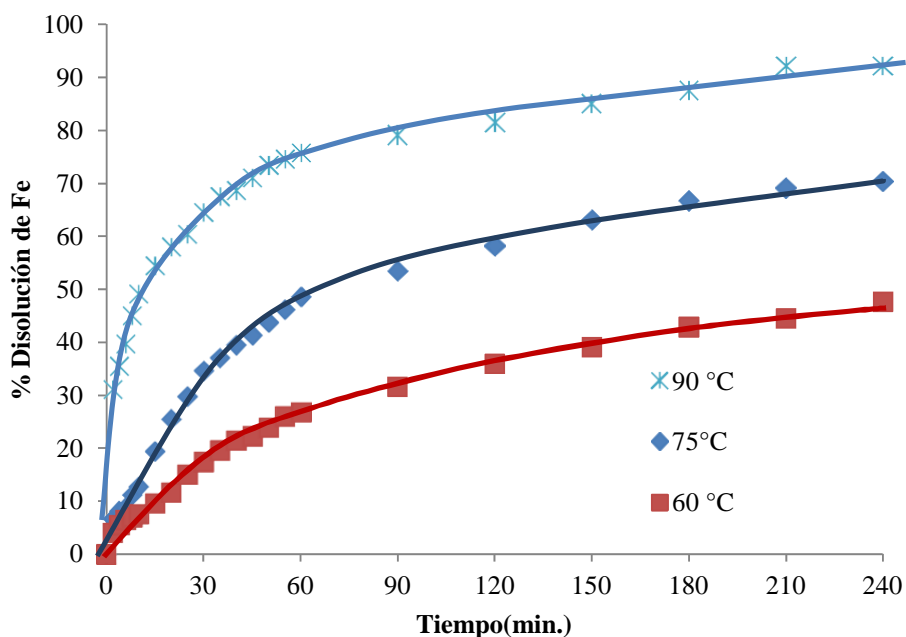


Figura IV.14. Efecto de la temperatura (60 , 75 y 90°C) en la disolución de hierro contenido en caolín con respecto al tiempo, 0.5 M de tiosulfato de sodio, 0.9 M de ácido cítrico y $\text{pH}=3$.

La Figura IV.15., muestra el efecto de la concentración de tiosulfato de sodio (0.1 , 0.3 y 0.5 M) a 90°C y $\text{pH} 3$. Sin duda, este parámetro tiene un pequeño efecto en la disolución de los óxidos de hierro contenidos en caolín. Esto es atribuido al hecho de que la reacción de dismutación (ecuación 3.1) del tiosulfato de sodio no es linealmente dependiente a la concentración a este valor de pH . El índice de blancura obtenido para estos casos fue de 91.39 , 92.10 y 93.71% para 0.1 , 0.3 y 0.5 , respectivamente.

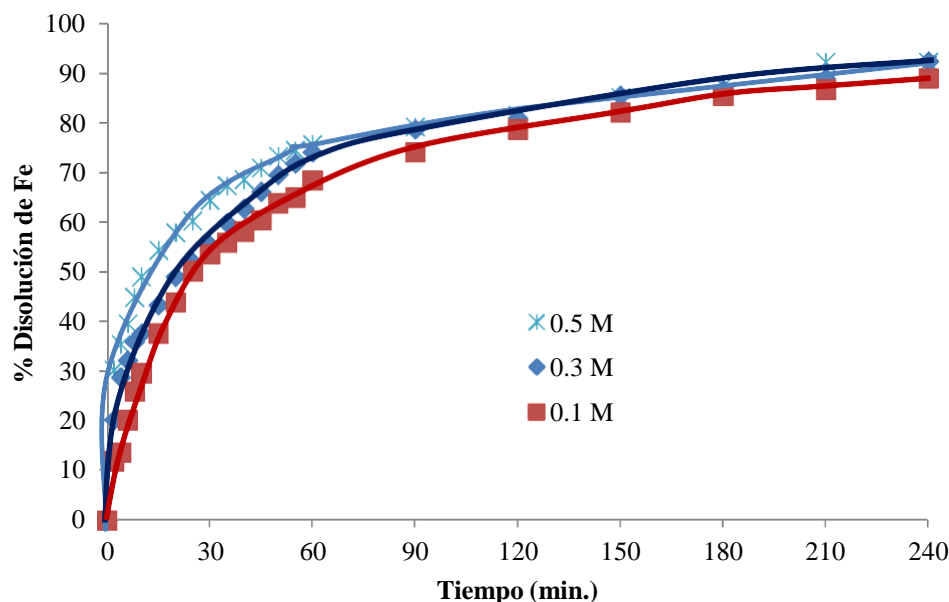


Figura IV.15. Efecto de la concentración de tiosulfato de sodio (0.1, 0.3 y 0.5) en la disolución de hierro contenido en caolín con respecto al tiempo, 0.9 M de ácido cítrico, pH 3 y 90°C.

El efecto de la concentración de ácido cítrico es mostrado en la Figura IV.16., la mayor disolución de hierro fue obtenida con 0.9 M del ácido (92.61%), fue disminuyendo conforme se bajo la concentración del cítrico, obteniendo 83.35% con 0.7 M y solo 77.13% con 0.5 M, estos resultados son una consecuencia de la habilidad complejante de la solución.

Por otra parte, el proceso de disolución es fuertemente afectado por el pH de la solución inicial (27). La Figura IV.17., muestra la disolución de hierro a 90 °C con respecto al tiempo, variando el pH de la solución. La cinética inicial es muy rápida en el rango de pH 2-3, resultando en más del 90% de hierro disuelto después de 4 horas. La disolución de hierro es más lenta a pH 1 (60% de hierro disuelto, véase figura IV.4.), ya que el ácido cítrico no se encuentra disociado en soluciones muy ácidas. Por el contrario, a pH 4 se dismuta rápidamente disminuyendo la velocidad de reducción del hierro férrico y en consecuencia la disolución de hierro (solo ~60% después de 4 horas). La mejor remoción de hierro fue de 93% a pH 3. El índice de blancura fue de 92.44, 92.13 y 87.08% para pH 3, 2 y 4, respectivamente.

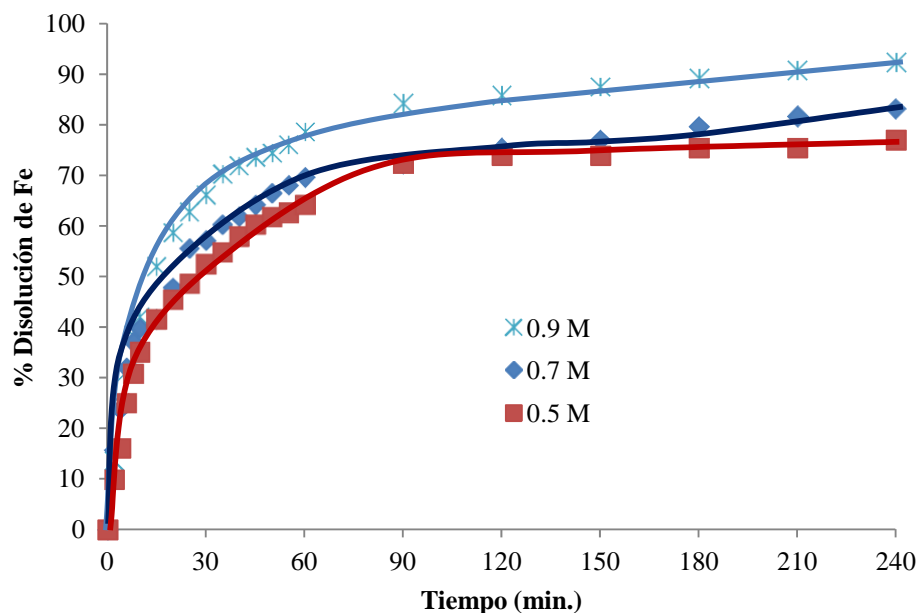


Figura IV.16. Efecto de la concentración de ácido cítrico (0.5, 0.7 y 0.9 M) en la disolución de hierro contenido en caolín con respecto al tiempo, 0.5 M de tiosulfato de sodio, pH=3 y 90 °C.

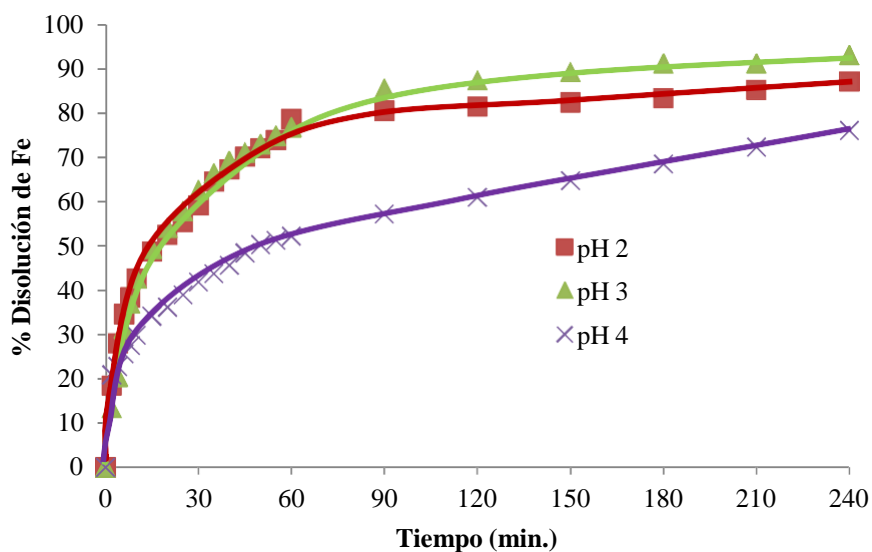


Figura IV.17. Efecto de la variación del pH (2, 3 y 4) en la disolución de hierro contenido en caolín con respecto al tiempo, 0.5 M de tiosulfato de sodio, 0.9 M de ácido cítrico y 90 °C.

