



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO**

---

---

**INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA**  
**ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y MATERIALES**  
**MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES**

**“Proceso de purificación del caolín hidalguense.  
Impacto al medio ambiente”**

**TESIS**

**Que para obtener el grado de  
Maestra en Ciencias de los Materiales**

**PRESENTA:**

**Ing. Esperanza Baños López**

**DIRECTOR:**

**Dr. Fidel Pérez Moreno**

**CO-DIRECTOR:**

**Dr. Felipe Legorreta García**

**Mineral de la Reforma, Hgo. Junio 2015**



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO  
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA  
DIRECCIÓN

**M. en A. Julio César Leines Medécigo**

Director de Administración Escolar

PRESENTE

Por este conducto le comunico que el jurado asignado a la pasante, de la Maestría en Ciencias de los Materiales, **Esperanza Baños López**, con número de cuenta 205698, quien presenta el trabajo de tesis titulado "Proceso de Purificación del caolín hidalguense. Impacto al medio ambiente", después de revisar el trabajo en reunión de sinodales, ha decidido autorizar la impresión del mismo una vez realizadas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación se anotan las firmas de conformidad de los integrantes del jurado.

PRESIDENTE: Dr. Raúl Moreno Tovar  
SECRETARIO: Dr. Felipe Legorreta García  
VOCAL: Dr. Fidel Pérez Moreno  
SUPLENTE: Dr. Edgar Cardoso Legorreta

Sin otro particular, reitero a Usted la seguridad de mi atenta consideración.

ATENTAMENTE

"Amor, Orden y Progreso"  
Mineral de la Reforma, Hidalgo, junio del 2015.

Dr. Orlando Avila Torres  
Director del ICBI



Ciudad Universitaria Carretera Pachuca-Tulancingo  
Km. 4.5. s/n Col. Carboneras C.P. 42184  
Mineral de la Reforma, Hidalgo, México.  
Tel: (771)7172000 ext. 2230, 2231



---

## *DEDICATORIAS*

A Dios por mirarme con ojos de amor y bondad para lograr esta meta.

A mi familia por haberme brindado ánimo y fortaleza.

A mis padres por apoyarme incondicionalmente, por sus consejos, y motivación.

A mis hijos por su confianza y el gran amor que me inspiran dándole sentido a mi vida.

A mis compañeros por su solidaridad y apoyo.

---

---

## *AGRADECIMIENTOS*

A mi director de tesis por brindarme la oportunidad de formar parte de su equipo de trabajo, por su tiempo, consejos, apoyo y paciencia.

A cada uno de mis profesores por su estímulo constante.

A mis compañeros y amigos por su cariño y motivación.

Al personal del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo por su apoyo durante la realización de este proyecto.

---

---

Este trabajo de investigación se realizó en la Unidad Central de Laboratorios y en los Laboratorios del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

---

---

Avances de este trabajo de investigación se presentaron en los siguientes congresos:

- V Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería en Materiales. “Impacto al medio ambiente del proceso de purificación de caolín en planta piloto” Lugar del evento: Villahermosa, Tabasco los días 3 y 4 de marzo de 2014 en modalidad oral.
  - XI Encuentro de la Participación de la Mujer en la Ciencia. “Purificación de caolín en planta piloto: Impacto al medio ambiente” Lugar del evento: León, Guanajuato del 12 al 16 de marzo de 2014. Modalidad Cartel.
  - XII Congreso Internacional y XIX Congreso Nacional de Ciencias Ambientales. “Evaluación de la disminución del impacto al medio ambiente del proceso de purificación de caolín”. Lugar del evento: Acapulco, Guerrero del 11 al 13 de junio de 2014. Modalidad oral
-

---

## ABREVIATURAS

<b>AIPEA</b>	Asociación Internacional Para el Estudio de las Arcillas
<b>ACGIH</b>	American Conference of Governmental Industrial Hygienists
<b>CMS</b>	Clay Minerals Society
<b>C<sub>L</sub></b>	Concentración leída en el equipo
<b>C<sub>mi</sub></b>	Concentración en la muestra inicial
<b>C<sub>r</sub></b>	Concentración real en la fracción analizada
<b>C<sub>t</sub></b>	Concentración en la solución en el tiempo t
<b>ChI</b>	Clorita
<b>DRX</b>	Difracción de Rayos X
<b>EAA</b>	Espectroscopia de Absorción Atómica
<b>EFSA:</b>	European Food Safety Authority
<b>EMBRAPA:</b>	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuaria. (Rio de Janeiro, RJ)
<b>Eh</b>	Potencial redox
<b>F<sub>d</sub></b>	Factor de dilución
<b>Fel-k</b>	Feldespató potásico
<b>g</b>	Gramo
<b>°C</b>	Grados Celsius
<b>HNO<sub>3</sub></b>	Ácido nítrico
<b>H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	Ácido oxálico
<b>h</b>	Hora
<b>IARC:</b>	International Agency for Research on Cáncer.
<b>ICP</b>	Atomic emission spectroscopy inductively coupled plasma
<b>INEGI</b>	Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática
<b>keV</b>	Kilo electrón Volts

---

---

<b>kg</b>	Kilogramo
<b>kV</b>	Kilovolts
<b>ktn</b>	Kilotoneladas
<b>L</b>	Litro
<b>mA</b>	Miliamperio
<b>MEB</b>	Microscopía Electrónica de Barrido
<b>µg</b>	Microgramo
<b>meq</b>	Miliequivalentes
<b>µS</b>	Micro siemens
<b>min</b>	Minuto
<b>mL</b>	Mililitro
<b>MOP-LT</b>	Microscopía óptica de polarización con luz transmitida.
<b>NIOSH:</b>	National Institute for Occupational Safety and Health.
<b>NTP:</b>	National Toxicology Program
<b>NMX</b>	Norma Mexicana
<b>NOM</b>	Norma Oficial Mexicana
<b>OSHA:</b>	Administración de Seguridad y Salud Ocupacional
<b>pH</b>	Potencial hidrógeno
<b>Pla</b>	Plagioclasas
<b>ppm</b>	Partes por millón
<b>pK<sub>a</sub></b>	Logaritmo negativo de la constante de disociación del ácido.
<b>T</b>	Tetraedros de sílice.
<b>TGA</b>	Análisis Termogravimétrico.
<b>O</b>	Octaedros de alúmina y oxhidrilos
<b>Ox-Fe</b>	Óxido de hierro
<b>%DER</b>	Porcentaje de desviación estándar relativo
<b>V<sub>af</sub></b>	Volumen de aforo
<b>V<sub>m</sub></b>	Volumen de muestra
<b>UNEP:</b>	United Nations Environment Program

---

## ÍNDICE

	Página
<b>RESUMEN</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>I. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
<b>II. JUSTIFICACIÓN</b> .....	<b>3</b>
<b>III. OBJETIVOS</b> .....	<b>4</b>
III.1. Objetivo general.....	4
III.2. Objetivos específicos .....	4
<b>IV. ANTECEDENTES</b> .....	<b>5</b>
IV.1. Arcillas caoliníticas.....	5
IV.2. Propiedades físicas y químicas de la caolinita .....	7
IV.2.1. Estructura del caolín.....	10
IV.2.2. Composición química.....	11
IV.3. Producción del Caolín en México.....	16
IV.4. Producción del Caolín en el estado de Hidalgo. ....	19
IV.5. Usos industriales del caolín .....	20
IV.6. Proceso de explotación del caolín. ....	22
IV.7. Pureza del caolín en sus diferentes aplicaciones .....	23
IV.8. Métodos de purificación de caolín .....	24
IV.9. Normas para producción de caolín .....	26
<b>V. MATERIALES Y MÉTODOS</b> .....	<b>29</b>
V.1. Localización de la Mina de explotación de caolín.....	29
V.2. Método de Purificación de caolín.....	30
V.3. Proceso de trituración y reducción de tamaño de partícula .....	31
V.4. Muestreo .....	31
V.5. Determinación de humedad.....	31
IV.6. Métodos de análisis de control de calidad del caolín.....	32
V.7. Análisis Granulométrico .....	33
V.7.1. Determinación de tamaño de partícula en seco .....	33
V.7.2. Determinación de tamaño de partícula por Laser.....	34
V.8. Atrición.....	34
V.9 Sedimentación.....	35
V.1.0. Lixiviación.....	36
V.1.1. Lavado.....	36

---

V.1.2. Re-utilización de licores y lavados.....	36
V.1.3. Desalinización .....	37
V.1.4. Caracterización mineralógica de residuos sólidos.....	37
V.1.5. Análisis químicos.....	38
V.1.6. Análisis Termogravimétrico.....	39
<b>VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>40</b>
VI.1. Proceso de purificación.....	40
VI.2. Caracterización por Microscopía óptica de polarización (MOP-LT) de caolín y cristales obtenidos del proceso .....	44
VI.3. Caracterización por Espectroscopia de difracción de rayos X (DRX) de caolín y sólidos cristalinos .....	49
VI.4 Caracterización por microscopía electrónica de barrido de caolín y sólidos cristalinos .....	54
VI.5. Análisis Termogravimétrico (TGA).....	60
VI.6. Análisis químicos de soluciones acuosas .....	61
VI.7 Evaluación de riesgos para la salud humana y efectos sobre el medio ambiente.....	64
<b>VII. CONCLUSIONES.....</b>	<b>67</b>
<b>VIII. RECOMENDACIONES.....</b>	<b>69</b>
<b>IX. REFERENCIAS .....</b>	<b>70</b>
<b>GLOSARIO DE TÉRMINOS .....</b>	<b>76</b>

---

---

**Lista de Tablas**

<b>Figura</b>		<b>Página</b>
1.	Equilibrios representativos en fase acuosa de Fe y Ti con $H_2C_2O_4$	14
2.	Equilibrios Fe (III) y Fe (II), forman complejos con $H_2C_2O_4$ , presenta los $pK_a$ de 1.25 y 4.29 a una fuerza iónica de 0, y pH de 1.5	15
3.	Producción de Minerales en Hidalgo.	19
4.	Ingresos producción minera.	20
5.	Aplicaciones de la arcilla caolinítica con características específicas.	21
6.	Especificaciones del caolín en la industria.	23
7.	Características del caolín hidratado y calcinado.	32
8.	Atrición de caolín con $Na_8P_6O_{19}$ al 2 %, pH de 7.0, 25°C, por 15 min a 2500 rpm.	42
9.	Productos obtenidos de la purificación de caolín en Laboratorio y prospectiva en reactor de planta piloto.	44
10.	Fases minerales de muestras de caolín.	49
11.	Fases minerales de cristales de licores de lixiviación.	54
12.	Porcentaje elemental de sólidos cristalinos analizados por MEB-EDS del tratamiento de purificación del caolín.	56
13.	Análisis multielemental de soluciones acuosas.	62
14.	Análisis de las características de las soluciones acuosas del proceso de purificación de caolín.	63
15.	Análisis de productos de las fases de tratamiento de caolín.	65

---

---

**Lista de Figuras**

<b>Figura</b>		<b>Página</b>
1	Minerales de silicoaluminatos agrupados de acuerdo a la unión de sus capas.	6
2.	Principales propiedades del caolín.	10
3.	Estructuras laminares tetraédricas y octaédricas del caolín.	11
4.	Estructura básica del caolín.	12
5.	Diagrama de proyección de la capa laminar 1:1 de la caolinita sobre el plano (001)	13
6.	Usos industriales del caolín nacional.	17
7.	Importaciones mexicanas de caolín.	18
8.	Proceso de explotación de caolín.	22
9.	Imagen de ubicación del municipio de Agua Blanca, Hgo., México	29
10	Proceso de purificación de caolín.	30
11	Diversos tipos de coloración caolines	33
12	Analizador de tamaño de partícula por difracción de Laser LS13 320	34
13	Celda Denver para realizar la atrición del caolín.	35
14	Separación de minerales con alto contenido de sílice del caolín por sedimentación-decantación.	35
15	Reactor para lixiviación de caolín.	36
16	Difractómetro de rayos X	37
17	Distribución de tamaño de partícula de caolín por ajuste del molino de disco.	40
18	Tamaño de partícula de caolín con el módulo Laser modelo LS13 320	41
19	Comparación de caolín sin tratar y tratado para eliminar impurezas.	43
20	Caolín sin tratamiento de color beige de textura arcillosa.	45
21	Partículas de caolín de grano muy fino con morfología que va del tipo subhedral (Subh) a anhedral (Anh), cloritas (Chl), (Qz-OxFe) óxidos de hierro.	45

---

---

22	Minerales de alto relieve plagioclasas (Pla) con óxido de hierro (Ox-Fe) y posible feldespato potásico (Fel-k)	46
23	Minerales de posible clorita (Chl), cuarzo (Qz).	46
24	Muestras atricionadas donde predomina el cuarzo (Qz) y la presencia de posible clorita (Chl)	47
25	Muestra minerales de plagioclasa (Pla), feldespato (Felk).	47
26	Cristalización de licores y lavados de la lixiviación del caolín. Presenta partículas de tipo euhedral (Euh) y anhedral (Anh).	48
27	Muestras presentan una moderada birrefringencia, feldespatos (Felk) y plagioclasas (Pla).	48
28	Patrón de difracción de rayos X de caolín sin tratar, se indican las principales reflexiones asociadas a: cuarzo, cristobalita, caolinita, tridimita, hematita y rutilo.	50
29	Patrón de difracción de rayos X de caolín atricionado.	51
30	Patrón de difracción de rayos X de caolín lixiviado.	52
31	Patrón de difracción de rayos X de a) caolín inicial, b) atricionado y c) lixiviado en el proceso de purificación.	53
32	Fotomicrografía de caolín inicial	55
33	Fotomicrografía de caolín atrición	55
34	Fotomicrografía de caolín lixiviado con ácido oxálico	56
35	Fotomicrografía de Imágenes de Lavado 1	57
36	Fotomicrografía de Imágenes de Lavado 2	58
37	Cristales obtenidos de la destilación con rotavapor: a) licores; b) primer lavado; c) dos lavados; d) tres lavados; e) cristales obtenidos por sedimentación.	59
38	Termograma de caolín inicial y purificado.	60

---

## RESUMEN

El estado de Hidalgo, México, cuenta con yacimientos de caolines de calidad variable y para su aprovechamiento es necesarios purificarlo para que sea de alta calidad, con la finalidad de disminuir su importación e incrementar su uso en la ciencia y tecnología de nuevos materiales.

Se justifica la posibilidad de instalar una planta piloto para determinar las variables que afectan el proceso de purificación y evaluar el impacto que pueda generarse al medio ambiente por la instalación de una planta de este tipo.

El objetivo del presente trabajo es evaluar el efecto del impacto al medio ambiente del proceso de purificación de caolín con  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  y  $\text{Na}_8\text{P}_6\text{O}_{19}$ .

En la metodología, el caolín se atriciona con  $\text{Na}_8\text{P}_6\text{O}_{19}$  al 2% y se lixivia con  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  0.5 M por 2.0 h a 94 °C para eliminar las impurezas; posteriormente se lava con agua caliente, se filtra y seca a temperatura ambiente.

Los resultados que se obtuvieron son 27.8 % de residuos con alto contenido de sílice, 72.1 % de caolín purificado. En este proceso se obtienen 13.8 % de sólidos cristalinos que en su mayoría son mezclas de oxalatos, sulfatos y aluminosilicatos de Fe y Na.

Las soluciones acuosas del primer proceso de lixiviación no permitieron la sedimentación de sílice del caolín de un segundo proceso, por lo que fue necesario hacer una destilación del agua para recuperarla y reutilizarla en la lixiviación del mineral. Esta etapa disminuirá el riesgo a la salud humana por los altos contenidos de sólidos que se recuperaran y reducirá el efecto al impacto al medio ambiente por salinización de suelos fértiles y contaminación de mantos freáticos.

Los sólidos que se obtengan del proceso de purificación del caolín deberán ser enviados a industrias para que los utilicen en sus procesos con la finalidad de que tengan una función útil, reducir el impacto al medio ambiente y riesgos a la salud humana.