El comportamiento antes mencionado se relaciona al grado de disociación del ácido cítrico, a los distintos valores de pH y a la velocidad de dismutación del tiosulfato de sodio, la cual incrementa con la acidez. El diagrama de distribución de especies presentado en la Figura IV.18, muestra las especies dominantes en solución en función del pH. El complejo $\text{Fe}(\text{HCit})^+$ es la especie que predomina en el rango de valor de pH donde se obtuvo la mejor disolución.

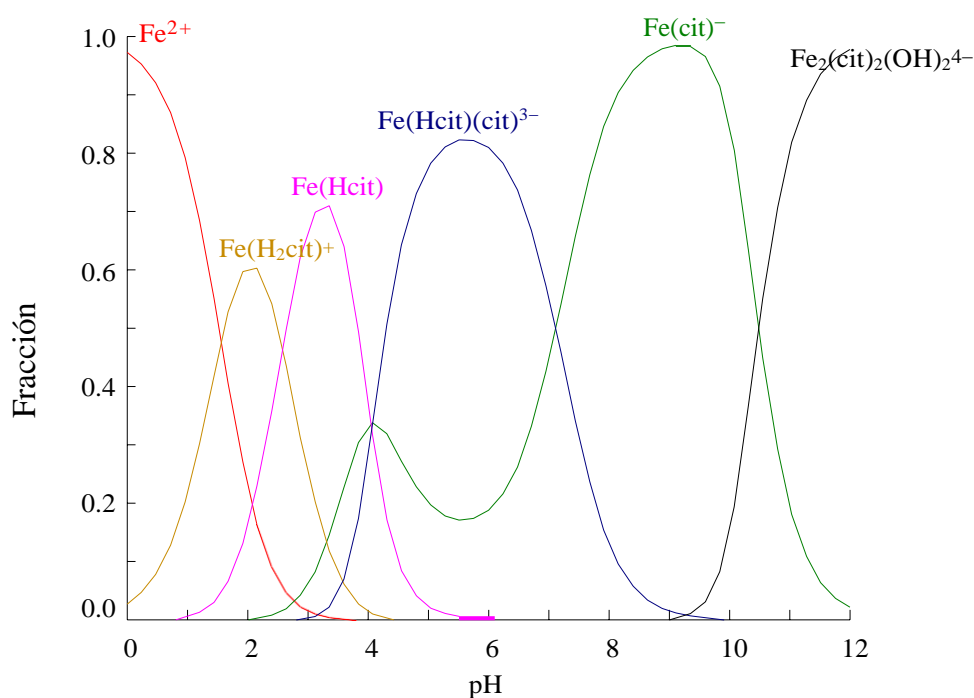
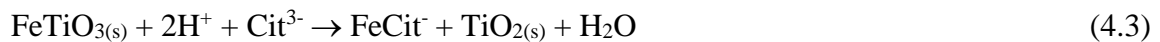
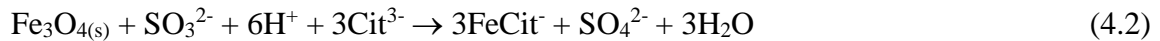
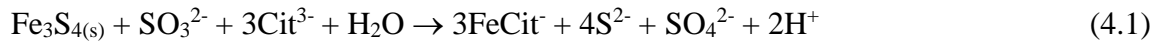


Figura IV.18. Diagrama de distribución de especies del sistema Fe^{2+} ($48.50 \mu\text{M}$), $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (0.5 M) y cit^{3-} (0.9 M) desarrollado en el software libre Medusa[®] (50).

IV.2.5. Mecanismo, cinética y modelado de la disolución de hierro en caolín

Diferentes estudios de la disolución de hierro del caolín han mostrado que el comportamiento cinético es significativamente dependiente de las especies de hierro presentes. En la caracterización de la caolinita presentada previamente (apartado IV.1) se encontró que contenía las especies de hierro, greigita (Fe_3S_4), magnetita (Fe_3O_4) e ilmenita (FeTiO_3).

Las tres fases de hierro son lixiviadas de distinta forma, cada una con su cinética específica. Las reacciones propuestas son las siguientes (48):



La greigita y la magnetita reaccionan de acuerdo al concepto de partícula decreciente, ya que todos sus productos de reacción son solubles. Por otra parte, la ilmenita sigue el modelo de núcleo decreciente ya que la reacción va dejando un material sólido sin reaccionar (TiO_2).

El total de hierro extraído en la solución es originado de la lixiviación combinada de las tres especies. Por lo tanto, el modelo puede ser iniciado por el establecimiento de este hecho en la siguiente ecuación:

Total de moles de hierro extraídos = hierro de la greigita + hierro de la magnetita + hierro de la ilmenita.

$$n_{\text{Fe ext}} = n_{\text{Fe greigita}} + n_{\text{Fe magnetita}} + n_{\text{Fe ilmenita}} = n_g + n_m + n_i \quad (4.4)$$

$$n_{\text{Fe ext}} = n_g^0 X_g + n_m^0 X_m + n_i^0 X_i = \sum_j n_j^0 X_j \quad (4.5)$$

Donde n_j^0 = moles iniciales de Fe de la especie j en la muestra

X_j = conversión fraccional de la especie j

g = especie greigita

m = especie magnetita

i = especie ilmenita

Si $n_{\text{Fe total}}^0$ es la cantidad total de hierro en la muestra de caolín, la fracción total de hierro extraído (\bar{X}_{Fe}) es representada por la siguiente ecuación:

$$\bar{X}_{\text{Fe}} = \frac{n_{\text{Fe ext}}}{n_{\text{Fe total}}^0} = w_g X_g + w_m X_m + w_i X_i \quad (4.6)$$

Donde w_j es la fracción de la fase j en la muestra.

El caolín es así mismo muy poroso y las especies de hierro son pequeñas partículas dentro de su matriz. El concepto de este modelo, supone que los fluidos reaccionantes penetran y reaccionan de forma simultánea en toda la partícula. A pesar de la pequeña resistencia a la difusión, se observa que la extracción de hierro en este sistema es muy lenta, probablemente debido a la cinética de reacción desfavorable. Por esta razón, para describir el proceso de lixiviación se utilizará el concepto de la reacción controlada por el núcleo decreciente (en el caso de la ilmenita) o partícula decreciente. Ya que cada especie de hierro reaccionará a su propia velocidad, es necesario calcular cada conversión individual para substituir en la ecuación (4.6).

Considerando una partícula de la especie j , con radio r_j , dentro del caolín, los moles del hierro extraído como función del tiempo son determinados por su velocidad de extracción ($k_j C_A$) y el área interfacial entre la partícula de la fase mineral y la solución ($4\pi r_j^2$). Simplificando, para todas las reacciones que aquí se consideran se supone una cinética de primer orden, aunque cualquier expresión cinética podría ser utilizada para desarrollar el modelo.

$$\dot{n}_j = 4\pi r_j^2 k_j C_A \tag{4.7}$$

Donde C_A = es la concentración del agente lixivante; tanto para la greigita y la magnetita, A es el ion bisulfito (SO_3^{2-}) y para la ilmenita, es el ion citrato (Cit^{3-}), ya que en la ilmenita el hierro solo está en la forma ferrosa y su extracción solo requiere un ligando complejante.

Por otra parte, la velocidad de contracción o disminución volumétrica de todas las partículas de óxido de hierro puede estar relacionada con la velocidad de extracción molar y expresarse como sigue:

$$\begin{aligned} n_j &= -\text{cambio de densidad molar del hierro en la fase } j \text{ en el caolín} * \frac{dV_j}{dt} \\ &= -\frac{\rho_{kaolin} X_{Fe}}{PM_{Fe}} W_j * \frac{d[4/3\pi r_j^3]}{dt} = -\frac{\rho_{kaolin} X_{Fe}}{PM_{Fe}} W_j * 4\pi r_j^2 \frac{dr_j}{dt} \end{aligned} \tag{4.8}$$

Donde ρ_{kaolin} es la densidad del caolín, X_{Fe} es la fracción en peso de hierro en el caolin y PM_{Fe} es el peso molecular del hierro.

Igualando la expresión de la velocidad de extracción del hierro a la de la velocidad de contracción de la particular, la siguiente ecuación es obtenida:

$$4\pi r_j^2 k_j C_{Aj} = -\rho_j * 4\pi r_j^2 \frac{dr_j}{dt}$$

$$k_j C_{Aj} = -\rho_j \frac{dr_j}{dt} \tag{4.9}$$

Dividiendo ambos lados por el radio de la particular original (R_j):

$$\frac{k_j C_{Aj}}{\rho_j R_j} = -\frac{d\left(\frac{r_j}{R_j}\right)}{dt} = -\frac{d\phi_j}{dt} \tag{4.10}$$

La ecuación para cada fase de la extracción de hierro puede ser expresada como sigue:

$$\frac{k_g C_{SO_3^{2-}}}{\rho_g R_g} = -\frac{d\phi_g}{dt}$$

$$\frac{k_m C_{SO_3^{2-}}}{\rho_m R_m} = -\frac{d\phi_m}{dt}$$

$$\frac{k_i C_{Cit^{3-}}}{\rho_i R_i} = -\frac{d\phi_i}{dt} \tag{4.11}$$

Integrando la expresión para cada fase entre $\frac{r_j}{R} = 1$ inicialmente y ϕ_g , la siguiente relación es obtenida para la conversión de greigita como función del tiempo:

$$1 - \phi_g = \frac{k_g C_{SO_3^{2-}}}{\rho_g R_g} t$$

$$1 - \phi_m = \frac{k_m C_{SO_3^{2-}}}{\rho_m R_m} t \tag{4.12}$$

$$1 - \phi_i = \frac{k_i C_{Cit^{3-}}}{\rho_i R_i} t$$

La conversión de cada fase (X_j) está relacionada con el radio de su partícula, $\frac{r_j}{R_j}$, de la siguiente manera:

$$X_j = 1 - \frac{\rho_j V_j}{\rho_j V_j^0} = 1 - \frac{\frac{4}{3}\pi r_j^3}{\frac{4}{3}\pi R_j^3} = 1 - \frac{r_j^3}{R_j^3} = 1 - \phi_j^3$$

$$\phi_j = (1 - X_j)^{1/3} \tag{4.13}$$

Donde V_j^0 = volumen inicial de la partícula y V_j = volumen de la partícula después del tiempo t , de lixiviación.

Sustituyendo la ecuación (4.13) en (4.12), la expresión para cada fase mineral es obtenida:

$$\begin{aligned}
 1 - (1 - X_g)^{1/3} &= \frac{k_g C_{SO_3^{2-}}}{\rho_g R_g} t \\
 1 - (1 - X_m)^{1/3} &= \frac{k_m C_{SO_3^{2-}}}{\rho_m R_m} t \\
 1 - (1 - X_i)^{1/3} &= \frac{k_i C_{Cit^{3-}}^{p_m R_m}}{\rho_i R_i} t
 \end{aligned} \tag{4.14}$$

Ya que la función con respecto a la conversión es la misma para todas las fases, las ecuaciones pueden ser sumadas y el tiempo factorizado. Adicionalmente, si el radio inicial de la partícula es aproximadamente el mismo, R, entonces la ecuación (4.14) se simplifica:

$$\begin{aligned}
 1 - (1 - X)^{1/3} &= \left[\frac{k_g C_{SO_3^{2-}}}{\rho_g R_g} + \frac{k_m C_{SO_3^{2-}}}{\rho_m R_m} + \frac{k_i C_{Cit^{3-}}}{\rho_i R_i} \right] t \\
 &= \frac{C_{SO_3^{2-}} - PM_{Fe}}{\rho_{kaolin} X_{Fe} R} \left[\frac{k_g}{w_g} + \frac{k_m}{w_m} + \frac{k_i \frac{C_{Cit^{3-}}}{C_{SO_3^{2-}}}}{w_i} \right] t
 \end{aligned} \tag{4.15}$$

La ecuación (4.15) representa una función que describe la velocidad de extracción del hierro global, cuando esta es controlada por la cinética de reacción. Este modelo se aplicó a los datos presentados en el apartado de IV.2.4.

Para el estudio del efecto de la concentración de tiosulfato de sodio sobre la velocidad de disolución de hierro se realizaron experimentos a diferentes concentraciones de éste (0.1, 0.3 y 0.5 M), mientras que los demás parámetros se mantuvieron constantes (90 °C, pH3 y 0.9 M de ácido cítrico). La Figura IV.19., muestra la representación gráfica de la ecuación (4.15) para las diferentes concentraciones de tiosulfato. En cada caso, tres pendientes específicas se identificaron, las cuales se atribuyen a las distintas cinéticas de reacción de las tres especies de hierro, sin embargo, no fue posible determinar cuál de las especies se lixivía más rápidamente. También se observa que la cinética no es fuertemente dependiente de la concentración de tiosulfato.

Cuando el logaritmo de las pendientes para cada especie es graficado contra el logaritmo de la concentración de tiosulfato (no se muestra), la cinética se observó que es aproximadamente de orden cero con respecto al tiosulfato. Este hecho no es de sorprender para la ilmenita, ya que su extracción no requiere de un agente reductor, el cual en este caso se origina de la descomposición de tiosulfato en soluciones ácidas (SO_3^{2-}) (véase ecuación 3.1). Por otra parte, el hierro férrico en la magnetita y la greigita, el cual debe ser reducido si se quiere extraer a pH 3, depende de la concentración del ión bisulfito (véase ecuación 3.2). Los resultados indicaron que la formación del ion bisulfito no está en función de la concentración de tiosulfato de sodio, probablemente debido a que este último está en gran exceso con respecto a $[\text{H}^+]$ a pH 3.

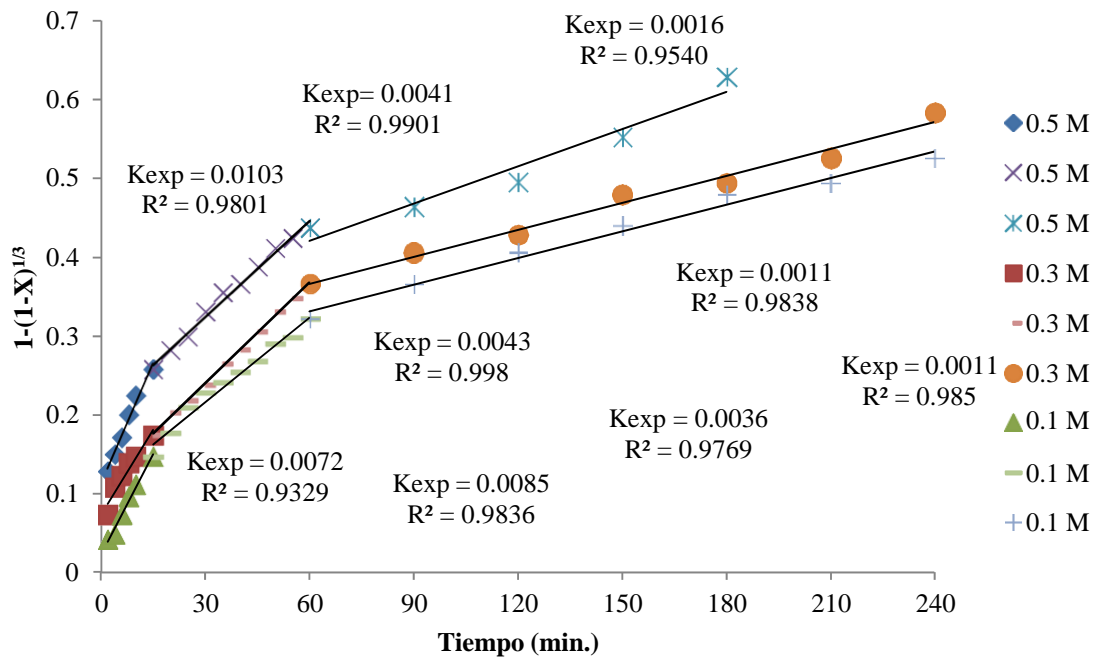


Figura IV.19. Representación gráfica de $1-(1-X)^{1/3}$ con respecto al tiempo de la disolución de hierro a partir de una arcilla caolinítica a diversas concentraciones de tiosulfato de sodio (0.1, 0.3 and 0.5 M) con 0.9 M de ácido cítrico, 90 ° C y pH 3.

En otra serie de experimentos, la concentración de ácido cítrico se varió (0.5, 0.7 y 0.9 M) y se mantuvieron constantes las otras variables (0.5 M de tiosulfato, pH 3 y 90°C).

La Figura IV.20., muestra la representación gráfica de la ecuación 4.15 a diferentes concentraciones de ácido cítrico, donde la cinética de las tres especies es evidente. Como puede observarse a partir de los valores de las pendientes, la concentración de ácido cítrico tiene un efecto significativo en todas las fases. En la Figura IV.21., se graficó el logaritmo de las pendientes de la Figura IV.20 en función del $\ln[\text{citrato}]$. Es interesante notar, que a pesar del gran error, la dependencia es relativamente clara: La cinética tanto de la primera como de la segunda fase son aproximadamente de primer orden con respecto a la concentración de ácido cítrico y la tercera fase es aproximadamente de segundo orden.

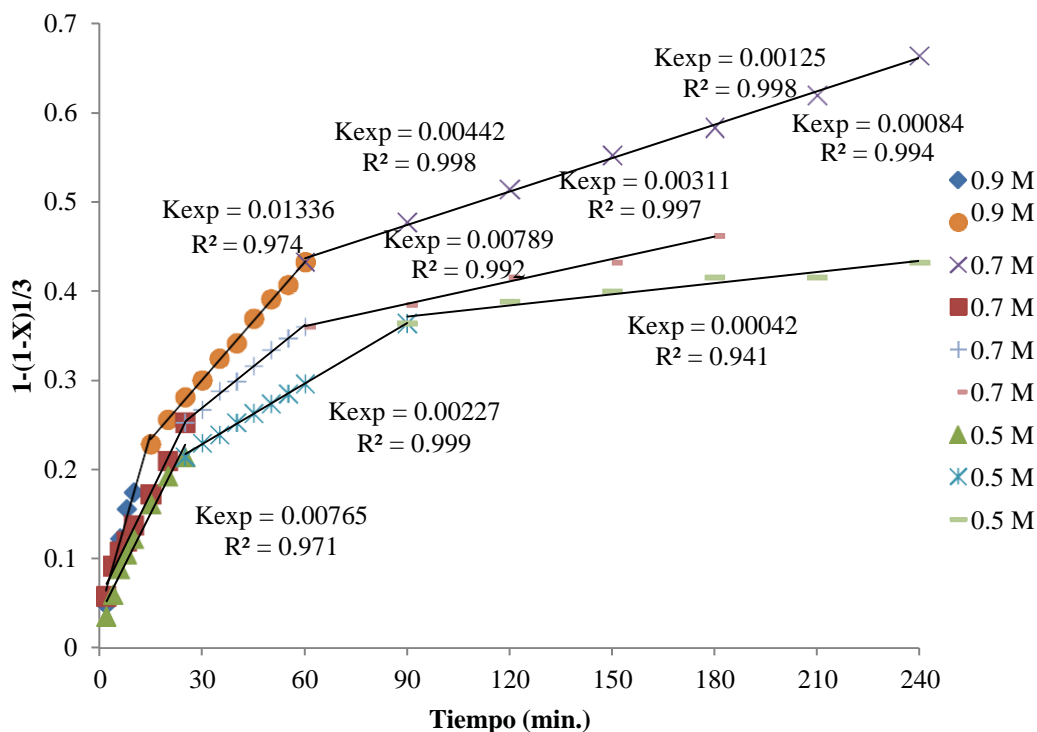


Figura IV.20. Representación gráfica de $1-(1-X)^{1/3}$ con respecto al tiempo de la disolución de hierro a partir de una arcilla caolinítica a diferentes concentraciones de ácido cítrico (0.9, 0.7 y 0.5 M), 0.5 M tiosulfato de sodio, pH 3 y 90 ° C.