**ABSTRACT**

In Hidalgo State, Mexico, It have kaolin mining of variable quality and for its use it is necessary its purification to obtain a high quality product, the finality is to diminish its import and increase its use in science and technology of new material.

It justifies the possibility to install a pilot plant to determine variables that affect kaolin purification process and to evaluate the environment impact for installation of a plant of this type.

The objective of this study is evaluate the environmental impact of kaolin purification process using  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  and  $\text{Na}_8\text{P}_6\text{O}_{19}$ . In the methodology, kaolin was attritioned with 2%  $\text{Na}_8\text{P}_6\text{O}_{19}$  and leaching with 0.5 M  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  by 2.0 h at 94 °C to remove its impurities, after that, the kaolin was washed with hot water, filtered and dried at room temperature.

Results that were obtained are 27.8 % of residues with high content of silica and 72.1 % kaolinite. In this process was obtained 13.8 % of crystalline solids formed for mixture of oxalates, sulphates, ferrum and sodium-aluminosilicates.

Aqueous solutions of the first leaching process did not allow silica sedimentation in the second leaching process, so it was necessary to do a distillation to get water for reusing it in ore leaching process. This step will diminish human health risk and environmental impact by high quantities of solids obtained, and the salinization of fertile areas and groundwater pollution will be reduced.

The solids that will be obtained by leaching process should be sent to industries where they will be employed in them processes to have a utility and reduce the human health risk and environmental impact.

## I. INTRODUCCIÓN

México posee una gran cantidad de reserva de minerales metálicos y no metálicos distribuidos a lo largo del país entre los que destaca la producción de caolín debido al amplio uso que se le da a este mineral. La producción se ha ido incrementado a través de los años y en el último censo se detectó que la producción ascendió a 372.5 kilo toneladas (ktn) con ganancias de 936.7 millones, lo que motiva a continuar con la explotación de ellos; los principales productores de este mineral se encuentran en los estados de Durango, Querétaro, Chihuahua, Zacatecas, Veracruz, Tlaxcala, Puebla e Hidalgo (INEGI, 2012; De Jesús, 2008)

Sin embargo, debido a la presencia de impurezas que contiene de Fe, Ca, Mg, Si y Ti principalmente como óxidos, la calidad del caolín es variable y se puede determinar por evaluación de algunos parámetros como por ejemplo, coloración, textura, humedad y contenido de materia orgánica, entre otros.

La calidad del caolín es muy importante en virtud de que de ésta depende en principio el precio de venta a granel y después la aplicación que se le vaya a dar a esta materia prima debido a que puede ser utilizado para la elaboración de cerámicos, vidrios, caucho, insecticidas, fármacos, cosmético, como recubrimiento y soporte para pigmentos para papel y pinturas etc. (Saikia, *et al.*, 2003; Obaje, Omada, & Dambatta, 2013; Sánchez-Soto, *et al.*, 2014)

Actualmente, la elaboración de materiales cerámicos se ha incrementado debido a la gran cantidad de aplicaciones que tienen, ya que se puede elaborar fibra óptica, diferentes tipos de sensores, partes de motores de combustión interna, herramientas de corte, etc. (Sánchez-Soto, *et al.*, 2014). Por tal motivo, se requiere de que el caolín sea lo más puro posible para mejorar las propiedades de los materiales actuales e incrementar sus aplicaciones.

Debido a que el caolín que es explotado presenta gran variabilidad de calidad, es necesario que éste se purifique y pueda ser utilizado en el mejoramiento de las propiedades químicas, térmicas, eléctricas y mecánicas de los materiales acorde a las nuevas tecnologías. (Sánchez-Soto, *et al.*, 2014).

---

Existen diversas técnicas de purificación de caolín para eliminar las impurezas que contiene, entre las que destacan la separación magnética de alta intensidad, lavados con ácidos orgánicos e inorgánicos, tamizado, y floculación con ultrasonido, entre otros (Saikia, *et al.*, 2003; Llop, *et al.*, 2010).

Recientemente en algunos países como Francia e Inglaterra, han utilizado un hidrociclón dispersivo para obtener caolines enriquecidos grado sanitario, el cual ha mejorado las propiedades físicas, químicas y mecánicas de los caolines naturales (Ignatova, *et al.*, 2013).

En México, existen pocas empresas dedicadas a la purificación de caolines por lo que la explotación principal es rudimentaria debido a la variabilidad de calidades. En Hidalgo no hay empresas para la purificación de estas, por lo que cabe la posibilidad de establecer una o más, de tal manera que se requiere realizar estudios a nivel laboratorio y planta piloto para establecer las mejores condiciones de operación.

Además es necesario realizar una evaluación de la ubicación de instalación de la planta, capacidad de material a tratar, consumo de reactivos, agua y energía; factores que son importantes para identificar, describir, evaluar y desarrollar medios de mitigación potencial para reducir el efecto al impacto al medio ambiente.

La evaluación de impacto al medio ambiente debe considerar aspectos de ambientes bióticos y abióticos, socio económicos y de salud pública.

A nivel Mundial hay una gran preocupación por las afectaciones que se está haciendo por la instalación de Industrias al medio ambiente y a la salud, por tal motivo agencias Internacionales, Nacionales y Regionales están emitiendo Normativas, y procedimientos para su regulación (Abaza, Bisset, & Sadler, 2004; ELAW, 2010; FAO, 2012).

## II. JUSTIFICACIÓN

La versatilidad de las aplicaciones del caolín, así como la necesidad de mejorar la calidad de éste para incrementar sus propiedades físicas, químicas y mecánicas para elaborar materiales industriales actuales y para incrementar sus aplicaciones en el desarrollo de nuevas tecnologías como la de los nano materiales y/o cerámicos avanzados, entre otros.

Disminuir la importación de caolín de primera calidad en nuestro país es necesario debido a que su consumo es elevado y en México se tienen pocos yacimientos de alta pureza en explotación.

En el estado de Hidalgo no hay en operación ninguna planta de purificación de caolín y la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo en el proyecto FOMIX 2008 inicia estudios para la implementación de una planta piloto para el proceso de purificación de caolín.

El beneficio económico y social del proceso de purificación del caolín conlleva un impacto negativo al ambiente de tipo atmosférico, superficial y subterráneo; en climas húmedos y templados el principal problema es la dispersión al ambiente a partir de los residuos sólidos y líquidos del proceso de lixiviación, que se da por la oxidación de sulfuros metálicos reactivos cuando entran en contacto con agua y/o aire provenientes de molienda y lixiviados ácidos que pueden afectar el aire, cuerpos de agua superficiales o subterráneos, suelos y sedimentos por el manejo y disposición inadecuados de desechos.

Por esta razón es necesario desarrollar investigación básica para disminuir el impacto al medio ambiente que se pudiera generar por la implementación de una planta para la purificación de caolín en el Estado de Hidalgo, mediante el manejo y separación de residuos sólidos y líquidos derivados del proceso.

### **III. OBJETIVOS**

#### **III.1. Objetivo general**

Evaluar el efecto del impacto al medio ambiente del proceso de purificación de caolín con ácido oxálico y hexametáfosfato de sodio.

#### **III.2. Objetivos específicos**

Estimar la generación de residuos sólidos y líquidos del proceso de purificación de caolín mediante técnicas analíticas de análisis.

Diseñar estrategias para reducir el impacto al medio ambiente que se pudiese generar por la planta purificadora de caolín.

## **IV. ANTECEDENTES**

### **IV.1. Arcillas caoliníticas.**

Las arcillas son materiales que están compuestos principalmente por minerales de grano fino que presentan propiedades plásticas con contenidos apropiados de agua y endurecen al ser secados al fuego (Reeves, Sims, & Cripps, 2006;Díaz & Torrecillas, 2002).

Estas también son producto de la meteorización físico-químicos sobre la roca madre y claro es que se les considera como acumulaciones naturales consolidadas o no, de tamaño de 1 a 4  $\mu\text{m}$  constituidas por varios minerales silicatos aluminicos hidratados, con compuestos de Mg, Fe, K y Na y minerales acompañantes como cuarzo, feldespatos, carbonatos, etc.

Las propiedades físicas y químicas de las arcillas dependen de su estructura, composición mineralógica, superficie y tamaño de grano, entre otros.

Los factores de las que depende la formación del caolín son: clima, composición de las rocas primarias, estructuras geológicas, relieve del terreno, hidrogeología del terreno, edad geológica, presión y temperatura (Díaz & Torrecillas, 2002).

Cuando aumenta la presión y/o temperatura, la caolinita deja de ser estable y se transforma en otras fases tales como: halloysita, gibbsita, dickita, nacrita y pirofilita, dependiendo de las condiciones físicas y químicas del sistema; con relación a ésto, en la figura 1 se presenta la forma de arreglo de los aluminosilicatos, la cual depende de la unión de las capas.

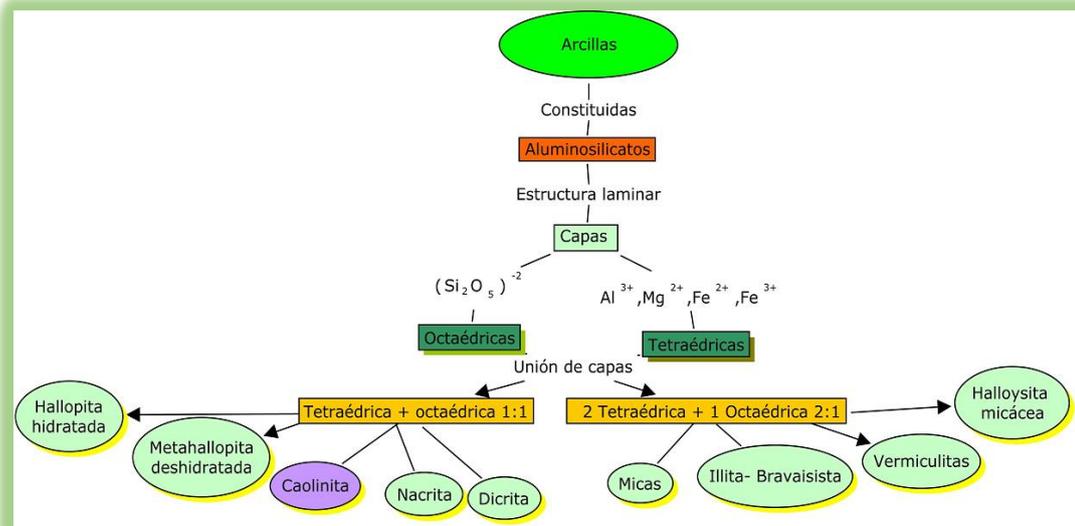


Figura 1. Minerales de silicoaluminatos agrupados de acuerdo a la unión de sus capas (Dana & Hurlbut, 1960).

El caolín es una arcilla caolinítica que está constituido principalmente por caolinita ( $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ) y sus polimorfos (dickita, nacrita, halloysita y metahalloysita); con bajo contenido en hierro y generalmente de color blanco o casi blanco (Ross & Kerr, 1931; Patterson & Murray, 1984) que puede ser utilizada en la fabricación de cerámica blanca, papel, caucho, pinturas y usos similares.

Otra clasificación de las arcillas depende de su pureza y propiedades físicas (García, 1985)

- ❖ Arcillas chinas formadas prácticamente sólo por caolinita, sin otros minerales arcillosos, son las arcillas más puras.
- ❖ Arcillas sedimentarias son arcillas secundarias que están formadas por caolinita además de otros minerales arcillosos, como la montmorillonita ( $O Al_2 O_3 \cdot 5SiO_2 \cdot nH_2O$ ), donde  $n=5-7$ ; la halloysita ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ), etc.; entre las que se encuentran los bolos, las arcillas de gres, las bentonitas y otras.
- ❖ Arcillas primarias: son minerales que existen en las rocas ígneas que dan lugar a arcilla de grano grueso, presenta formas redondas o equidimensionales, con una superficie específica y solubilidad bajas, así como resistencia química y estabilidad térmica altas.

❖ Arcillas secundarias: Estas arcillas se forman por la acción de diversos agentes físicos y químicos sobre minerales de las rocas ígneas; son de grano fino que presentan superficie específica, solubilidad e inestabilidad térmica altas, entre otras propiedades.

#### **IV.2. Propiedades físicas y químicas de la caolinita**

La estructura cristalina del mineral de caolín determina sus propiedades físicas, la estructura molecular de las arcillas consiste de capas formadas por la unión de láminas de tetraedros de sílice (T) con otras de octaedros de alúmina y oxhidrilos (O).

Por esta razón, es que de acuerdo al arreglo de estas láminas, su clasificación es en grupos:

**Grupo 1:1** o Grupo del Caolín: unidad fundamental de su estructura es la capa T-O, o sea una lámina de tetraedros de sílice unida a otra lámina de octaedros de alúmina y oxhidrilos, que corresponde a la fórmula química:  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Los minerales principales de este grupo son la caolinita, dickita, nacrita y halloysita.

**Grupo 2:1** o Grupo de la Esmectita: La familia de las esmectitas está formada por todas aquellas arcillas que presentan una estructura constituida por dos láminas de tipo T y por otra intermedia de tipo O. Dentro de los minerales del grupo de las esmectitas se encuentra la montmorillonita.

**Grupo de las Micas:** Las micas están clasificados como arcillas ya que tienen la misma estructura que las esmectitas, a diferencia de que las capas se fijan unas a otras haciendo que su estructura no sea expandible.

Esta propiedad se debe a la existencia de metales alcalinos o alcalinotérreos dentro de la estructura.

La **textura** es la relación existente entre los granos de los minerales que forman una roca y depende de cuatro factores:

1.- **Tamaño del grano.** Las implicaciones de términos tales como grueso, medio y fino, aplicados al tamaño del grano de rocas ígneas y metamórficas son complicadas, pero pueden utilizarse los términos afanítico; fanerítico; e hialino (0.25-2 mm) sin límites definidos.

2.- **Forma del grano.** Se utilizan tres conjuntos de términos equivalentes para describir la forma del grano:

Los cristales **euhedrales**: son aquellos que presentan una forma definida y caras fácilmente reconocibles. Muchos de estos cristales provienen del enfriamiento del magma. Granos que presentan un desarrollo total de la forma cristalina.

Los cristales **subhedrales**: Granos que muestran alguna traza de una forma cristalina.

Los cristales **anhedral**: Granos que no muestran desarrollo de formas cristalinas.

3.- **Grado de cristalinidad.** Las rocas ígneas formadas totalmente de vidrio se dicen que son holohialinas. Las formadas exclusivamente por cristales se llaman holocristalinas. Aquellas que tienen ambos cristales y vidrio se denominan de las diferentes formas, hemicristalinas, hipocristalinas, hialocristalinas, hipohialinas, merocristalinas. Los vidrios desvitrificados dan texturas tales como variolítica, esferulítica, hialopilitica y microlítica. La textura intersertal y la hialo-ofítica son variedades de la textura ofítica, en las que los cristales, finos y alargados de la plagioclasa están rodeados por vidrio en vez de augita.

#### 4.- Relación entre los contactos de los granos.

##### a) Texturas granulares.

\*Panidiomórfica (granular–automorfa y granular–idiomorfa, son sinónimos), implica que todos los granos son euhedrales.

\*Hipautomórfica (granular – hipidiomórfica) implica una mezcla de granos euhedrales, subhedrales y anhedrales.

\*Xenomórfica (granular-alotromórfica) significa que una roca está construida por granos anhedrales; la textura aplítica (Aplita), textura sacaroidea y textura en mosaico, son sinónimos.

##### b) Texturas porfídicas. El sufijo -fido implica textura porfídica.

\*Glomeroporfídico, vitrófido.

##### c) Texturas de intercrecimiento.

\*Granofídica; gráfica; poiquilítica; ofítica; simpléctica.

La caolinita es el principal grupo de arcillas que presenta baja capacidad de intercambio, 10 – 12 meq (miliequivalentes) por cada 100 g, con dos capas de cationes llamadas arcillas 1:1, el arreglo se repite indefinidamente, lo cual le confiere una carga eléctrica neutra del mineral caolinita cuya estructura no es expansiva, debido a que no admite moléculas de agua en su arreglo reticular (Díaz Rodríguez & Torrecillas, 2002)

La figura 2 presenta las principales propiedades de la caolinita, orden de importancia varía desde la base hasta la cima.