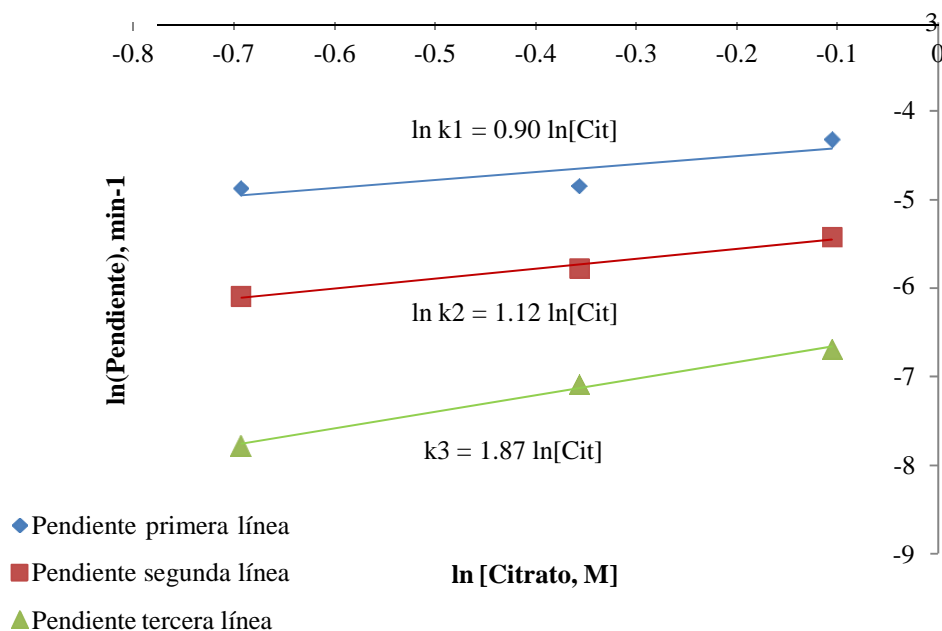


Figura IV.21. Logaritmo de las tres pendientes de la figura 2 con respecto al logaritmo de la concentración de citrato, usando 0.5 M de tiosulfato de sodio, pH 3 y 90 ° C.

En experimentos independientes, la extracción de hierro con un solo reactivo (citrato o tiosulfato), Figura IV.22., fue determinada a pH 3 y 90 °C, en un intento por distinguir las diversas fases mineralógicas. Cabe señalar que el ión ferroso debe ser soluble en estas condiciones de la solución mientras que el ión férrico no lo es sin un ligando reductor. Sin embargo, se observa en el mismo figura, la lixiviación a pH 3 y 90 °C con ácido sulfúrico, mostró extracciones de hierro despreciables (<1%). Por lo tanto, es difícil pero no imposible romper la estructura de los minerales, pero sin solubilizar todo el hierro; el hierro férrico no es lixiviado, permanece en la partícula de caolín probablemente como hematita (Fe_2O_3) o sulfuro férrico (Fe_2S_3). Adicionalmente, el ión citrato a estas condiciones puede oxidarse, como algunos otros ácidos carboxílicos (49), actuando como un agente reductor suplementario, aunque el tiosulfato se presume es más inestable. Por esta razón, no es de extrañar, que se haya encontrado que tanto el citrato como el tiosulfato solos tienen el poder de lixiviar gran parte del hierro (Figura IV.23.), aunque no completamente y a mucho menor velocidad.

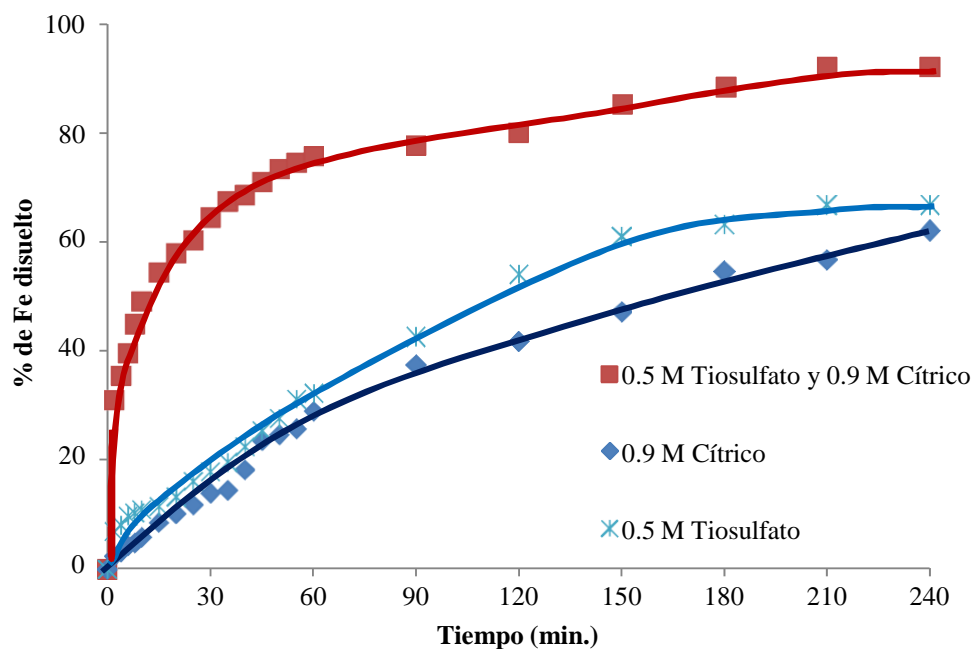


Figura IV.22. Disolución de hierro a partir de arcillas caoliníticas, comparando el uso de 0.5 M de tiosulfato, 0.9 M de ácido cítrico y el sistema combinado 0.5 M cítrico- 0.9 M tiosulfato a pH 3 y 90°C.

Fue posible utilizar los datos de la Figura IV.23., para distinguir las diferentes especies, el ion citrato lixivia el hierro de la ilmenita con o sin agente reductor a una velocidad similar, ya que se encuentra como ferroso. Por otra parte, las dos fases restantes (magnetita y greigita), se descomponen muy lentamente y dependen de la velocidad de oxidación del citrato. En la figura se observan sus correspondientes pendientes (primeras líneas) 0.0018 min^{-1} para el citrato y 0.0017 min^{-1} para el sistema combinado. Para la segunda y tercera línea (magnetita y greigita), se observa una cinética más lenta en la solución del citrato solo. Cuando se emplea solo el tiosulfato, la reducción de hierro puede ocurrir, pero sin el citrato, está limitada la extracción de los iones ferrosos, especialmente de la ilmenita.

En el apartado IV.2.4., se determinó que el pH de la solución tiene un efecto significativo en la velocidad de extracción del hierro. Los experimentos se llevaron a cabo variando este parámetro (pH 2, 3 y 4) mientras los otros parámetros se mantuvieron

constantes (90 ° C, 0.5 M de tiosulfato de sodio y 0.9 M de ácido cítrico). La Figura IV.24, muestra la representación gráfica del modelo $1-(1-X)^{1/3}$ para el efecto pH, donde se determinaron las pendientes (K_{exp}) y su coeficiente de correlación lineal. Similar a los otros estudios de las variables, la contribución de las tres especies de hierro puede ser percibida. Sin embargo, en este caso hay algunas diferencias interesantes que podrían llevar a la identificación de las especies. La primera y segunda pendientes son más pronunciadas a menor valor de pH (2 y 3) que a pH 4. Esto podría corresponder a una mayor velocidad de descomposición del tiosulfato, produciendo más agente reductor, SO_3^{2-} . Se espera que tanto la magnetita como la greigita respondan mejor a las concentraciones elevadas de bisulfito.

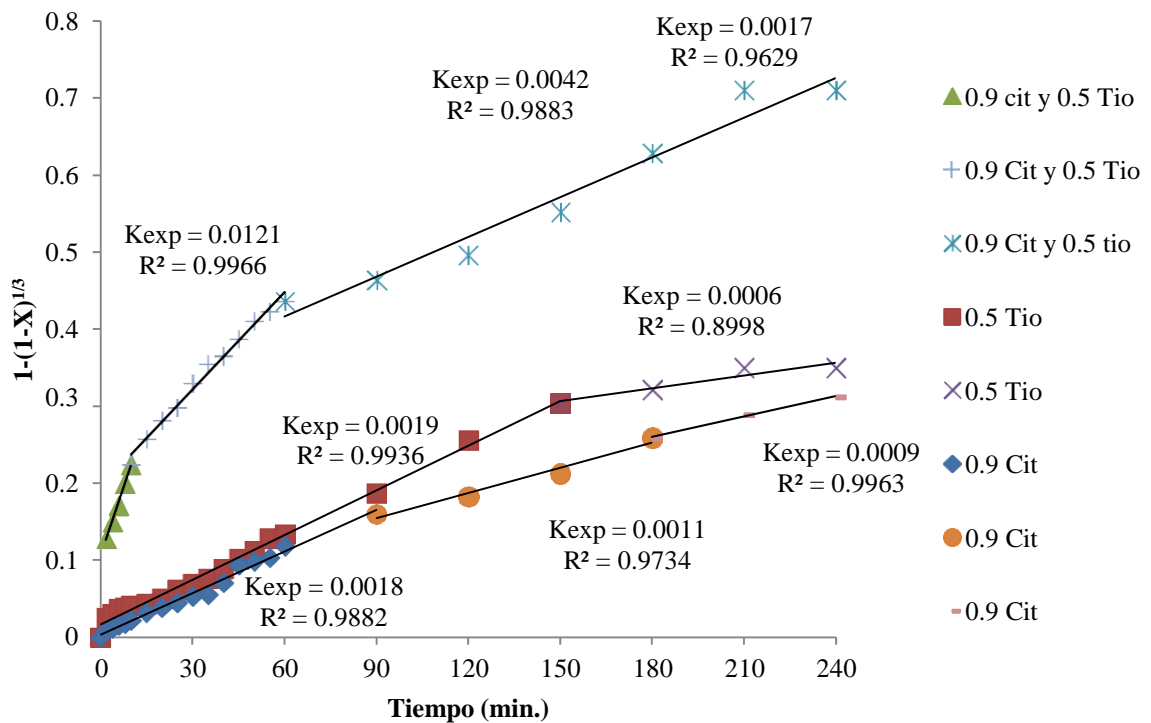


Figura IV.23. Representación gráfica de $1-(1-X)^{1/3}$ con respecto al tiempo de la disolución de hierro a partir de una arcilla caolinítica, comparando el uso de 0.5 M tiosulfato, 0.9 M de cítrico y el sistema combinado de 0.5 M cítrico con 0.9 M tiosulfato en la disolución de hierro a pH 3 y 90°C.

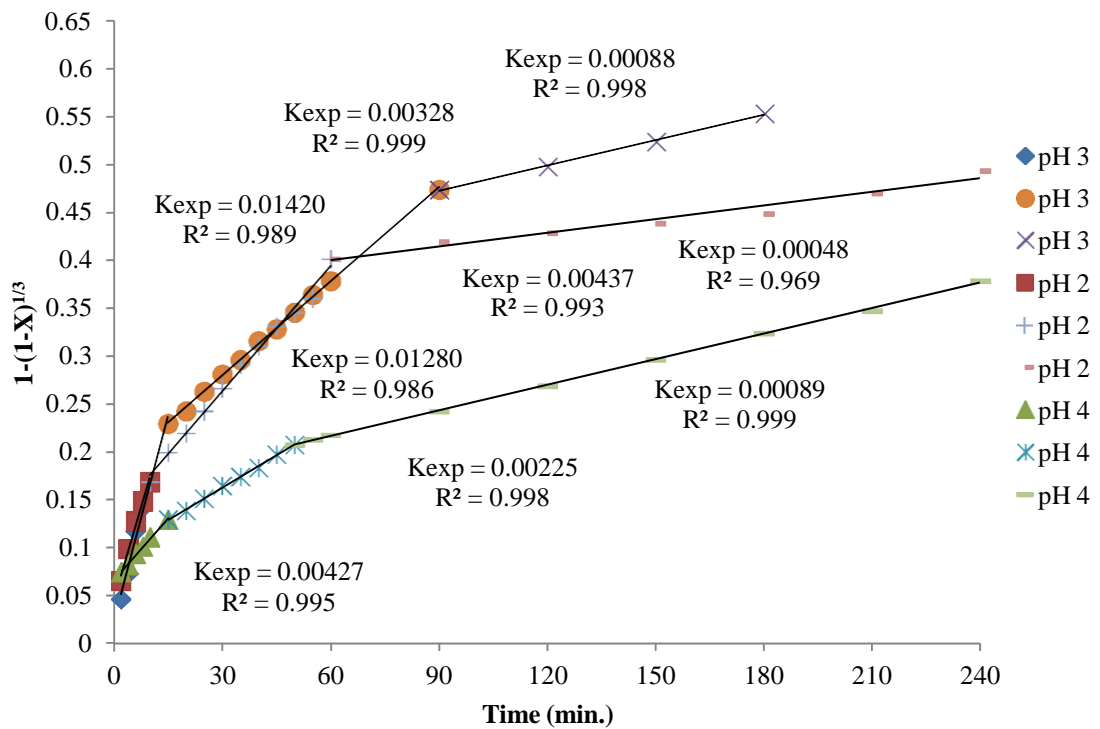


Figura IV.24. Representación gráfica de $1-(1-X)^{1/3}$ con respecto al tiempo de la disolución de hierro a partir de una arcilla caolinítica a diferentes valores de pH (2, 3, 4), en 0.5 M tiosulfato de sodio, 0.9 M de ácido cítrico y 90 ° C.

La Figura IV.25., muestra un gráfico del logaritmo de las pendientes como una función del pH (proporcional al $\ln[H^+]$), donde se demuestra la distinta naturaleza de las reacciones. Se observa que mientras que la primera y la segunda líneas muestran una creciente tendencia a valores de pH bajos, lo contrario ocurre para la tercera línea. Esto es consistente con el hecho de que la ilmenita no requiere de una reducción para lixiviarse y que el ión citrato está más dissociado y por lo tanto, está disponible para complejar al ión ferroso a mayores valores de pH. A pesar de esto, su cinética es generalmente más lenta que las otras dos fases, probablemente debido a que es más estable. Esta afirmación, es soportada por la energía libre de Gibbs de formación de la ilmenita ($\Delta_f G^0 = -277 \text{ Kcal mol}^{-1}$), la cual tiene un valor más negativo comparada a aquellas de las otras especies, magnetita ($\Delta_f G^0 = -242.3 \text{ Kcal mol}^{-1}$) y greigita ($\Delta_f G^0 = -69 \text{ Kcal mol}^{-1}$) (50) (51). A juzgar por sus estabilidades termodinámicas, la primera especie por disolver es la greigita, seguida de la magnetita y finalmente la ilmenita.

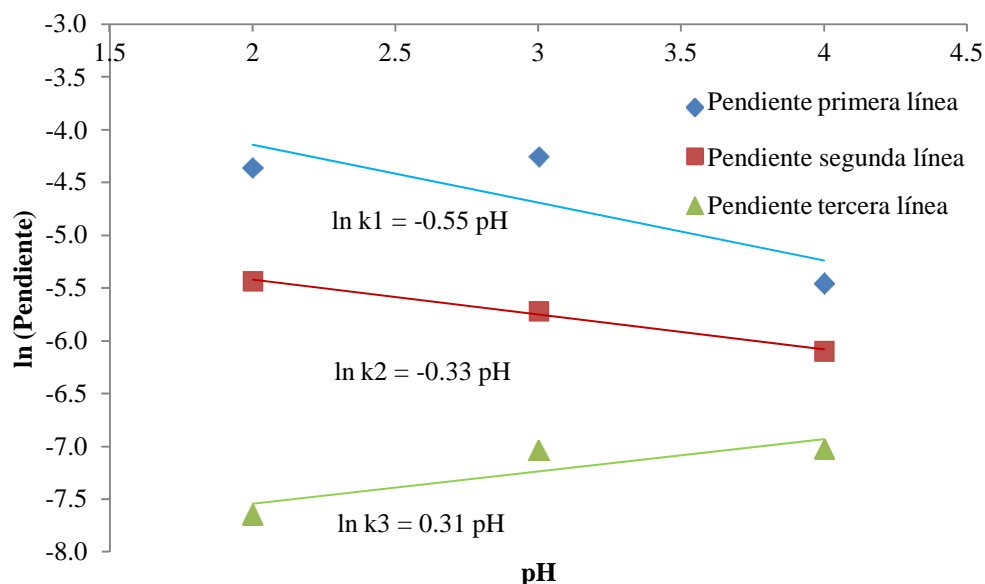


Figura IV.25. Logaritmo de las tres pendientes de la figura 5 con respecto a la solución pH, utilizando 0.5 M de tiosulfato de sodio, 0.9 M de ácido cítrico a 90°C.

El efecto temperatura fue evaluado en otra serie de experimentos a 60, 75 y 90 °C, manteniendo los otros parámetros constantes (0.5 M de tiosulfato, 0.9 M de ácido cítrico y pH 3). En la Figura IV.26., los datos son graficados de igual manera que en las figuras IV.19., IV.20. y IV.24. Se calcularon las pendientes para cada temperatura y especies minerales. Los resultados a 90 °C muestran el comportamiento de tres distintas disoluciones, las cuales corresponden a la ilmenita, magnetita y greigita. A menores temperaturas, es difícil distinguir entre la primera y segunda pendiente. Por esta razón, las pendientes se consideran casi iguales.

Un gráfico de Arrhenius mostró la variación del logaritmo de las pendientes de la Figura IV.26., contra $1/T$ (Figura IV.27.). Los resultados de las energías de activación calculadas de las pendientes ($-E_a/R$) son 65, 31 y 33 kJ mol^{-1} , para la primera, segunda y tercera especie. Los valores calculados sugieren que la disolución de hierro de la arcilla caolinítica es controlada por la cinética química.