Figura 2. Principales propiedades del caolín (Aroke, El-Nafaty, & Osha, 2013).

#### IV.2.1. Estructura del caolín

La estructura laminar de las arcillas permite el almacenamiento de agua en el espacio intracristalino, formando agregados lodosos difíciles de romper al combinarse con materia orgánica del suelo y algunos óxidos minerales que contribuye a la estabilidad estructural. La porosidad interna de las hojuelas de arcilla y su carga electrostática asociada son adecuadas para la adsorción de especies como cationes de potasio ( $K^+$ ), magnesio ( $Mg^{2+}$ ) y amonio ( $NH_4^+$ ), los cuales son liberados bajo condiciones ácidas apropiadas, pudiendo ser absorbidos por raíces de las plantas.

Estas estructuras tienen la posibilidad de sustituir al átomo de silicio (Si), situado en el centro de los tetraedros (Figura 3), por otro de menor carga como el aluminio ( $Al^{3+}$ ) generando así una deficiencia de carga positiva o un exceso de carga negativa en el tetraedro, la cual necesita atraer a otros cationes para compensarse, por ejemplo:  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ , etc.

El tetraedro compuesto por un átomo central de silicio (Si) y cuatro átomos de oxígeno en las esquinas (O), la unión de varios tetraedros nos genera hojas que se extienden a lo largo y a lo ancho de las estructuras laminares.

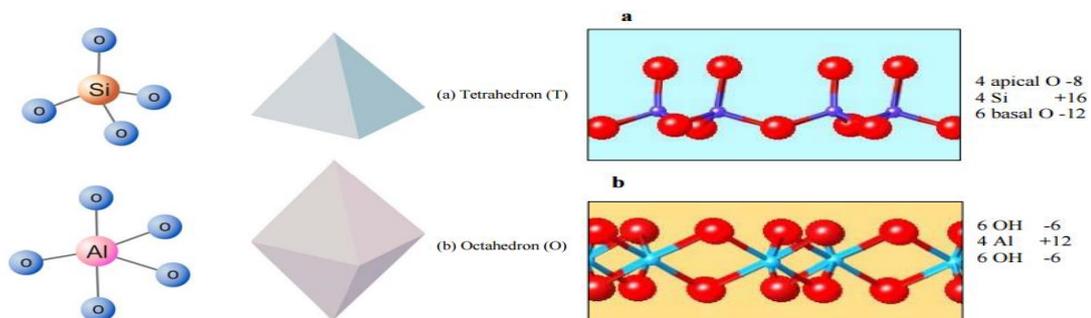


Figura 3. Estructuras laminares tetraédricas y octaédricas del caolín (Al-Ani & Sarapää, 2008).

La unidad fundamental de la estructura del caolín es laminar T-O 1:1, una hoja de tetraedros de silicio-oxígeno unida a otra hoja de octaedros de aluminio-oxígeno-OH.

#### IV.2.2. Composición química

La estructura de la caolinita fue propuesta originalmente por Pauling, presentando superposición de una hoja de tetraedros de  $[(SiO_4)^4]_n$  sobre otra octaédrica de composición  $OHO_2Al_2(OH)_3$ , en la cuál átomos de oxígeno octaédricos satisfacen la cuarta valencia del silicio; las capas estructurales sucesivas se unen mediante puentes de hidrógeno, ya que los hidrógenos del plano hidroxílico forman uniones de valencia parcial (enlaces de hidrógeno) con los átomos de oxígeno de la siguiente hoja  $SiO_3$ .

Ya que el espesor total de la capa caolinita es de 4.31 Å y el grosor desde el plano basal de oxígenos al de la capa siguiente es de 7.2 Å. Como se observa en la figura 4, los átomos de aluminio se encuentran dispuestos de tal modo que dos átomos de Al están separados por un OH situados uno arriba y otro abajo determinando una distribución hexagonal en un plano único en el centro de la hoja octaédrica.

La representación de los grupos OH están situados de manera que cada uno queda colocado bajo la perforación de la red hexagonal de oxígeno en la hoja tetraédrica.

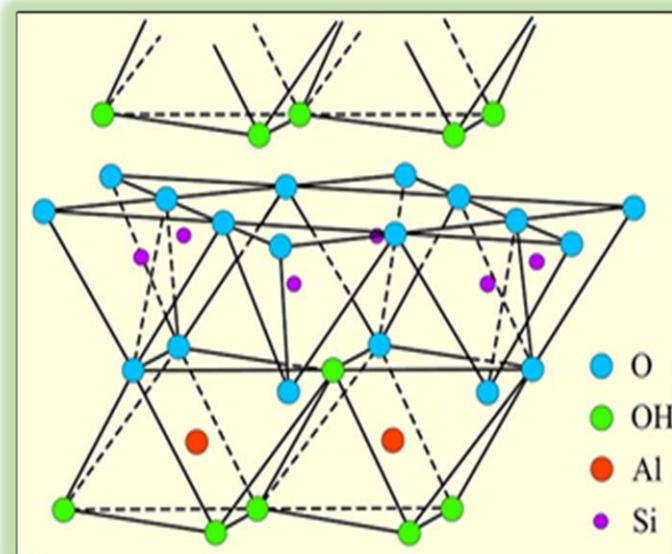


Figura 4. Estructura básica del caolín (Al-Ani & Sarapää, 2008).

Dentro de la composición química de la caolinita el porcentaje total de impurezas es aproximadamente 1%, con pequeñas cantidades de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , con concentraciones  $\text{TiO}_2$  de 1 al 3.5 % en forma de rutilo o anatasa (Besoain, 1985).

La composición química ideal del caolín presenta pocas variaciones, estando compuesta por: 39.5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 46.5 %  $\text{SiO}_2$  y 14.0 %  $\text{H}_2\text{O}$  y una formación común de caolinitas en forma de placas hexagonales (Levy, 2014; Guggenheim, 1977; Dana & Ford, 1969).

En la figura 5 se observa la disposición sobre cada anillo hexagonal de átomos de Si (oxígenos basales) se encuentran dos átomos de aluminio, en cada anillo existen tres posiciones posibles que podrían ser llenados por cationes octaédricos; sin embargo, por razones de carga estos no pueden ser ocupados por cationes trivalentes ya que la estructura no sería neutra. De ahí que solo 2/3 partes de las posiciones octaédricas posibles esten ocupadas y la estructura sea dioctaédrica.

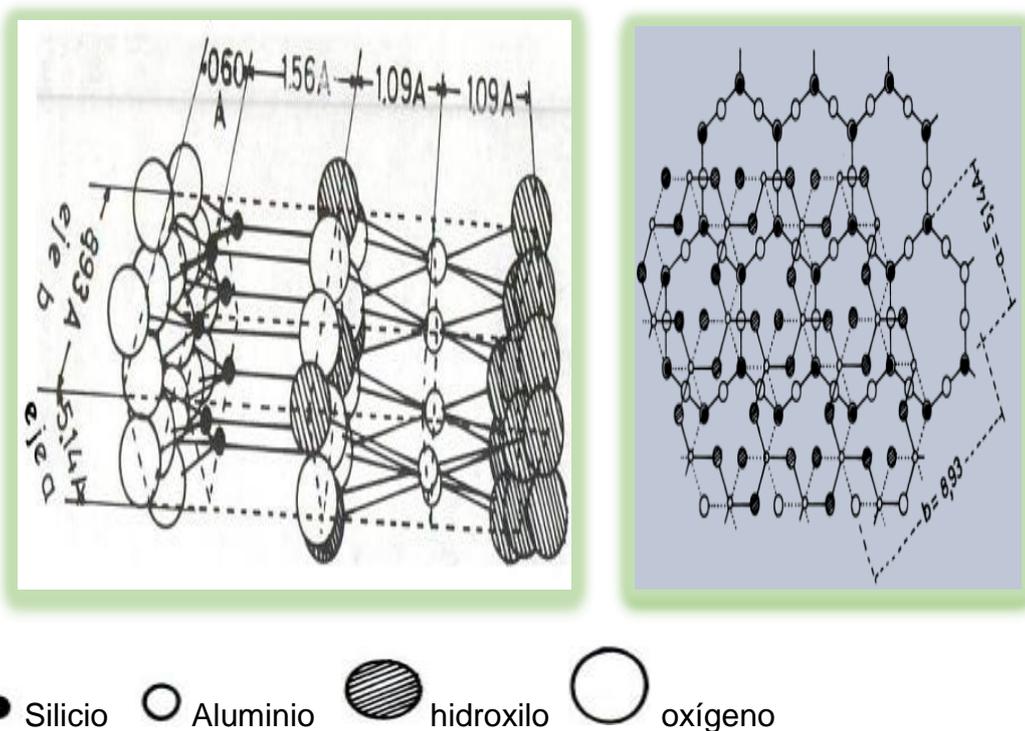


Figura 5. Diagrama de proyección de la capa laminar 1:1 de la caolinita sobre el plano (001) (Al-Ani & Sarapää, 2008)

### Extracción de hierro del mineral caolín

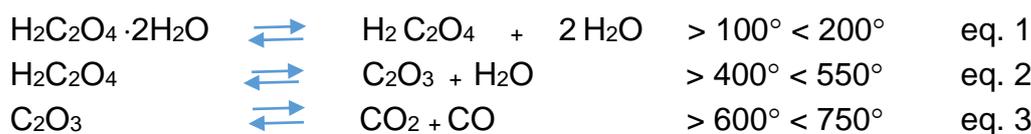
Saikia y col (2003), consideran que el hierro se encuentra como impureza en el caolín, el cual puede estar como pirita ( $\text{FeS}_2$ ), siderita ( $\text{FeCO}_3$ ), ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), óxidos titano-ferrosos ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ ), greigita ( $\text{Fe}_3\text{S}_4$ ), gohetita ( $\alpha\text{-FeO(OH)}$ ), lepidocrocita ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ) e hidróxido de hierro  $\text{Fe(OH)}_3$ , entre otros.

Así como se afirma que el hierro tiene la capacidad de sustituir al aluminio en la estructura de la caolinita, también de la misma forma algunos minerales de hierro presentes en la arcilla tienen propiedades magnéticas o paramagnéticas, en base a lo anterior la tabla 1 muestra los equilibrios representativos en fase acuosa del Fe y Ti con H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Tabla 1. Equilibrios representativos en fase acuosa de Fe y Ti con H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Ringbom, 1979; Baur & Smith, 1965).

1	Fe <sup>2+</sup> + OH <sup>-</sup>	⇌	FeOH <sup>+</sup>
2	Fe <sup>3+</sup> + OH <sup>-</sup>	⇌	FeOH <sup>2+</sup>
3	Fe <sup>3+</sup> + 2OH <sup>-</sup>	⇌	Fe(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>
4	Fe <sup>3+</sup> + C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	⇌	FeC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>+</sup>
5	Fe <sup>3+</sup> + 2C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	⇌	Fe(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>
6	Fe <sup>3+</sup> + 3C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	⇌	Fe(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <sup>3-</sup>
7	Ti <sup>3+</sup> + OH <sup>-</sup>	⇌	Ti(OH) <sup>2+</sup>
8	TiO <sup>2+</sup> + OH <sup>-</sup>	⇌	TiO(OH) <sup>+</sup>
9	TiO <sup>2+</sup> + C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	⇌	TiO(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )
10	TiO <sup>2+</sup> + 2C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	⇌	TiO(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>

La descomposición de los oxalatos en carbonatos se da en dos pasos; donde el producto final son óxidos (Haines, 2002).



Estudios realizados por Ambikadevi y Lalithambika (2000) mencionan que la reducción del hierro férrico a hierro ferroso produce un aumento en el grado de disolución, debido a la mayor facilidad de enlace del Fe<sup>2+</sup>-O en comparación con el enlace Fe<sup>3+</sup>-O.

De tal forma que una vez que el complejo de la superficie se ha formado, el mecanismo de disolución varía en función del tipo de mineral de hierro que se trate.

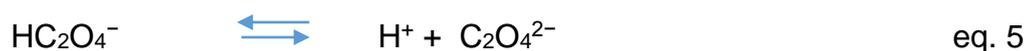
Por otra parte, Panias *et. al.*, (1996) concluyen que la disolución de hierro con ácido oxálico ( $H_2C_2O_4$ ) implica tres procesos distintos y simultáneos, incluyendo: Adsorción del ácido orgánico en la superficie de óxido de hierro, proceso de disolución no reductora y disolución reductora.

Encontrando que el proceso de disolución total es optimizado con respecto a la concentración de oxalato y pH con la finalidad de minimizar la precipitación de oxalato ferroso.

La solución de ácido oxálico se ioniza para formar el ion bi-oxalato



De ahí que el ion bi-oxalato formado se ioniza para formar el ion oxalato.

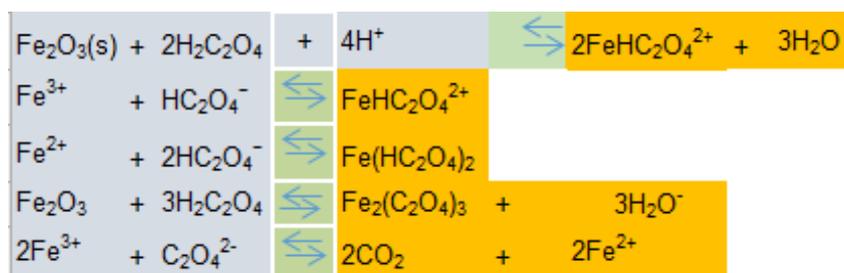


Se considera que estas dos especies, son responsables de la disolución de hierro.



Por lo tanto, las condiciones de la solución de ácido deben estar favorable para la prevalencia de iones bioxalato  $HC_2O_4^-$  como se muestra en la tabla 2.

Tabla 2. Equilibrios Fe (III) y Fe (II), forman complejos con  $H_2C_2O_4$ , presenta los  $pK_a$  de 1.25 y 4.29 a una fuerza iónica de 0, y pH de 1.5 (Harris, 2004).



Ambikadevi & Lalithambika (2000) y Hernández, *et al.*, (2013) reportan que el ácido oxálico es el mejor para la disolución de hierro de minerales caoliníticos aunado al incremento de la concentración de ácido (0.05-0.15) logrando un aumento en la blancura así como en la eficiencia de disolución de hierro al 80 % a 100 °C y durante 90 minutos. Concluyen que la cantidad de oxalato propicia la formación de bioxalato, especie responsable de la extracción de hierro y del aumento en los protones lo cual tiene una influencia directa en el pH.

### **IV.3. Producción del Caolín en México**

México posee una gran cantidad de reserva tanto de minerales metálicos y no metálicos.

De acuerdo con lo reportado por el Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática (INEGI), durante el año 2011, la producción nacional de caolín ascendió a aproximadamente 372.5 kilo toneladas (ktn) lo que equivale a 936.7 millones; siendo los estados de Querétaro, Chihuahua, Zacatecas e Hidalgo quienes figuran como principales productores.

Debido a la presencia de diversas calidades de caolín en un mismo lote, la coloración y composición química del mineral de caolín es muy variable, por lo que es uno de los minerales más utilizados en las diferentes industrias, principalmente del cemento, pintura, papel y cerámicos; la figura 6 presenta algunas de las aplicaciones del caolín.