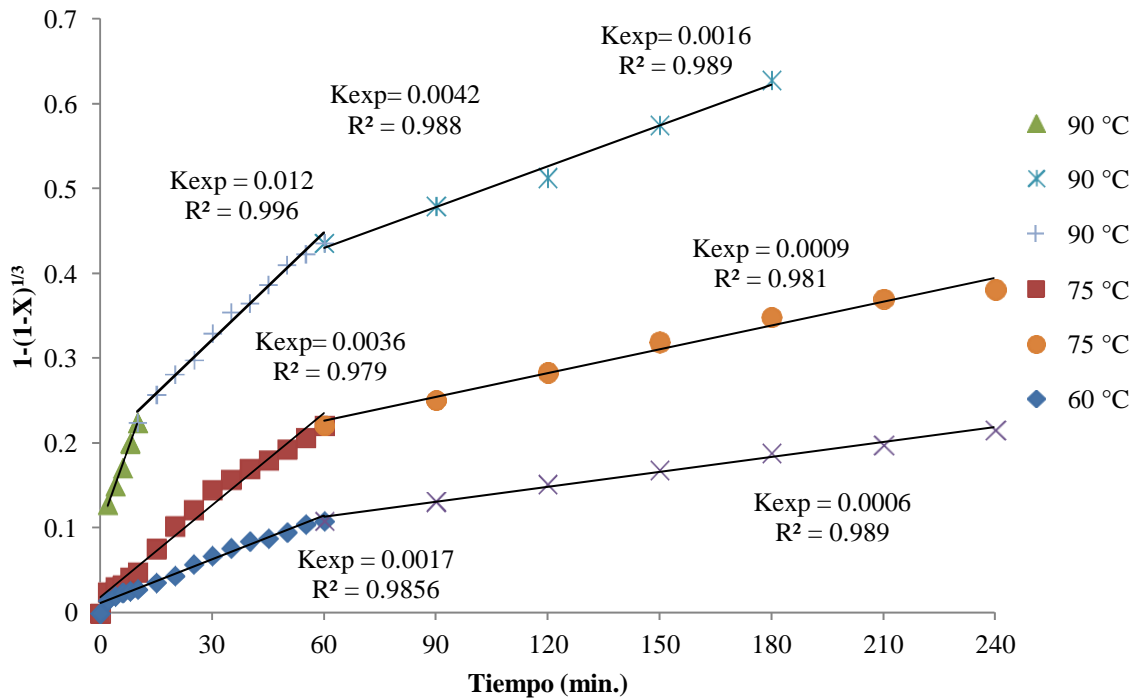


Figura IV.26. Representación gráfica de $1 - (1-X)^{1/3}$ con respecto al tiempo de la disolución de hierro a partir de una arcilla caolinítica a diferentes temperaturas (90, 75 y 60 °C) con 0.5 M de tiosulfato de sodio y 0.9 M de ácido cítrico a pH 3.

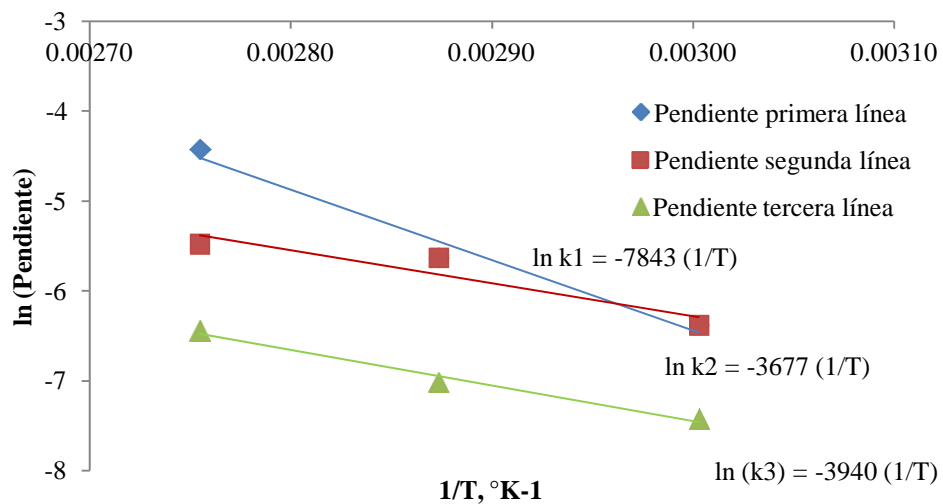


Figura IV.27. Gráfico de Arrhenius de la disolución de hierro a partir de una arcilla caolinítica (60-90°C), utilizando las pendientes obtenidas de la figure 7, con 0.5 M tiosulfato de sodio y 0.9 M de ácido cítrico a pH 3.

IV.2.6. Caracterización de los minerales lixiviados

La caracterización de materiales se refiere al establecimiento de las características de un material determinado a partir del estudio de sus propiedades físicas, químicas, estructurales, etcétera. Por ello se llevó a cabo la caracterización mediante DRX, absorción atómica y reflectancia de las principales muestras de caolín lixiviadas con la finalidad de hacer un comparativo con la caracterización del mineral de partida. La Tabla IV.9 muestra los resultados de la caracterización final de las principales muestras. Se observa que la mejor disolución de hierro fue con las condiciones 0.5 M de tiosulfato de sodio, 0.9 M de ácido cítrico, pH 3 y 90 °C y su índice de blancura mejoró significativamente de 87.08 a 93.71%.

Tabla IV.9. Extracción de hierro e índice de blancura de la muestra de partida (sin lixiviar) y de las principales muestras lixiviadas. Tiempo de lixiviación: 4 horas

CARACTERÍSTICA DE LA MUESTRA	EXTRACCIÓN DE HIERRO (A.A)	ÍNDICE DE BLANCURA
Caolín de partida	0.77 %	87.08%
pH 1, 90 °C, 0.9 M Cítrico, 0.5 M Tiosulfato	70.47%	89.56%
pH 2, 90 °C, 0.9 M Cítrico, 0.5 M Tiosulfato	97.02%	92.44%
pH 3, 45 °C, 0.5 M Tiosulfato, 0.9 M Cítrico	17.94%	89.44%
pH 3, 60 °C, 0.5 M Tiosulfato, 0.9 M Cítrico	40.15%	91.91%
pH 3, 90 °C, 0.5 M Tiosulfato, 0.9 M Cítrico	96.10%	93.21%
pH 3, 90 °C, 0.1 M Tiosulfato, 0.9 M Cítrico	91.39%	92.10 %
pH 3, 90 °C, 0.3 M Tiosulfato, 0.9 M Cítrico	92.10%	91.39%
pH 3, 90 °C, 0.5 M Tiosulfato, 0.9 M Cítrico	95.08%	93.71%
pH 3, 60 °C, 0.5 M Tiosulfato, 0.9 M Cítrico	47.74%	92.13%
pH 3, 75 °C, 0.5 M Tiosulfato, 0.9 M Cítrico	70.41 %	92.85%
pH3, 90 °C, 0.5 M Tiosulfato	66.89 %	87.50%

De acuerdo a los resultados anteriores, se caracterizó mediante DRX la muestra en la que se observó la mejor disolución de hierro e índice de blancura con la finalidad de determinar si desaparecieron las especies asociadas con el hierro en el caolín lixiviado. La Figura IV.28 muestra tanto el difractograma de la muestras del caolín de partida como del caolín lixiviado con 0.5 M de tiosulfato de sodio, 0.9 M de ácido cítrico, pH 3 y 90 °C, las líneas punteadas remarcan los picos asociados a las especies de hierro (ilmenita, magnetita y greigita). Se observa en el difractograma del caolín lixiviado que para los picos relacionados tanto a alguna especie de hierro como al caolín u óxidos de silicio su intensidad disminuyó significativamente y en la mayoría de los casos los picos asociados únicamente al hierro desaparecieron.

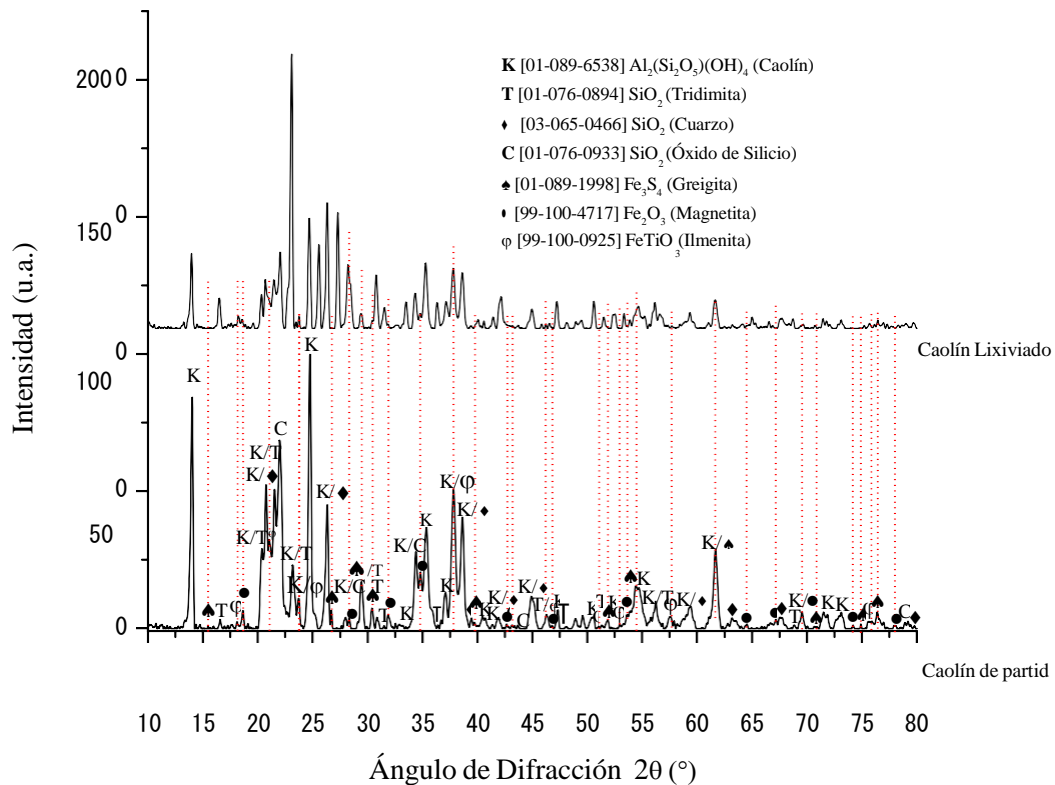


Figura IV.28. Difractograma del mineral caolinítico proveniente de Huayacocotla, Veracruz, tamaño de partícula -100 +250 mallas y del mineral lixiviado con 0.9 M de ácido cítrico, 0.5 M de tiosulfato de sodio, pH 3 y 90 °C.

La Figura IV.29 muestra el cambio físico de color del caolín, en la muestra de caolín sin lixiviar se observa una coloración beige y el caolín lixiviado muestra un cambio de color

a blanco.



Figura IV.29. Muestras de a) Caolín de partida y b) Caolín lixiviado.

CONCLUSIONES

En este trabajo fue posible estudiar el blanqueo de arcillas caoliníticas proveniente de Huayacocotla, Veracruz, México por medio de lixiviación utilizando tiosulfato de sodio y ácido cítrico, concluyendo lo siguiente:

La caracterización inicial mediante DRX puso en evidencia que las especies de hierro contenidas en la partícula de caolín se encontraban presentes como: ilmenita, greigita y magnetita. Además, se encontró la especie caolinita y algunas otras impurezas como tridimita, cristobalita y cuarzo. La presencia de estos compuestos fue corroborada mediante EDS identificando mediante este análisis la sílice y la alúmina, los cuales son compuestos propios de la caolinita y la presencia de otras impurezas como son óxidos de titanio, óxido de hierro, óxido de sodio, óxido de magnesio, óxido de potasio, óxido de calcio y azufre. Por otra parte, mediante espectrometría de absorción atómica (EAA) se determinó que el contenido de hierro en el mineral de partida fue de 0.077% con un índice de blancura de 87.08%.

Se estudiaron los efectos concentración de ácido cítrico y tiosulfato de sodio, temperatura y pH en la disolución de hierro de las arcillas caoliníticas mediante un diseño estadístico de experimentos completo 2^4 desarrollado en el software Minitab 16 Statistical, se realizó un análisis de ANOVA y distintos gráficos estadísticos que indicaron que la temperatura y el pH son fuertemente significativos al igual que la concentración de ácido cítrico, pero ésta última en menor magnitud. El diseño estadístico de experimentos proporciona una idea de cómo afectan los diversos factores evaluados sobre la disolución de hierro. Sin embargo, no se sabe porque algunos factores influyen más que otros ó la razón del comportamiento, por lo que es importante estudiar otros aspectos como son, las distintas especies de hierro y su complejación, haciendo uso de diagramas de especiación o bien de distintas herramientas termodinámicas, además estudiar a profundidad el mecanismo y la cinética de disolución para así vislumbrar lo que ocurre en el sistema.

En ese sentido, se estudió el comportamiento de la disolución de distintas especies de hierro (hematita, magnetita y un mineral que contenía una combinación de magnetita-hematita) y se compararon con las especies encontradas en el caolín (magnetita, greigita e ilmenita). Las mejores disoluciones (99%) se obtuvieron para las especies contenidas en la arcilla caolinítica y para la muestra de magnetita. Las otras especies de hematita y la combinación de hematita-magnetita presentaron una cinética muy lenta debido a que la hematita es más estable.

Se estudió el efecto del citrato-tiosulfato en la disolución de óxidos de hierro contenidos en el caolín. El tiosulfato de sodio, se convirtió en bisulfito (HSO_3^-) que actuó como un agente reductor sobre el hierro férrico de las especies greigita y magnetita. Una vez reducido el Fe (III) a Fe (II) es quelado por el citrato (cit^{3-}). Para el caso de la ilmenita, el hierro se encuentra como ferroso y solo fue necesario el uso del ión citrato para complejarlo, promoviendo la disolución del mineral. La cinética de extracción de hierro de las tres fases mineralógicas y su dependencia sobre las variables importantes (pH y concentraciones de citrato y tiosulfato) se relacionaron con la especiación de citrato en la solución y la velocidad de descomposición del tiosulfato. Por un lado, la complejación de hierro (II) con el ion citrato aumenta de acuerdo con el pH. De lo contrario, la descomposición del tiosulfato (producción de bisulfito) se ve favorecida por valores de pH más bajos. Por consiguiente, se observó un máximo en la extracción de hierro a pH 3. Por otro lado, todos los procesos se mejoraron con las concentraciones de reactivos y la temperatura más elevadas.

Se estudió el mecanismo, la cinética y el modelado de la disolución de hierro en el caolín en donde se determinó que la greigita y la magnetita reaccionan de acuerdo al modelo de partícula decreciente y la ilmenita sigue el modelo de núcleo decreciente. Se utilizó la cinética de primer orden para desarrollar el modelo y se calcularon las energías de activación de todas las especies, dando como resultado que la disolución de hierro de la arcilla caolinítica es controlada por la cinética química.

Se estudiaron las características físicas y químicas del caolín lixiviado. La mejor disolución de hierro en la arcilla caolinítica fue de 95% utilizando 0.9 M de ácido

cítrico, 0.5 M de tiosulfato de sodio, pH 3 y 90 °C. Se mejoró el índice de blancura de 87% a 93%. Por otra parte, el difractograma del caolín lixiviado mostró una disminución significativa en los picos asociados a las especies de hierro y al caolín u óxidos de silicio, encontrando que los picos asociados únicamente al hierro, desaparecieron.

De acuerdo a todo lo anterior se concluye que el modelo planteado y el tratamiento cinético efectuado, dependerá de las especies de hierro predominantes en las arcillas caoliníticas y que gran peso recaerá en la adecuada caracterización, tanto inicial, como final de las mismas.

REFERENCIAS

1. **Secretaría de economía.** *Los yacimientos de caolín en la región del noreste de Veracruz son por su cantidad y calidad los más ricos del país.* [En línea] 2004.
http://portal.veracruz.gob.mx/pls/portal/docs/PAGE/CEJM/ARCHIVOSPDFS/HUAYA_PDF/CAOLIN.PDF.
2. **Murray, H.** *Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Applications of Kaolins, Bentonites, Palygorskitesepiolite, and Common Clays* . Netherlands : Elsevier, 2007.
3. **Secretaría de economía.** *Perfil del Mercado del Caolín.* [En línea] Octubre de 2007.
http://www.economia.gob.mx/files/comunidad_negocios/industria_comercio/informacionSectorial/minero/mineria_estadisticas_300513/estadisticas_perfiles_caolin_0513.pdf.
4. *Effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay.* **Panda, A.K., y otros.** 1-3, 2010, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 363, págs. 98-104, .
5. *Extracción de Hierro de una Arcilla Caolinítica con Ácido Oxálico: Estudio Preliminar Usando un Método Estadístico de Diseño de Experimentos.* **Muñiz V., M.S., Martínez. L., A. y De la Garza R., I. M.** Coahuila : s.n., 2007 . 1er. Congreso Internacional en Recursos Minerales y Energéticos . págs. 92-98.
6. *Blanqueo de Arcillas Mediante la eliminación de Hierro en la Etapa de Quemado.* **González, P.A., Perino, E. y Ruiz, M. del C.** 2003. Jornadas SAM/CONAMET/Simposio Materia 2003. págs. 768-771.
7. *Leaching of iron from kaolins by a spent fermentation liquor: influence of temperature, pH, agitation and citric acid concentration.* **Cameselle, C., y otros.** 1995, Journal of Industrial Microbiology, Vol. 14, págs. 288-292.
8. *Beneficio de una Arcilla Caolinítica de la Región de Barichara (Santander) para la Fabricación de Refractarios.* **Pérez, G., Vargas, Y. y Córdoba, E.** 164, 2010, DYNA, Vol. 77, págs. 29-39.
9. **Freedonia.** *World Kaolin to 2015 - Industry Market Research, Market Share, Market Size, Sales, Demand Forecast, Market Leaders, Company Profiles, Industry Trends.* [En línea] Febrero de 2012. [Citado el: 19 de Febrero de 2014.]
<http://www.marketresearch.com/Freedonia-Group-Inc-v1247/Kaolin-6830341/>.