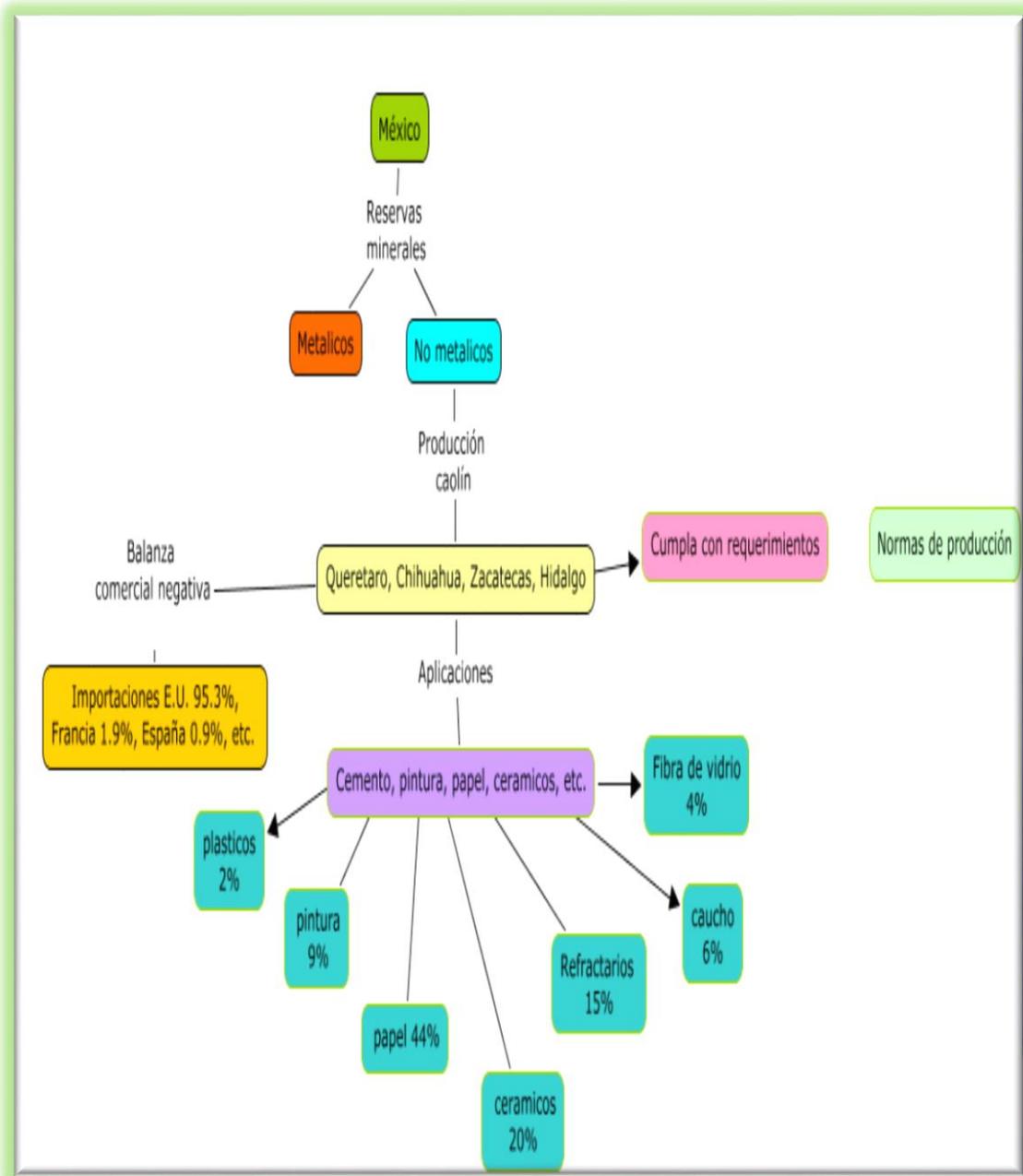


Figura 6. Usos industriales del caolín nacional (INEGI, 2012)

La importación de este mineral es principalmente de Estados Unidos de América aunque tenemos importaciones de otros países como se muestra en la figura 7, sin embargo del total de producción nacional solo se exporta el 7 %; por lo que la mayor cantidad de caolín es utilizado en la industria interna.

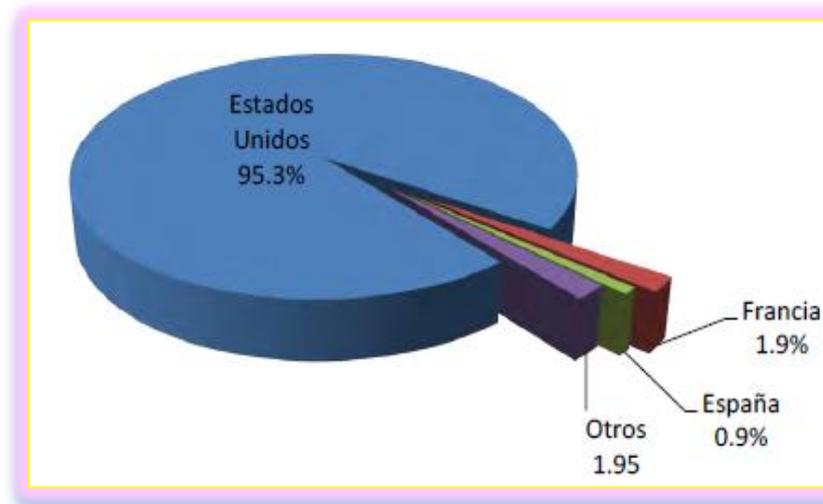


Figura 7. Importaciones mexicanas de caolín (INEGI, 2012)

#### IV.4. Producción del Caolín en el estado de Hidalgo.

El Estado de Hidalgo cuenta con importantes yacimientos de caolín, los principales municipios son Metepec, Agua Blanca de Iturbide, Metzquitlán y Zacualtipán cuyo potencial geológico se extiende hasta Huayacocotla en el Estado de Veracruz.

La producción en el estado asciende a 31.5 Ktn, lo que equivale a 86.3 tn/día como se muestra en la tabla 3 y con una derrama económica de 79.2 millones de pesos que se muestra en tabla 4.

Tabla 3. Producción de Minerales en Hidalgo (INEGI, 2012)

Minerales No Metálicos Hidalgo ((Miles de toneladas)					
Productos	2007	2008	2009	2010	2011
Agregados Pétreos	31.2	24.9	31.2	30	10
Arcillas	826.8	640.6	854.6	838.3	795.6
Arena	6,338	5,634.4	6,897.4	6,815.3	6,470.4
Azufre	62.5	58.2	69.1	43.9	45.1
Calcita	319.1	580.8	760.8	627.2	803.1
Caliza	4,371	3,531.3	4,686.4	5,076.4	5,582.1
Cantera	No Reportado	45.3	56.9	46.6	59
Caolín	308	62.1	65.2	61.1	31.5
Grava	8436	8,180.6	9,241.7	9,124	8,711.3
Rocas	5.6	2.8	No reportado	No reportado	No reportado
Tepetate	No Reportado	8.5	10.5	5.8	10.2
Tezontle	No reportado	19.5	24.2	16.5	20
Yeso	273.1	211.6	283	277.2	262.2

Tabla 4. Ingresos producción minera (INEGI, 2012)

Minerales No metálicos Hidalgo (Millones de Pesos)					
Productos	2007	2008	2009	2010	2011
No Metálicos	2,184	2,124.1	2,490.5	2,559	2,663.1
Agregados Pétreos	2.2	3	3	3	1
Arcillas	74.7	61.7	85.6	87	85.9
Arena	566.2	536.2	682.5	698.5	690.4
Azufre	27	187.6	3	53.8	101.3
Calcita	110	213.3	290.5	248	330.7
Caliza	254.5	219	302.2	339.1	388.2
Cantera	No reportado	2.1	2.9	2.4	3.2
Caolín	339.4	72.9	146.9	133.7	79.2
Grava	776.8	802.5	942.6	963.8	958.1
Rocas	9.2	4.9	No reportado	No reportado	No reportado
Tepetate	No reportado	0.1	0.12	0.69	0.12
Tezontle	No reportado	0.69	0.84	0.59	0.75
Yeso	24	19.6	30.3	28.6	23.8

#### IV.5. Usos industriales del caolín

La importancia del caolín radica en que es utilizado en diferentes procesos industriales como la producción de papel (44 %), refractarios (15 %), cerámicos (20 %), pinturas (9 %), fibra de vidrio (4 %), plásticos (2 %) y fabricación de caucho, agroquímicos, farmacéutica y cosméticos, etc. (6 %) por lo que el caolín debe contener características específicas de acuerdo a su uso como se muestra en la tabla 5 (Obaje *et. al.*, 2013; Talabi *et. al.*, 2012; Bartolomé, 1997; Bloodworth *et. al.*, 1993).

Las propiedades físicas del caolín determinan su aplicación ya que estas propiedades están estrechamente relacionadas con el producto final.

**Tabla 5.** Aplicaciones de la arcilla caolinítica con características específicas (Kumar *et. al.*, 2013; Murray, 2002 )

<b>Usos</b>	<b>Descripción</b>
Papel	Carga, recubrimiento, acabado. Blancura superior 86%
Refractarios	Ladrillos refractarios, ladrillos de alta alúmina, cemento refractario. Blancura 78-83%
Cerámica	Sanitarios, comedores, porcelana eléctrica, tejas de alto grado, vajillas. Blancura 75-80%
Vidrio	Formulación de placas de vidrio, fibras de vidrio y textil. Blancura superior 83%
Pinturas	Pinturas, tintas, pinturas de molde de fundición.
Plásticos	Relleno en hules, plásticos, revestimientos para ductos y tejas plásticas.
Caucho	Refuerzo de caucho y hacerlo más rígido.
Agroquímicos	Insecticidas y pesticidas
Farmacéutica	Medicamentos por ser químicamente inerte y libre de bacterias.
Cosméticos	Componente importante de los cosméticos
Construcción	Arcillas pesadas, pistas para aterrizaje de aviones, techos.
Material eléctrico	Cable eléctrico, en recubrimientos y aislantes eléctricos
Metales	Ruedas abrasivas de soldadura y en material de adherencia en fundición
Química	Sulfato de aluminio, alúmina y alumbre, catalizadores y absorbentes
Forrajes	Forraje molido entre 60 y 80 mallas
Alimentación animal	Remedio para diarreas

#### IV.6. Proceso de explotación del caolín.

El proceso de explotación de caolín se da en yacimientos a cielo abierto, de los cuales se benefician diversas comunidades aledañas; la figura 8 presenta el proceso rutinario de explotación y comercialización.

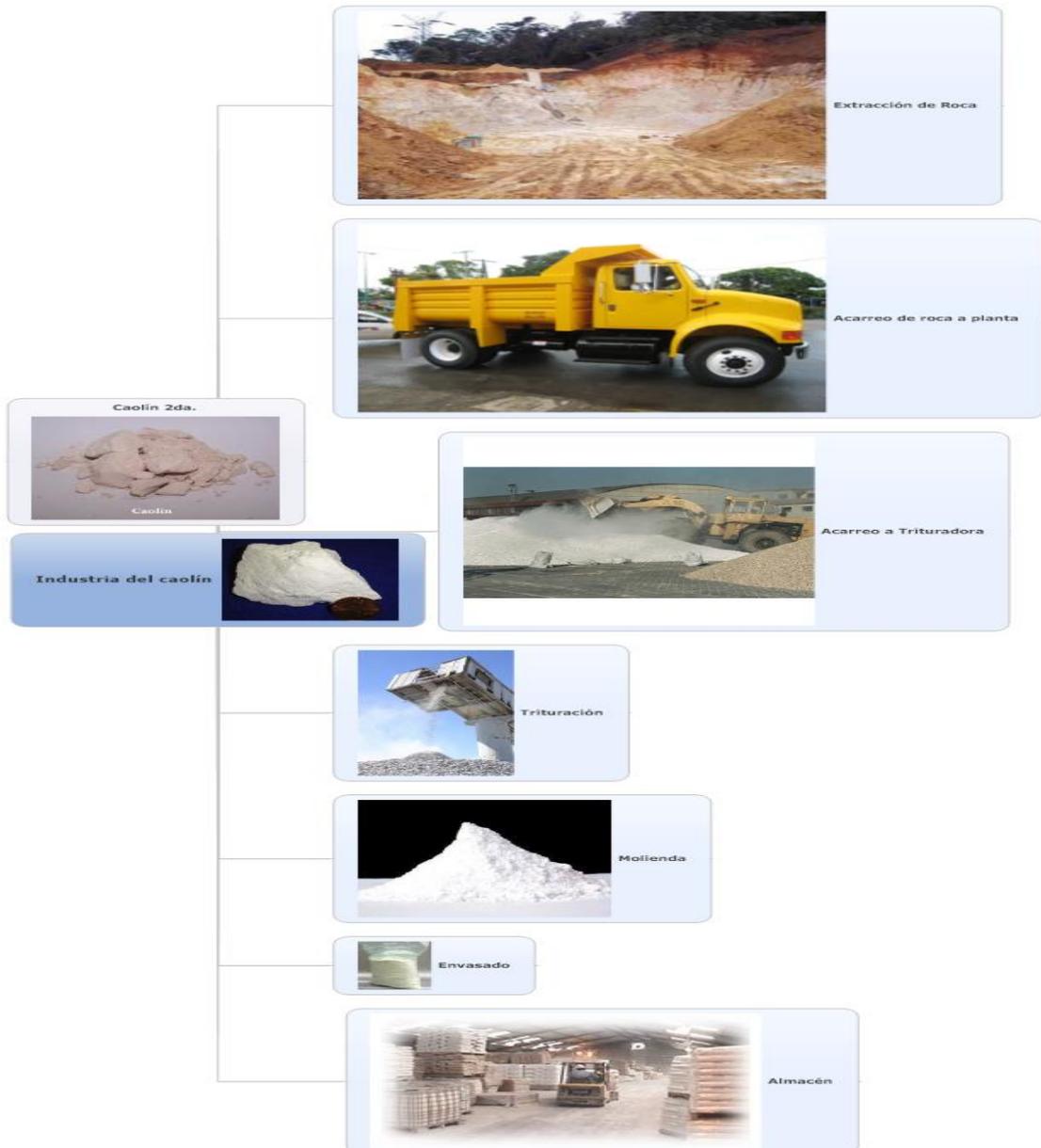


Figura 8 Proceso de explotación de caolín.

#### IV.7. Pureza del caolín en sus diferentes aplicaciones

Debido a que los caolines naturales no tienen la pureza requerida para algunos usos industriales especiales, ya que presentan diferentes coloraciones por presencia de óxidos, hidróxidos y sulfuros de hierro, óxidos de titanio, micas, feldespatos, materia orgánica, cuarzo, etc.

Esto repercute en los costos de comercialización, que depende de la pureza, brillo y humedad entre otros (Chabbal *et. al.*, 2014; Silva-Valenzuela *et. al.*, 2013; Belver *et. al.*, 2004).

Las aplicaciones del caolín abarcan desde la industria de la cerámica hasta la catálisis heterogénea son controladas por diversos factores incluyendo el origen geológico del mineral, composición mineralógica, propiedades químicas y ópticas, etc. por ello la tabla 6 muestra el rango del porcentaje de óxidos de los elementos mayoritarios requeridos por las diferentes industrias.

Tabla 6. Especificaciones del caolín en la industria (Mata *et. al.*, 2013 )

ÓXIDOS	PAPEL	CERÁMICA	REFRACTARIA	CEMENTO	PINTURA	HULE	FERTILIZANTE	FARMACEÚTICA
% SiO <sub>2</sub>	45-47	45-50	50-60	60-70	42-43	44-46	51-53	51-53
% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37-40	34-39	26-39	32-36	32-33	37-39	42-45	42-45
% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.10-0.60	0.20-0.90	0.90-1.03	0.20-1.06	0.30-0.35	2.0-2.0	TRAZAS	TRAZAS
% TiO <sub>2</sub>	0.10-0.60	0.10-1.50	0.00-1.50	0.7-1.0	1.44-1.47	1.0-1.50	1.50-2.5	1.80-2.80
% K <sub>2</sub> O	0.00-0.10	0.55-1.00	0.15-3.00	1.60-1.88	1.60-1.88	0.10-0.2	TRAZAS	TRAZAS
% CaO	0.10-1.50	0.00-0.50	0.5	0.10-0.2	0.10-0.2	0.030	TRAZAS	TRAZAS
% Na <sub>2</sub> O	0.00-1.50	0.5	0.50-0.69	0.38-0.40	0.38-0.40	0.10-0.2	TRAZAS	TRAZAS
% MgO	0.00-0.14	0.15-0.32	0.15-0.30	0.40-0.6	0.15-0.90	0.04	TRAZAS	TRAZAS

#### **IV.8. Métodos de purificación de caolín**

El caolín es sometido a diversos procesos de beneficio o disolución selectiva de minerales adheridos a la superficie del mineral, el proceso inicia con el acondicionamiento del pH de un sistema de pulpa mineral con un ácido o una base generando condiciones de estabilidad termodinámica en estado acuoso de minerales de hierro como hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), goethita ( $\text{FeOOH}$ ) y  $\text{Fe}^3$ , entre otros; para generar las condiciones de blanqueo el cual es dependiente de las características fisicoquímicas, contenido de impurezas, porcentaje de sólidos, tamaño de partículas promedio (DTP) en suspensión, tiempo del proceso, pH, concentración del agente lixivante, velocidad de agitación, temperatura, etc.

Estudios recientes de Li *et. al.*, (2013); Saikia *et. al.*, (2003) sobre el proceso de purificación del caolín se llevan a cabo por: dispersión/disgregación, desarenamiento, clasificación, fraccionamiento granulométrico a través de centrífuga, refinado y purificación; para ello se utilizan diversos tratamientos como: Concentración de partículas de un intervalo adecuado de tamaños, tratamiento mecánico, calcinación a diversas temperaturas y tratamientos con agentes químicos para la reducción y disolución de compuestos de hierro.

Al mismo tiempo estudios realizados por Bartolomé (1997) & Delgado Calvo, *et al.*, (1996) muestran que la presencia de materia orgánica y calcáreo, son perjudiciales para la dispersión y separación granulométrica

El método más común para eliminar la materia orgánica de las muestras, consiste en adicionar 50 ml de agua destilada a 50 gr de arcilla y cantidades sucesivas de 5 ml de agua oxigenada ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) hasta que pare la reacción efervescente de la mezcla arcilla-agua oxigenada. Luego de dejar en reposo la mezcla durante 12 h. Se seca a 60 °C con una última dosis de agua oxigenada. En el momento que no se observe más la reacción efervescente, la muestra se lava con cantidades adicionales de agua destilada y luego se seca a 60 °C temperatura.

Del mismo modo para la eliminación de carbonatos se utiliza ácido clorhídrico al 10% de acuerdo a la Norma Oficial Mexicana NOM-021-RECNAT-2000, y a la Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuaria (EMBRAPA) 1997. Indica la adición de ácido clorhídrico en cantidades sucesivas de 5ml, hasta que la mezcla arcilla-ácido no produzca más efervescencia, se deja en reposo la mezcla durante 12 h.

A continuación se describe brevemente los procesos más utilizados en la purificación de caolín.

**a) Reducción de tamaño de partícula:** La reducción de tamaño de partículas de caolín es por molienda con diferentes tipos de molinos para producir partículas de masa inferior a partir de mineral grande.

**b) Dispersión (Atrición) de partículas.** Las partículas de caolín son tratadas con dispersantes de tipo iónico o neutro; así como floculantes, pH, agitación y temperatura controladas para disgregar el material y facilitar la separación por tamaños de partícula, incrementando su superficie específica. La aplicación de ultrasonido Salim *et. al.*, (2013) y Komskaia *et.al.*, (1971) ha dado buenos resultados de dispersión.

**c) Desarenamiento o Sedimentación.** Este proceso es una sedimentación en sí, que consiste en la separación de partículas de mayor tamaño y peso específico como el cuarzo del caolín por medio de la fuerza de gravedad (Xin & Bate, 2013). También se puede realizar con un hidrociclón el cual utiliza la fuerza centrífuga para incrementar la velocidad de asentamiento en la parte inferior (Ignatova, *et. al.*, 2013).

**d) Purificación del caolín.** La purificación se puede realizar mediante diferentes procesos tales como:

**e) Separación magnética** en la que se aplica un campo magnético de alto gradiente para separar compuestos paramagnéticos tales como los óxidos de Fe y Ti, los cuales son las principales impurezas presentes en el caolín (Zhu *et. al.*, 2013; Shoumkov *et. al.*, 1987; Levy, 2014 ).

f) **Floculación selectiva.** En este proceso de purificación se adiciona un floculante como el  $Al_2 ((SO_4)_3)$  con el fin de formar aglomerados con las impurezas del mineral que requieren ser filtrados para su separación (Luz & Middea, 2004; Farhount, 1989; Maynard *et. al.*, 1969).

g) **Flotación inversa** tiene característica que requiere la adición de espumantes, activadores, depresores y colectores que adsorben sobre su superficie las impurezas de Fe y Ti (Leek, 1951; Greenet, 1961; Mathur, 2002; Cundy, 1969).

h) **Lixiviación.** Consiste en la remoción o extracción de impurezas presentes en el caolín mediante transferencia de masa a un solvente conteniendo lixiviantes orgánicos o inorgánicos y reductores con la finalidad de reducir algunos compuestos que contienen en su estado de oxidación más alto ( $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ) y hacerlos más solubles (Cundy, 1969; Veglio, *et al.*, 1996; Ambikadevi & Lalithambika 2000; Chandrasekhar 2002).

i) **Biolixiviación:** Para este proceso de purificación se utilizan cepas de cultivos con microorganismos de bacterias u hongos capaces de asimilar elementos metálicos y reducir las impurezas (Zegeye *et.al.*, 2013; Groudev, 1999).

#### **IV.9. Normas para producción de caolín**

Como anteriormente se mencionó el caolín se emplea como materia prima en diversas industrias, por ello la demanda de este mineral es grande.

El caolín extraído de los diversos yacimientos que se encuentran en nuestro estado tiene variación en su composición  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $SO_3$ ,  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $TiO_2$ ,  $P_2O_5$ , entre otros.

Desde hace varios años, en el proceso de explotación minera se viene separando grandes volúmenes de arcilla considerada como “desmonte”, por su bajo contenido en  $Al_2O_3$  (<12 %) y alta ley de sílice (74-78 %) lo que genera gastos operativos para su remoción y traslado.

No hay límites de exposición para productos de caolín calcinado.

### **Límites para Caolín (CAS # 1332-58-7 EC # 310-194-1)**

2 mg/m<sup>3</sup> (polvo respirable) TWA (8 horas) Conferencia Americana de Higienistas Industriales Gubernamentales (ACGIH) TLV-A4 \*

15 mg/m<sup>3</sup> (polvo total) TWA (8 horas) OSHA PEL

5 mg/m<sup>3</sup> (polvo respirable) TWA (8 horas) OSHA PEL

10 mg/m<sup>3</sup> (polvo total) TWA (10 horas) NIOSH REL

5 mg/m<sup>3</sup> (polvo respirable) TWA (10 horas) NIOSH REL

\*(-A4) Indica que el caolín es "No clasificable como carcinógeno humano" por la ACGIH.

Como resultado se han implementado diversas normas que regulan las especificaciones del mineral de caolín.

### **Normas ASTM de caolín en Estados Unidos**

\*C242-01(2007) Terminología de loza blanca de cerámica y productos relacionados.

\*ASTM C311 para determinar la actividad puzolánica, C618 para determinar el contenido de cal fijada en la reacción de hidratación.

C1202 permeabilidad o resistencia a la penetración de cloruros, entre otras; de las cuales se hace uso de acuerdo a los requerimientos, usos y aplicaciones de las diversas industrias (Torres & Mejía de Gutiérrez, 2007).

### **Normas de España**

\*UNE-EN ISO 3262-8:2000 Pigmentos para pinturas. Especificaciones y métodos de ensayo. Caolín natural. (ISO 3262-8:1999).

\*UNE-EN ISO 3262- 9:1999 Pigmentos para pinturas. Especificaciones y métodos de ensayo. Caolín calcinado. (ISO 3262- 9:1997)

Debido al proceso de beneficio del caolín y a los residuos acuosos generados, también se han implementado las siguientes normas:

**\*Normas mexicanas.**

PROY-NMX-AA-131/2-SCFI-2008, Análisis de agua - Determinación de metales por espectroscopia de emisión atómica de plasma por acoplamiento inductivo (ICP), en aguas naturales, potables y residuales- Método de prueba. Parte 2. Aplicación de la espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS). Determinación de 62 elementos.

PROY-NMX-AA-034/1-SCFI-2008, Análisis de agua - Determinación de sólidos y sales disueltas en aguas naturales, residuales y residuales tratadas- método de prueba.

PROY-NMX-AA-027-SCFI-2006, Protección al ambiente – Residuos Líquidos - Determinación de Ph en residuos líquidos menor o igual a 2,0 o mayor y/o igual a 12,5. – Método de prueba.

## V. MATERIALES Y MÉTODOS

### V.I. Localización de la Mina de explotación de caolín

El caolín en estudio es procedente del municipio de Agua Blanca de Iturbide del estado de Hidalgo, el cual se encuentra localizado, a 2180 msnm; al Oriente del Estado de Hidalgo, entre los 20° 19' Latitud Norte y 98° 20' de longitud Oeste; limita al Norte con los municipios de Huayacocotla y Zacualpan del estado de Veracruz; al Este con los municipios de San Bartolo Tutotepec y Tenango de Doria; al Oeste con el municipio de Acatlán y al Sur con Metepec, Hidalgo, como se muestra en la figura 9.

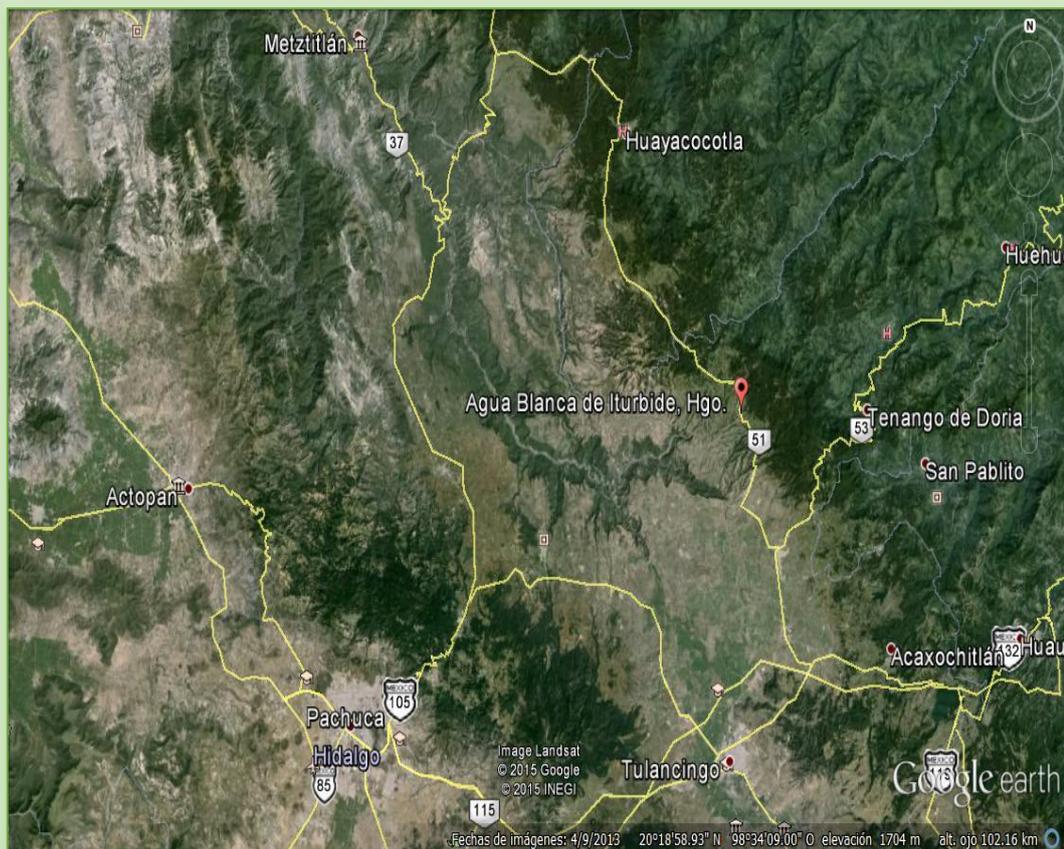


Figura 9. Imagen de ubicación del municipio de Agua Blanca, Hgo., México (Google Earth, 2015)

V.2. Método de Purificación de caolín.

La purificación del caolín se realizó siguiendo el diagrama de flujo que se muestra en la figura 10.

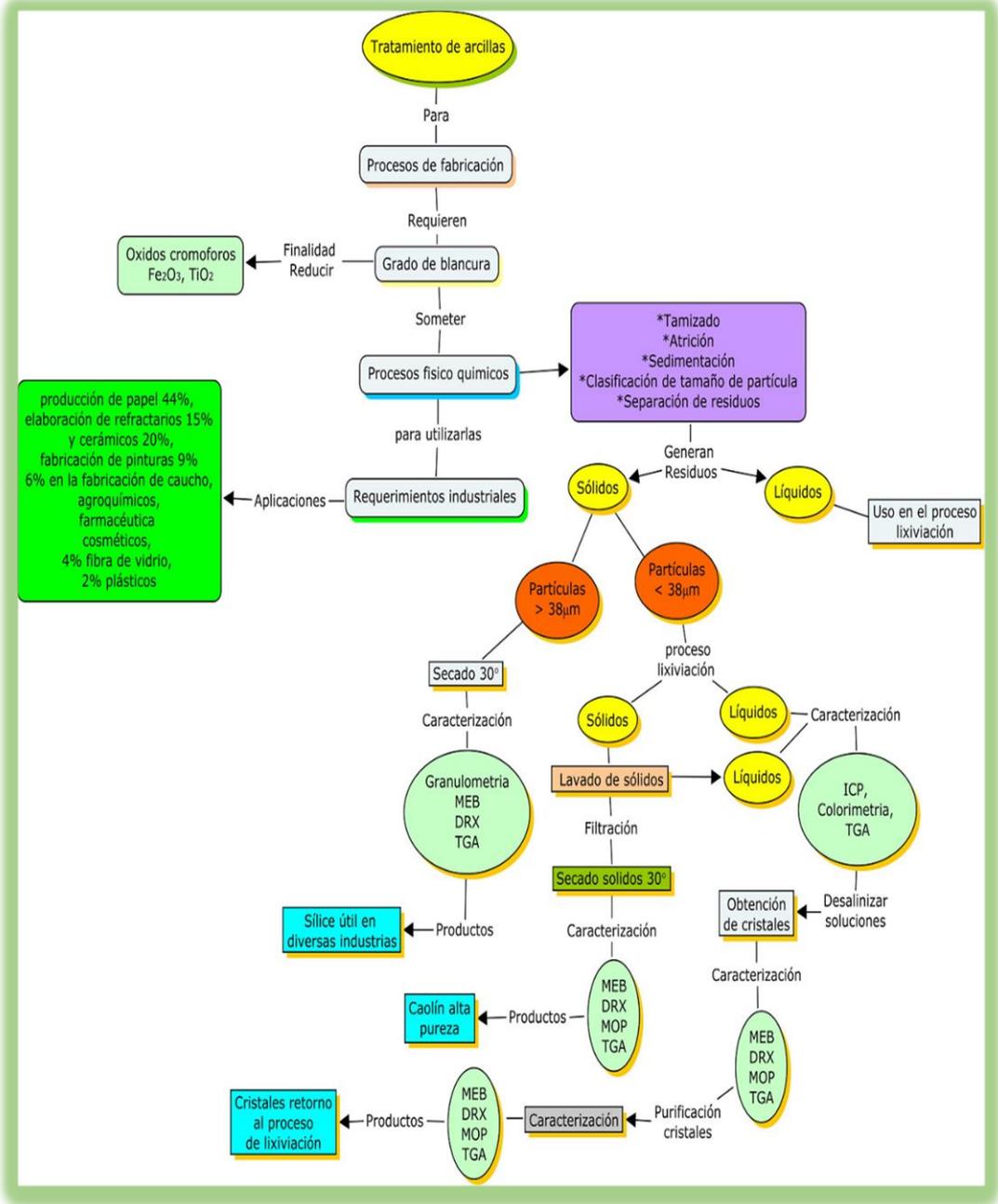


Figura 10. Proceso de purificación de caolín

### **V.3. Proceso de trituración y reducción de tamaño de partícula**

El Método de purificación del caolín que se desarrolló es un proceso en húmedo, el tamaño de partícula promedio que se utilizó fue de 40  $\mu\text{m}$ .