10. *Development of a Bleaching Process for a Kaolin of Industrial Interest by Oxalic, Ascorbic, and Sulfuric Acids: Preliminary Study Using Statistical Methods of Experimental Design.* **Veglio, F., y otros.** 1996, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 35, págs. 1680-1687.
11. *Cinética de Lixiviación en la extracción de hierro en una arcilla caolinítica usando ácido gálico.* **Reyes, C.V., Carrillo, F.R. y Martínez, A.** 289, Coahuila : s.n., 2011, Geomimet.
12. **Cornell, R.M. y Schwertmann, U.** *The Iron Oxide.* Alemania : Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, 2003.
13. **Chang, R. y College, W.** Química. 2002, Cinética química, págs. 509-519.
14. *Mechanisms of dissolution of iron oxides in aqueous oxalic acid solutions.* **Panias, D., y otros.** Greece : s.n., 1996, Hydrometallurgy, Vol. 42, págs. 257-265.
15. *Reductive Dissolution of Magnetite by Solutions Containing EDTA and Fe(II).* **Borghi, E. B., y otros.** 2, Argentina : s.n., 1988, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 130, págs. 299-310.
16. *Photoreductive dissolution of colloidal iron oxide: Effect of citrate.* **Waite, T. D. y Morel, F. M. M.** 1, USA : s.n., 1984, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 102.
17. *Designing a process of kaolin bleaching in an oxalic acid enriched medium by Aspergillus niger cultivated on biodiesel-derived waste composed of glycerol and fatty acids.* **Musial, I., Cibis, E. y Rymow, W.** 3, 2011, Applied Clay Science, Vol. 52, págs. 277-284.
18. *Dissolution of Magnetite by Mercaptocarboxylic Acids.* **Borghi, E.B., Morando, P.J. y Blesa, M.A.** 8, 1991, Langmuir, Vol. 7, págs. 1652-1659.
19. **Upadhyaya, G.S.** *Problemas de Termodinámica y Cinética en Metalurgia.* Buenos Aires : Genrinis, 1979. págs. 181-207.
20. **Ballester, A., Verdeja, L.F. y Sancho, J.** Metalurgia Extractiva. *Fundamentos, Volumen I.* Vallehermoso : Sintesis, S.A. , 2000, pág. 173.
21. **Levenspiel, O.** *Chemical reaction engineering.* New York : 2nd ed. John Wiley, 1972.
22. *Value addition of paper coating grade kaolins by the removal of ultrafine coloring impurities.* **Raghavan, P., Chandrasekhar, S. y Damodaran, A.D.** 4, 1997, International Journal of Mineral Processing, Vol. 50, págs. 307-316.

23. *Characterization, beneficiation and utilization of a kaolinite clay from Assam, India.* **Saikia, N.J., y otros.** 1-2, 2003, Vol. 24, págs. 93-103.
24. *Removal of the Discoloring Contaminants of an East Georgia Kaolin Clay and its Dewatering.* **Asmatulu, R.** 2002, Eng. Env. Sci., Vol. 26, págs. 447-453.
25. *Separation of titaniferous impurities from kaolin by high shear pretreatment and froth flotation.* **Raghavan, P., y otros.** 1-2, 2004, Applied Clay Science, Vol. 25, págs. 111-120.
26. *Leaching kinetics of iron from low grade kaolin by oxalic acid solutions.* **Martínez, A., y otros.** 4, 2011, Applied Clay Science, Vol. 51, págs. 473-477.
27. *Dissolution of hematite in acidic oxalate solutions.* **Taxiarchou, M., y otros.** 3, Grecia : s.n., 1996, Hydrometallurgy, Vol. 44, págs. 287-299.
28. *Dissolution of hematite in acidic oxalate solutions: the effect of ferrous ions addition.* **Panias, D., y otros.** Greece : s.n., 1996, Hydrometallurgy, Vol. 43, págs. 219-230.
29. *Interactions of Metal Hydrous Oxides with Chelating Agentes.* **Chang, H. CH. y Matijevic, E.** 2, 1983, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 92, págs. 479-488.
30. *Dissolution of iron oxides using oxalic acid.* **Lee, S.O., y otros.** 3-4, 2007, ScienceDirect, Vol. 87, págs. 91-99.
31. *Interactions of Metal Hydrous Oxides with Chelating Agents. 7. Hematite-Oxalic Acid and -Citric acid Systems .* **Zhang, Y., Kallay, N. y Matijevic, E.** 1985, American Chemical Society, Vol. 1, págs. 201-206.
32. *Effect of organic acids on ferric iron removal from iron-stained kaolinite.* **Ambikadevi, V.R. y Lalithambika, M.** 3-4, 2000, Applied Clay Science, Vol. 16, págs. 133-145.
33. *Iron leaching from China clay with oxalic acid: effect of different physico-chemical parameters.* **Mandal, S.K. y Banerjee, P.C.** 1-4, 2004, International Journal Mineral Processing, Vol. 74, págs. 263-270.
34. *Leaching of limonitic laterite ore by acidic thiosulfate solution.* **Li, G., y otros.** China : s.n., 2011, Minerals Engineering, Vol. 24, págs. 859-863.
35. *Reductive acid leaching of laterite and metal oxides — A review with new data for Fe(Ni,Co)OOH and a limonitic ore.* **Senanayake, G., y otros.** 1-4, 2011, Hydrometallurgy, Vol. 110, págs. 13-32.

36. *New formulations for iron oxides dissolution*. **Chiarizia, R. y Horwitz, E.P.** USA : s.n., 1991, Hydrometallurgy, Vol. 27, págs. 339-360.
37. *Process development of kaolin pressure bleaching using carbohydrates in acid media*. **Veglio, F. y Toro, L.** 3-4, 1994, International Journal of Mineral Processing, Vol. 41, págs. 239-255.
38. *Dissolution of Iron Oxides and Oxyhydroxides in Hydrochloric and Perchloric Acids*. **Sindhu, P.S, y otros.** 4, 1981, Clay and Clay Minerals , Vol. 29, págs. 269-276.
39. *Study on the kinetics of iron oxide leaching by oxalic acid*. **Lee, S. O., y otros.** 2006, International Journal of Mineral Processing , Vol. 80, págs. 144-152.
40. *A kinetic study of the leaching of a Nigerian ilmenite ore by hydrochloric acid*. **Olanipekun, E.** 1, 1999, Hydrometallurgy, Vol. 53, págs. 1-10.
41. **KTH.** Chemical Equilibrium Diagrams. [En línea] 26 de Abril de 2013. [Citado el: 28 de Mayo de 2014.] <http://www.kth.se/en/che/medusa/chemeq-1.369367>.
42. **SGM.** GeoInfoMex. [En línea] 03 de Marzo de 2014. [Citado el: 15 de Mayo de 2014.] <http://mapasims.sgm.gob.mx/GeoInfoMexDB/>.
43. *3.13 – Citric Acid*. **Kirimura, K., Honda, Y. y Hattori, T.** 2011, Industrial Biotechnology and Commodity Products, Vol. 3, págs. 135-142.
44. **Bristhar Laboratorios C.A.** Ácido cítrico (E330). [En línea] 2010. [Citado el: 20 de Enero de 2013.] <http://www.bristhar.com.ve/acidocitrico.html>.
45. **Nedrom Ibérica.sl.** FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD (MSDS) ÁCIDO CÍTRICO MONOHIDRATADO. [En línea] 09 de Julio de 2004. [Citado el: 08 de Abril de 2014.] <http://www.google.com.mx/url?sa=t&rc=j&q=&esrc=s&source=web&cd=4&ved=0CEMQFjAD&url=http%3A%2F%2Fwww.nedrom.com%2Fpdf%2Fmsds%2FMSDS.ACIDO%2520CITRICO%2520MONOHIDRATO.152.V2.040709.pdf&ei=qwdEU9TIFo2FyQGdmoHoBg&usg=AFQjCNE-FyCDKpxgNNKchi3OkDX3L9cBtQ&sig2=W>.
46. **Fundación Wikimedia, Inc.** Tiosulfato. [En línea] 9 de Marzo de 2013. [Citado el: 20 de Marzo de 2013.] <http://es.wikipedia.org/wiki/Tiosulfato>.
47. **Grupo TRANSMERQUIM.** HOJA DE DATOS DE SEGURIDAD-TIOSULFATO DE SODIO PENTAHIDRATADO. [En línea] Septiembre de 2011. [Citado el: 08 de Abril de 2014.] http://www.google.com.mx/url?sa=t&rc=j&q=&esrc=s&source=web&cd=3&ved=0CDsQFjAC&url=http%3A%2F%2Fwww.gtm.net%2Fimages%2Fes%2Fnuestrosproductos%2F%2FTIOSULFATO%2520DE%2520%2520SODIO%2520PENTAHIDRATADOa%2520revision.pdf&ei=2QxEU_SbK6H7yAHVpYGADw&usg=AFQj.

48. **Lee, S. O.** *Dissolution of iron oxides by oxalic acid.* Sydney : The University of New South Wales, 2005. págs. 4-5.
49. *Solubility and dissolution of iron oxides.* **Schwertmann, U.** 1991, Plant and Soil, Vol. 130, págs. 1-25.
50. *Iron removal from kaolin using thiourea assisted by ultrasonic wave.* **Xia, G., y otros.** 1, 2012, Ultrasonics Sonochemistry, Vol. 19, págs. 38-42.
51. *Electrochemistry and dissolution kinetics of magnetite and ilmenite.* **White, A.F., Peterson, M.L y Hochella, M.F.** 8, 1994, Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 58, págs. 1859-1875.
52. *Mechanism of dissolution of magnetite by oxalic acid-ferrous ion solutions.* **Blesa, M. A., y otros.** 22, 1987, Inorganic Chemistry, Vol. 26, págs. 3713–3717.
53. **Perry, R. H. y Chilton, C. H.** *Biblioteca del Ingeniero Químico.* Estado de México : McGraw-Hill, 1984. págs. 3-192-3-193. Vol. I.
54. *A computational Approach to predicting the formation of iron sulfide species using Stability Diagrams.* **Anderko, A. y Shuler, P. J.** 6, 1997, C'ompurrrs& Geoscience, Vol. 23, págs. 647-658.
55. *Acidic dissolution of hemtite: kinetic and thermodinamyc investigations with oxalic acid.* **Salmimies, R., y otros.** 2012, International Journal of Mineral rocessing , Vols. 110-111, págs. 121-125.
56. *Reductive Dissolution of Magnetite by Solutions Containing EDTA and Fe(II).* **Borghini, E.B., y otros.** 2, 1989, Journal of Colloidal and Interface Science , Vol. 130, págs. 299-310.
57. *Iron removal from kaolin using thiourea assisted by ultrasonic wave.* **Xia, G., y otros.** 1, 2012, Ultrasonics Sonochemistry, Vol. 19, págs. 38-42.