La reducción de tamaño de partícula se realizó utilizando una quebradora de quijadas y un molino de rodillos ajustados manualmente.

### **V.4. Muestreo**

Posteriormente se procedió a realizar el muestreo por el método de cono y cuarteo con cortador de Jones.

De lo anterior se pasó por el separador Jones vertiendo las muestras obtenidas intercalando lado derecho e izquierdo de los contenedores.

### **V.5. Determinación de humedad**

Para determinar el porcentaje de humedad (% h), una muestra representativa se pesó inicialmente ( $P_i$ ) y se secó en una estufa a 105 °C durante 90 min o a peso constante y se volvió a pesar ( $P_f$ ) para determinar el porcentaje de humedad utilizando la ecuación 1.

$$\% h = \left( \frac{P_i - P_f}{P_i} \right) \times 100 \quad \text{ec. 1}$$

#### IV.6. Métodos de análisis de control de calidad del caolín.

El control del proceso de producción del caolín es importante para obtener las propiedades apropiadas del producto final que se desee elaborar y para cada aplicación específica.

En la fabricación de porcelana, cerámica y vidrio, el feldespato tiene la función de reducir la temperatura de fusión de cuarzo y controlar la viscosidad del vidrio fundido.

El valor comercial de arena de cuarzo está en función de su contenido de hierro, ya que a menor cantidad de hierro mayor precio, así como los contenidos de  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ , para evaluar el contenido de feldespatos.

Para finalmente **el Caolín hidratado** que es un silicato de aluminio hidratado cristalino se caracteriza por ser inerte químicamente, con tamaño de partículas finas y placas hexagonales.

**Caolín calcinado** es un silicato de aluminio hidratado sometido a un proceso de calcinación a altas temperaturas, lo que produce un aumento en la blancura y dureza, del mismo modo mejora sus propiedades eléctricas, tamaño y forma irregular, con huecos en la superficie que le proporcionan excelentes propiedades en recubrimientos.

Tabla 7 Características del caolín hidratado y calcinado.

Características	Caolín hidratado	Caolín calcinado
Tamaño de partícula	< 20 $\mu\text{m}$	Irregular, con huecos en la superficie
Peso específico	2.57 g/ml	2.57 g/ml
Índice de refracción	1.57	1.57
Dureza	1.5- 2	4-5
Humedad	máx. % 1.5	máx. % 0.5
pH	5 - 7.5	6 – 8.

En la figura 11 se muestran la imagen de las coloraciones que puede tener el caolín.



Figura 11. Diversos tipos de coloración de caolín.

## **V.7. Análisis Granulométrico**

El Análisis granulométrico del caolín se realizó mediante dos metodologías que se mencionan a continuación:

### **V.7.1. Determinación de tamaño de partícula en seco**

La determinación del tamaño de partícula se realizó de acuerdo a la norma ISO 9044, 1990 para lo que se tomó una muestra de 100 g de caolín, se tamizó utilizando un equipo Rotab con un kit de mallas de la marca W.S. Tyler Modelo RX-29 serie 10-1125 durante 15 min para determinar el tamaño de partícula promedio en seco.

### V.7.2. Determinación de tamaño de partícula por Laser

Una muestra de 10 g de caolín o caolín con  $\text{Na}_8\text{P}_6\text{O}_{19}$  se homogeneizó con 100 ml de agua desionizada y se analizó en un equipo de análisis de tamaño de partícula difracción con Laser modelo LS 13 320, figura 12, la distribución y tamaño de partícula se realizó de acuerdo al principio de dispersión de la luz en patrones característicos según su tamaño (Cabrera, 2010).



Figura 12. Analizador de tamaño de partícula por difracción de Laser LS13 320

### V.8. Atrición

El proceso de atrición, es una disgregación de partículas de caolín y se realizó con una pulpa de caolín y agua con 20 % de sólidos y 2 % de  $\text{Na}_8\text{P}_6\text{O}_{19}$  en agitación continua con propela de doble hélice a 2500 rpm durante 15 min en una celda tipo Denver de 4.0 l llenándola a 1/4 de su capacidad para disminuir las pérdidas por derrame como se muestra en la figura 13 (Mata, *et. al.*, 2013).



Figura 13. Celda Denver para realizar la atrición del caolín

### V.9 Sedimentación

La pulpa de caolín se atricionó al 20 % de sólidos, se depositó en una probeta para dejarla reposar durante 15 min y se sedimentó el cuarzo; el cual es más denso que la caolinita, pasado este tiempo se procedió a realizar separación de los minerales con alto contenido de sílice del caolín por decantación, como se muestra en la figura 14.



Figura 14. Separación de minerales con alto contenido de sílice del caolín por sedimentación-decantación.

### V.1.0. Lixiviación

El proceso de lixiviación se realizó en un reactor de capacidad de 1.0 l., se colocaron 0.400 l de pulpa de caolín proveniente del proceso de sedimentación a 9 % de sólidos y 25.2 g de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  como agente lixivante a 0.5 M (Hernández, *et al.*, 2013).

Dicho reactor se colocó en parrilla de calentamiento a 94 °C con agitación magnética de 500 rpm, durante 120 min ajustando la solución a pH 1.5 con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o  $\text{NH}_4\text{OH}$  a presión atmosférica como se muestra en la figura 15.



Figura 15. Reactor para lixiviación de caolín.

### V.1.1. Lavado

Al finalizar el proceso de lixiviación, la solución se filtró empleando una bomba de vacío, matraz kitazato, embudo Buchner y papel filtro Whatman No. 42 y lavado cinco veces el sólido con 50 ml agua destilada y caliente para eliminar las impurezas y ácido residual del caolín tratado.

### V.1.2. Re-utilización de licores y lavados

Con respecto a los licores y lavados se busca integrarlos al proceso de atrición del caolín con las mismas condiciones de trabajo.

### V.1.3. Desalinización

Las soluciones obtenidas de la etapa de lixiviación y lavados fueron destilados en un Rotavapor marca BÜCHI Labortechnik modelo AGR11, con la finalidad de concentrar y separar el contenido de sólidos disueltos en las soluciones.

### V.1.4. Caracterización mineralógica de residuos sólidos

Muestra de sólidos iniciales y residuales derivadas del proceso de atrición y lixiviación se analizaron mediante técnicas espectroscópicas de **DRX**, **MEB**, **MOP- LT** y adicionalmente se realizó un análisis termogravimétrico.

La Difracción de Rayos-X es una técnica de caracterización estructural, que se utiliza para analizar la estructura cristalina de los materiales, sus parámetros de red, tamaño de cristal, etc.

Para realizar la caracterización por difracción de rayos X, se tamizaron las muestras a -200 mallas y se utilizó un difractómetro de la marca Inel, Modelo Equinox 2000, de óptica simple con detección simultánea, en el rango de  $2\theta$  de  $10^\circ$  y  $110^\circ$ , equipado con una fuente de radiación de  $\text{Co}_{K\alpha 1}$  con  $\lambda=0.178901$  nm y un monocromador de germanio a 30 kV y 20 mA; parte del equipo se muestra en la figura 16.

La identificación de los picos se realizó, mediante el software Match versión 1.9, utilizando como patrones de comparación las fichas estándar de la base de datos Crystallography Open Database (COD-AMCSD REV 17273 2011.04.06).



Figura 16. Difractómetro de rayos X.

La técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (**MEB/EDS**) tiene como objetivo el análisis químico puntual semicuantitativo así como conocer la morfología de las partículas de arcilla.

Para el análisis por Microscopía Electrónica de Barrido, la muestra se colocó en un porta muestra con cinta de carbón grafitado y se recubrió con Au con la finalidad de que las muestras sean conductoras y se analizó en un equipo marca Jeol Modelo JSM-6300 con detector EDS a 30 KV.

El análisis por Microscopía óptica de polarización con luz transmitida tiene como propósito determinar relaciones inter-texturales entre los minerales metálicos y no metálicos, observar la mineralogía primaria y la secundaria de la roca, de la cual se originó la alteración de las arcillas, en este caso del caolín.

En los análisis de microscopía óptica de polarización, se utilizó la técnica entellán para determinar texturas y asociaciones de fases minerales con un microscopio óptico, se colocó sobre un cubre objetos una gota de mezcla de mineral con resina sintética en tolueno y se dejó secar para capturar las imágenes en el microscopio óptico con luz transmitida en nicoles paralelos.

#### **V.1.5. Análisis químicos**

La composición química de las soluciones de licores y lavados provenientes del proceso de lixiviación se analizaron por espectroscopia de emisión atómica en plasma acoplado inductivamente (**AES-ICP**) en un equipo marca Perkin Elmer, modelo Óptima 8300; empleando estándares en el intervalo de concentración de 0 a 100 ppm para cada elemento.

Se realizó un ajuste por el método de mínimos cuadrados con las concentraciones de los estándares de trabajo para obtener la concentración de las muestras en solución (Ci) y a partir de los datos del peso de la muestra (Pm) o del volumen de la muestra (Vm), volumen de aforo inicial (Vaf) y del factor de dilución (Fd) calculado con la ecuación 2, donde el volumen de la alícuota (Val) es conocido; así como también se calculó la concentración real (Cr) de los elementos presentes en las muestras con la ecuación 3.

$$Fd = Vaf / Val$$

Ec. 2

$$Cr = \left( \frac{ClxVafxFd}{Pm} \right) x1000$$

Ec. 3.

### **V.1.6. Análisis Termogravimétrico**

El análisis termogravimétrico de las muestras de caolín y sólidos residuales se realizó en un equipo de la marca Mettler Toledo, modelo TGA/SDTA851<sup>e</sup> con 3 mg de muestra en una rampa de calentamiento de 10 °C/min en atmósfera de aire a un flujo de 100 ml/min de temperatura ambiente a 1000°C.

## VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### VI.1. Proceso de purificación

En el proceso de purificación, la trituración del mineral de caolín se tuvo una recuperación de material de caolín del 98.0 % con tamaño de partícula promedio de 40  $\mu\text{m}$  al ser tratados 25 Kg, pero a mayor cantidad de material que se trate, la cantidad de pérdidas disminuirá; la capacidad de las quebradoras de quijadas y de disco de la Unidad Central de Laboratorios de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo se calculó en 2.6 tn/día con dos operarios en el proceso en jornadas de 8 h.

La toma de muestra para la purificación se realizó mediante muestreo por cuarteo para homogeneizar la muestra para purificación y para el análisis de algunas propiedades físicas tales como humedad y determinación del tamaño de partícula.

La humedad determinada de la muestra de trabajo fue de  $1.2 \pm 0.1 \%$

El tamaño de partícula que depende del ajuste de los molinos, puede incrementar el tiempo de molienda si se requiere menor tamaño de partícula como se muestra en la figura 17.

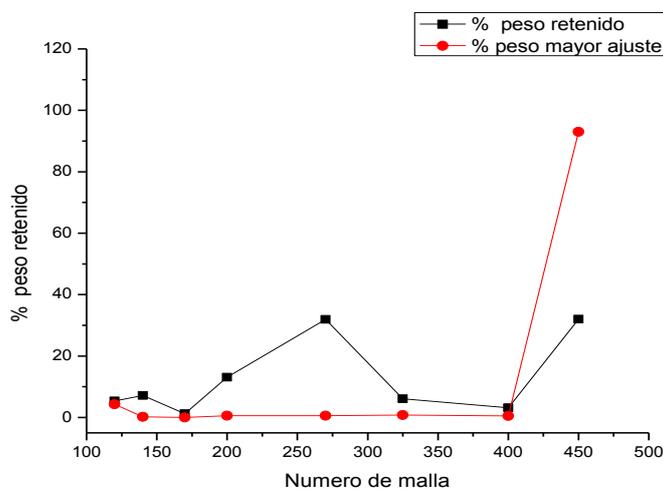


Figura 17. Distribución de tamaño de partícula de caolín por ajuste del molino de disco.

El material de trabajo utilizado para el proceso de lixiviado fue el que contiene las partículas más finas.

En el proceso de trituración se generan partículas muy finas que permanecen en el ambiente y que pueden generar problemas graves a la salud, motivo por el cual es necesario implementar medidas de seguridad para disminuir los riesgos a la salud y reducir el impacto al medio ambiente por la dispersión de estas partículas al ambiente

El análisis de tamaño de partícula del caolín fino realizado con el módulo de Laser modelo LS 13 320 en líquido proporciono un tamaño promedio de partícula de  $16.4 \mu\text{m}$  con un rango de  $2$  a  $40 \mu\text{m}$  para el caolín sin dispersante (rojo) y con dispersante (azul) como se muestra en la figura 18; La distribución de tamaño de partícula sin dispersante, muestra una tendencia media bimodal a  $2$  y  $20 \mu\text{m}$ ; por otra parte, el caolín atricionado con dispersante presenta una tendencia media trimodal a  $2$ ,  $6$  y  $20 \mu\text{m}$  debido a la acción del dispersante, el cual ayuda a mantener las partículas en suspensión.

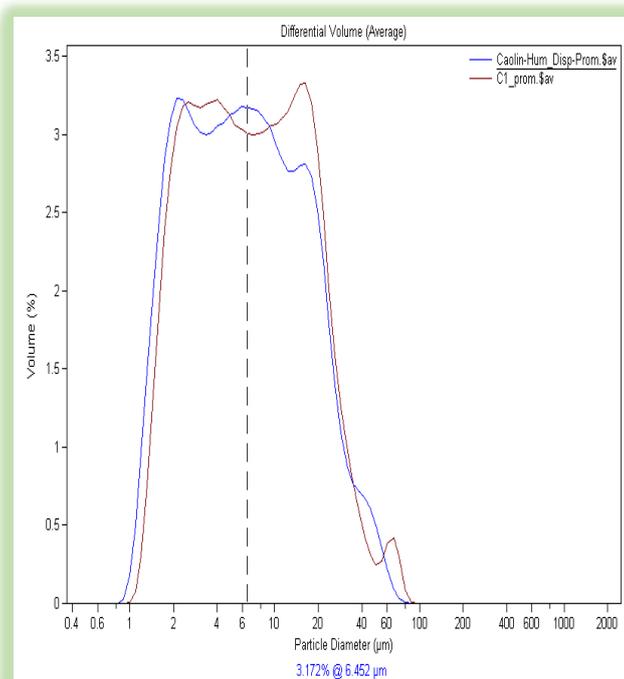


Figura 18. Tamaño de partícula de caolín con el módulo Laser modelo LS13 320 — sin  $\text{Na}_8\text{P}_6\text{O}_{19}$  y — con  $\text{Na}_8\text{P}_6\text{O}_{19}$

El proceso de atrición se realizó para disgregar las partículas del caolín en forma uniforme generando los siguientes parámetros de trabajo a nivel laboratorio, los cuales pueden ser extrapolados a una mayor escala ya sea de planta piloto o industrial como se muestra en la Tabla 8.

Tabla 8. Atrición de caolín con  $\text{Na}_8\text{P}_6\text{O}_{19}$  al 2 %, pH de 7.0, 25 °C, por 15 min a 2500 rpm.

Condiciones de atrición	Laboratorio	Propuesta Planta Piloto
Celda de Denver (l)	4	50
Volumen inicial $\text{H}_2\text{O}$ (l)	0.8	10
Muestra caolín inicial (kg)	0.2	2.5
Volumen total inicial (l)	1	12.5
Masa total inicial (kg)	0.996	12.45
Densidad de la solución inicial a 20% de sólidos (g/ml)	0.996	0.996
Pérdidas en el proceso de atrición en húmedo (kg)	0.100	1.25*
Peso final de atrición (kg)	0.896	11.2
Volumen total final (l)	0.918	11.47
Residuo con alto sílice obtenido con humedad (kg)	$0.089 \pm 7.5$	1.12
Sílice después de secado estufa termocientífica (kg)	$0.055 \pm 2.47$	0.68
Residuo con alto contenido de Sílice seco (%)	$27.63 \pm 0.5$	27.63 <sup>+</sup>
Volumen Caolinita para lixiviación (ml)	$740 \pm 27$	

\*Con hidrociclón las pérdidas se reducirán. \*La cantidad de residuos se reducirán

La sedimentación del mineral atricionado proporcionó después de la decantación  $27.0 \pm 0.6$  % de mineral con alto contenido de sílice y bajo contenido de caolinita, el porcentaje de caolinita obtenida fue de  $72.1 \pm 2.1$  % con bajos contenidos de sílice.

Los sólidos con alto contenido de sílice generados por la atrición es otro factor de riesgo debido a que una vez que están secos, las partículas finas pueden ser dispersadas al ambiente afectando la salud de la población y generando una contaminación visual por la presencia de los residuos; además de que se reduciría la cantidad de materia orgánica para recuperar la zona con plantas regionales.

El proceso de lixiviación, lavados y secado de la caolinita dio un rendimiento de  $70.0 \pm 2\%$  de alta pureza con respecto al caolín de inicio como se muestra en la figura 19.



Figura 19. Comparación de caolín sin tratar y tratado.

Los licores y lavados del primer proceso de lixiviado de caolín se intentaron introducir en el proceso de atricionado de una segunda muestra, sin embargo la separación de sílice no se pudo realizar aun dejándolo más de dos horas de reposo debido a que se formó una suspensión estable por el alto contenido de minerales lixiviados y las altas concentraciones de  $\text{Na}_8\text{P}_6\text{O}_{19}$  y  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  utilizados en el proceso.

En la tabla 9 se observa altas cantidades de agua que es necesario utilizar para purificar el caolín; esta agua residual representa un tercer problema ambiental debido a que tienen altos contenidos de sales extraídas del caolín y que si son drenadas directamente a los suelos, estos reducirán considerablemente su calidad para el cultivo y se generarán suelos no fértiles; además de que los compuestos lixiviados pudiesen generar un impacto a la salud pública.

Por tal motivo se decidió realizar la desalinación para concentración de los sólidos con un rotavapor, lo cual proporciono  $13.8\%$  de sólidos cristalinos totales, que incluyen  $5.5\%$  más de las sales que se adicionaron para la purificación de caolín, los cuales se detallan en la tabla 9.

Tabla 9. Productos obtenidos de la purificación de caolín en Laboratorio y prospectiva en reactor de planta piloto.

Productos	Laboratorio (Kg)	Planta piloto (2.0 Kg)
Caolín con alto contenido de sílice	27.86 ± 0.7 %	27.86 ± 0.7 %
Caolinita obtenida	72.13 ± 2.3 %	72.13 ± 2.3 %
Volumen de licores obtenidos	8.900 ± 0.5 L	17.800 ± 0.5 L
Sólidos en licores	9.1 ± 0.8%	9.1 ± 0.8 %
Volumen de agua de lavados de 5 lavados	3.1 ± 0.2 L	6.2 ± 0.2 L
Sólidos cristalinos en el 1er lavado	3.7 ± 0.1 %	3.7 ± 0.1 %
Sólidos cristalinos del 2do lavado	0.1 ± 0.01%	0.1 ± 0.01%
Sólidos cristalinos del 3er lavado	Nd	Nd
Volumen total de agua para limpieza 15 %	1.1 ± 0.1 L	2.2 ± 0.1 L
Volumen total de agua utilizada	13.1 ± 0.6 L	26.2 ± 0.6 L
Cantidad total de sólidos cristalinos obtenido	13.8 ± 0.9 %	13.8 ± 0.9 %
Na <sub>8</sub> P <sub>6</sub> O <sub>19</sub> utilizado	2 ± 0.1 %	2 ± 0.1 %
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> utilizado	6.3 ± 0.1 %	6.3 ± 0.1 %
Cantidad de sólidos adicionados	8.3 ± 0.1 %	8.3 ± 0.1 %
Sólidos adicionales obtenidos	5.5 ± 0.1 %	5.5 ± 0.1 %

## VI.2. Caracterización por Microscopía óptica de polarización (MOP-LT) de caolín y cristales obtenidos del proceso

La caracterización mineralógica realizada en las muestras de caolín por microscopía óptica de polarización con luz transmitida (MOP-LT) se observan características físicas y químicas importantes.

La muestra de caolín inicial como se muestra en la figura 20 presenta megascópicamente un color crema y/o beige con textura arcillosa de granulometría media a fina debido principalmente a la presencia de óxidos e hidróxidos de hierro.



Figura 20. Caolín sin tratamiento de color beige de textura arcillosa.

Esta muestra de caolín sin tratamiento visto con el microscopio óptico presenta una textura caótica con partículas de grano muy fino y con una morfología que va del tipo subhedral (Subh) a anhedral (Anh), constituido principalmente por abundantes arcillas (Arc) asociadas a una incipiente cantidad de minerales como impurezas de granulometría de grano más grueso que presentan un alto relieve y morfología como se muestra en la figura 21.

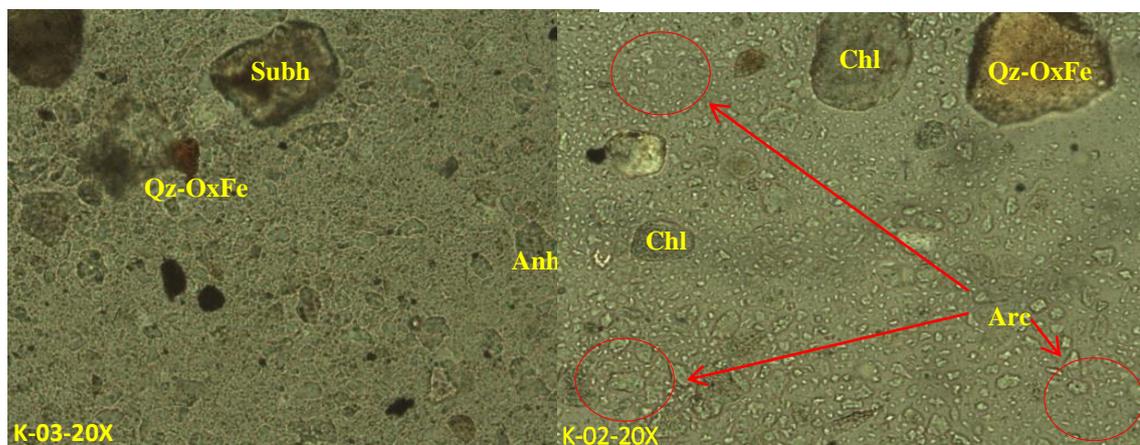


Figura 21. Fotomicrografía de partículas de caolín de grano muy fino con morfología que va del tipo subhedral (Subh) a anhedral (Anh) tales como cloritas (Chl), (Qz-OxFe) óxidos de hierro.

Los minerales de alto relieve están en pequeñas cantidades y son representados por plagioclasas (Pla) con desarrollo de óxido de hierro (Ox-Fe) sobre su clivaje y posible feldespato potásico (Felk), como se puede apreciar en la figura 22.

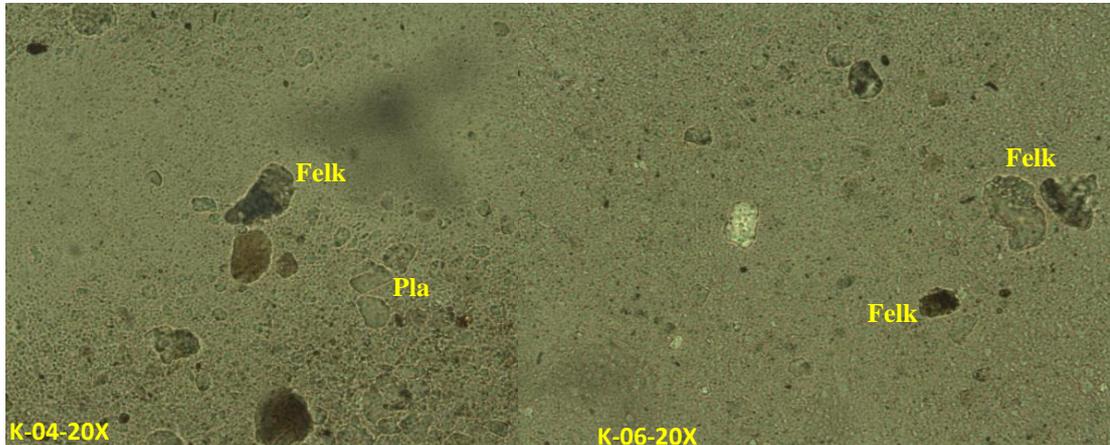


Figura 22. Fotomicrografía de caolín donde se observan minerales de alto relieve plagioclasas (Pla) con óxido de hierro (Ox-Fe) y posible feldespato potásico (Fel-k)

En la figura 23, también se puede apreciar minerales que presentan un hábito esferoidal o concéntrico que pueden corresponder a clorita (Chl) y partículas de cuarzo.

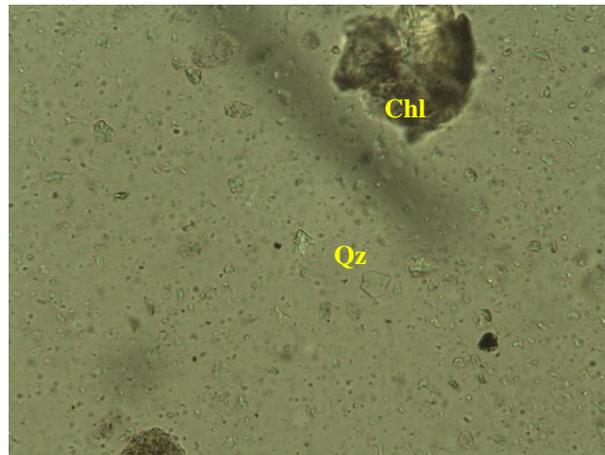


Figura 23. Fotomicrografía de caolín en donde se observa la presencia de clorita (Chl) y cuarzo (Qz).

En general la apariencia del caolín es pura, presentando solamente alteración que está representada por óxidos e hidróxidos de hierro (limonita y hematita) y posible clorita; por consiguiente la principal impureza en el caolín es el Fe.

En los sólidos del caolín atricionado con  $\text{Na}_8\text{P}_6\text{O}_{19}$  como dispersante y en los obtenidos después de la lixiviación con  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  se observan partículas con morfología cristalina de tipo subhedral a euhedral donde predomina el cuarzo (Figura 24),

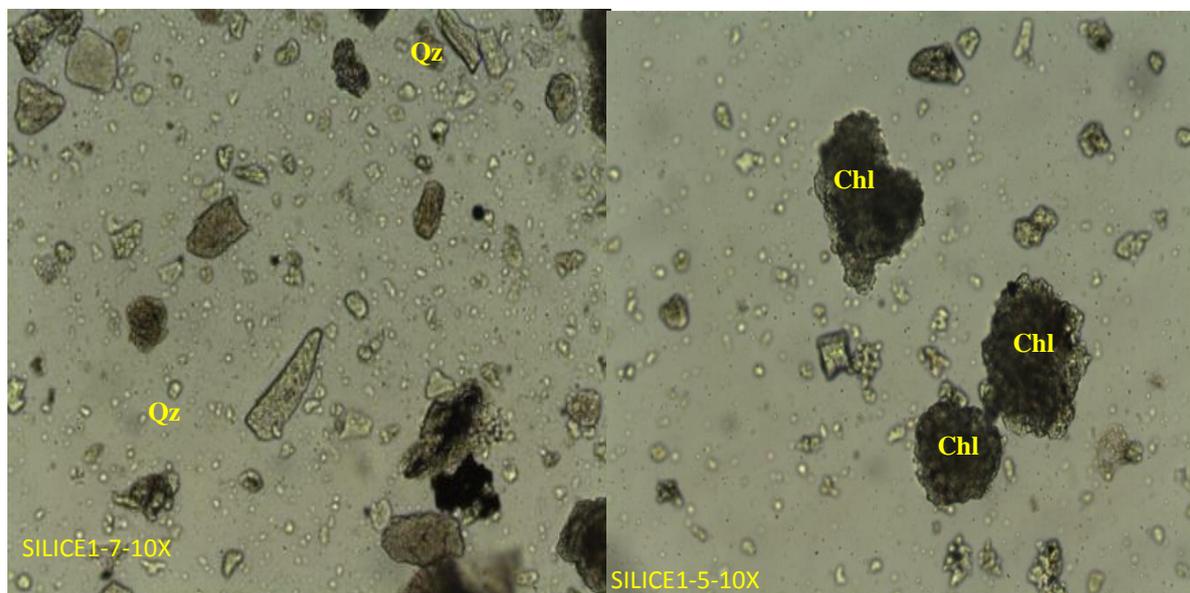


Figura 24. Fotomicrografía de caolín atricionado y purificado donde predomina el cuarzo (Qz) y la presencia de pequeñas cantidades de clorita (Chl)

También se observan, aunque en menor abundancia feldespatos y plagioclasas que se muestran en la figura 25.

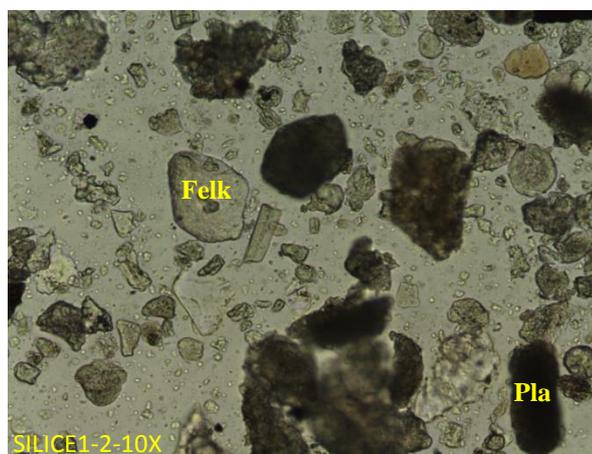


Figura 25. Fotomicrografía de caolín purificado, se observan minerales de plagioclase (Pla) y feldespato (Felk).

Los sólidos cristalinos obtenidos de los licores y lavados del caolín purificado y que se muestra en la figura 26, presentan de una manera general una morfología cristalina desde el tipo euهدral (Euh) como prismático tabular hasta partículas de tipo anهدral (Anh).

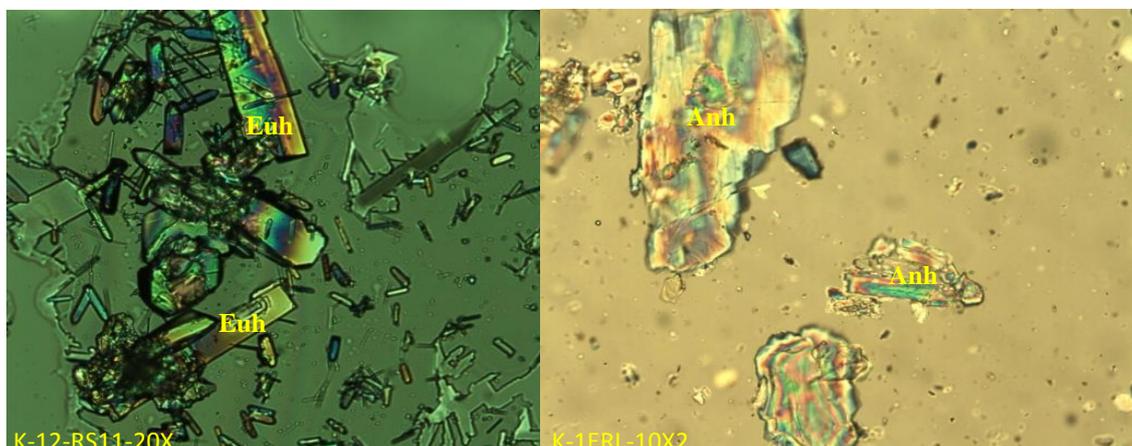


Figura 26. Fotomicrografía de sólidos cristalinos de licores y lavados de la lixiviación del caolín. Presenta partículas de tipo euهدral (Euh) y anهدral (Anh).

En los cristales obtenidos de los licores de la lixiviación y lavados que se muestran en la figura 27 presentan una moderada birrefringencia y también se observa la presencia en menor proporción de feldespatos (Felk) y plagioclasas (Pla).

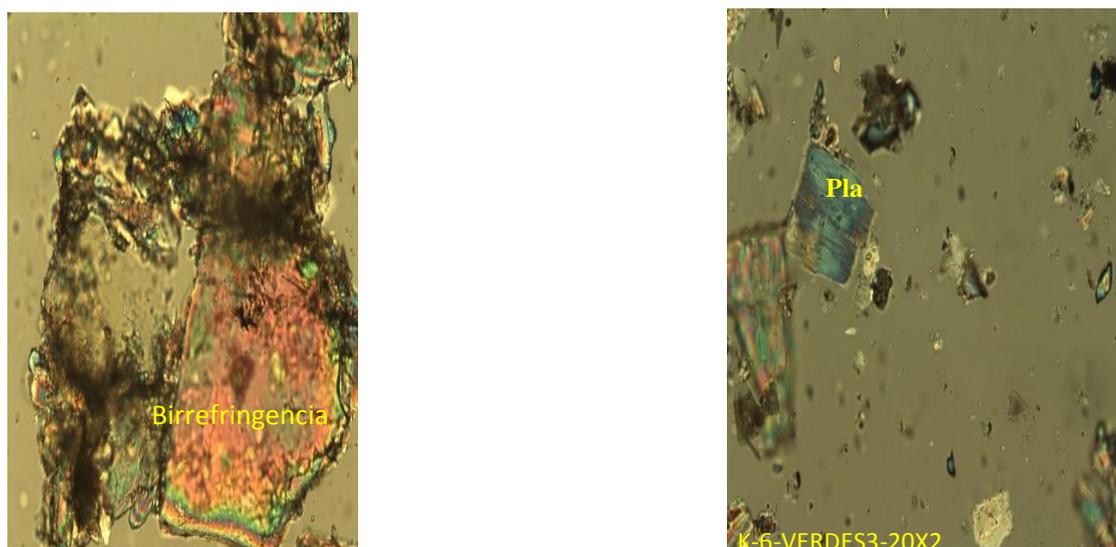


Figura 27. Muestras presentan una moderada birrefringencia, feldespatos (Felk) y plagioclasas (Pla).

### VI.3. Caracterización por Espectroscopia de difracción de rayos X (DRX) de caolín y sólidos cristalinos

A partir de la indexación de los espectros de difracción de rayos X con la base de datos de Match 1.1 se pudo observar como fase mayoritaria al cuarzo ( $\text{SiO}_2$ , CODPDF 033-1161) en el caolín de inicio de purificación y fases minoritarias como cristobalita ( $\text{SiO}_2$ , CODPDF 011-0695), tridimita ( $\text{SiO}_2$ , CODPDF 016-0152), caolinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , CODPDF 029-1488), hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , CODPDF 024-0072) y rutilo ( $\text{TiO}_2$ , CODPDF 034-0180); la tabla 10 muestra parámetros de difracción de estas fases minerales y en las figuras 28 a la 30 se muestra la indexación correspondiente para el caolín inicial, atricionado y lixiviado.

Tabla 10. Parámetros de referencia de fases minerales puras

Caolín inicial											
Mineralogía	F. may.	F. min.	Ind.	d1	I/I1	d2	I/I2	d3	I/I3	d4	I/I4
Cuarzo	X			3,342	100	4,26	35	1,817	17	1,541	15
Tridimita		X		4,26	100	4,07	90	3,80	90	2,955	60
Cristobalita		X		4,05	100	2,48	15,5	2,84	15,1	3,135	11,8
Caolinita		X		7,18	100	3,58	100	1,488	100	2,341	90
Hematita			X	2,69	100	1,69	60	2,51	50	1,838	40
Rutilo			X	3,25	100	1,68	60	2,48	50	2,18	40

En la figura 28 se observa que en el caolín inicial predomina el cuarzo como fase mayoritaria así como la cristobalita y tridimita sobre la caolinita; mientras que en la figura 29, espectro de difracción del caolín atricionado se observa que las fases de cuarzo son altamente predominantes con respecto al caolín.

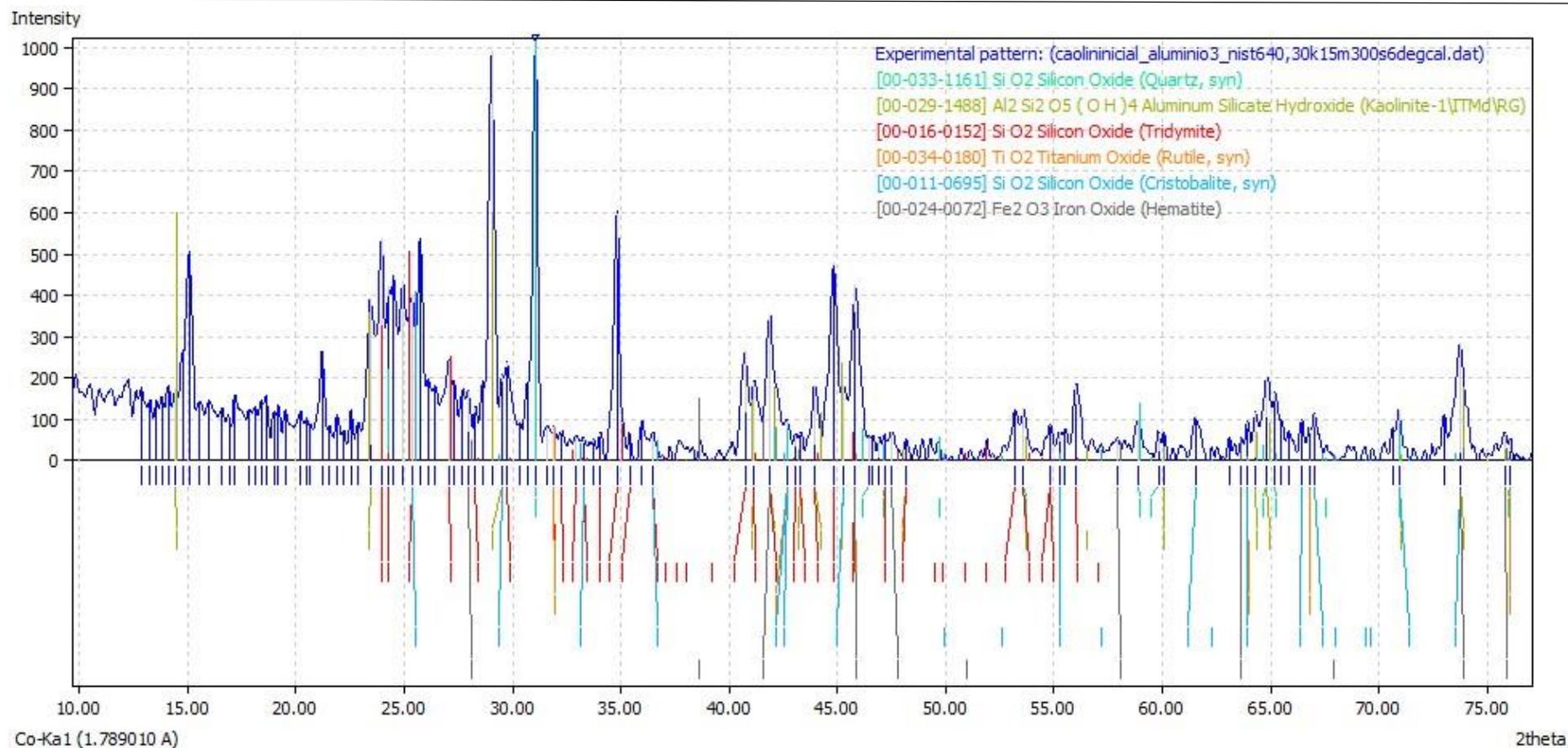


Figura 28. Espectro de difracción de rayos X de caolín sin tratar, se indican las principales señales de reflexión asociadas a: cuarzo, cristobalita, tridimita, caolinita, hematita y rutilo.

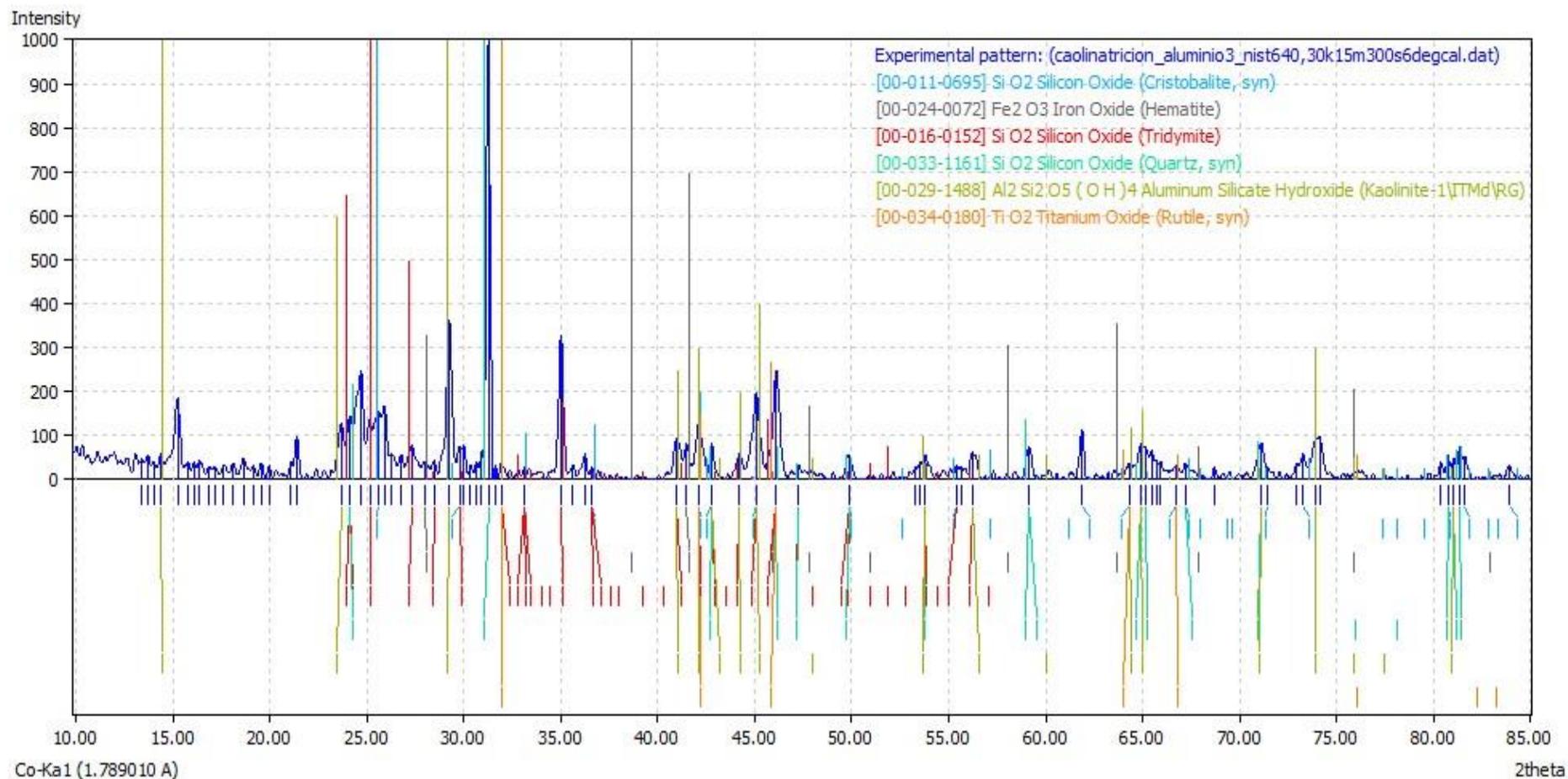


Figura 29. Espectro de difracción de rayos X de caolín atricionado, se indican las principales señales de reflexión asociadas a: cristobalita, tridimita, caolinita, cuarzo, hematita y rutilo

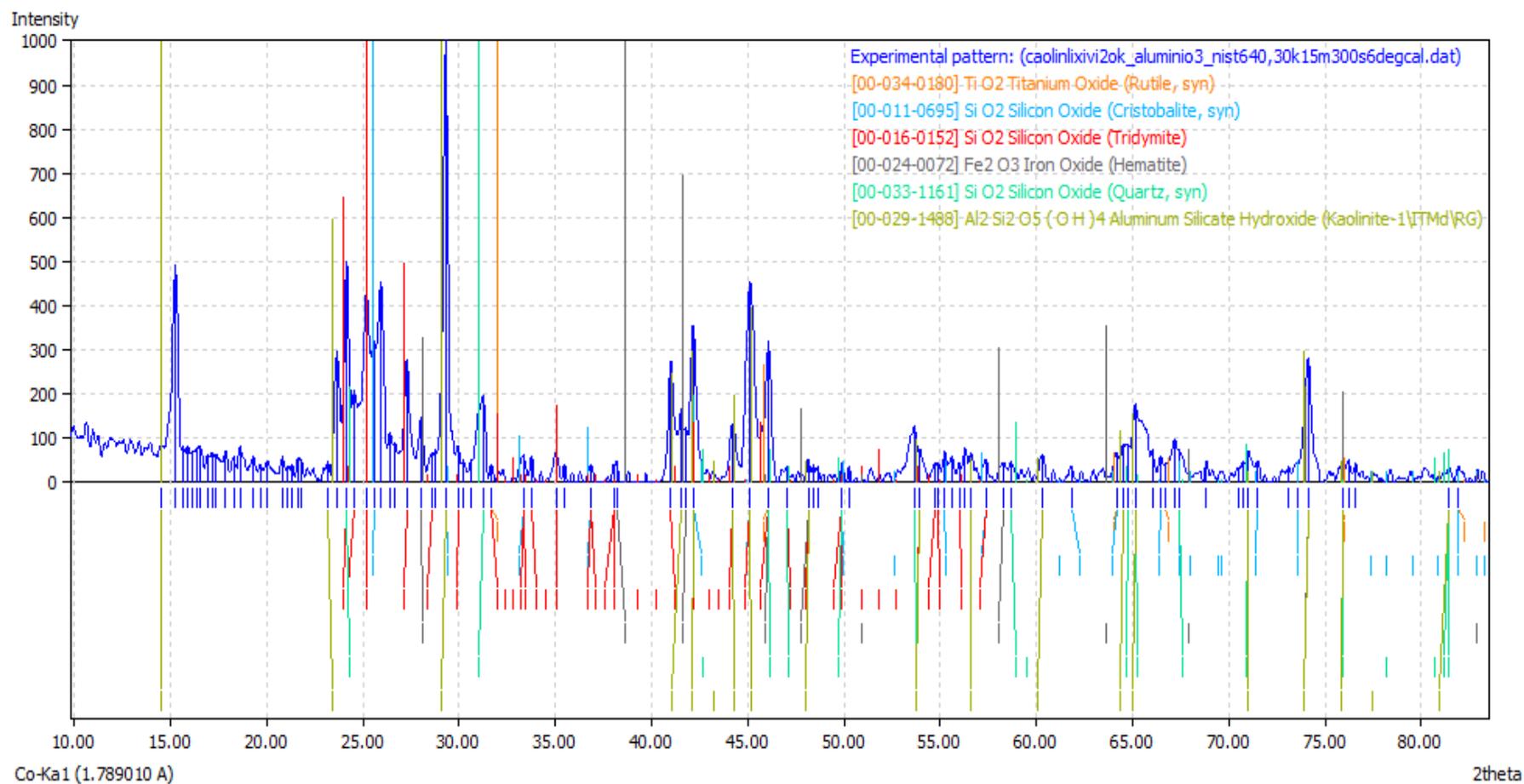


Figura 30. Espectro de difracción de rayos X de caolín lixiviado, se indican las principales señales de reflexión asociadas a: cristobalita, tridimita, caolinita, cuarzo , hematita y rutilo.

En la figura 30, espectro difracción del caolín purificado se observa el predominio de la caolinita sobre las otras fases de cuarzo.

En resumen, la caracterización del caolín por DRX muestra que éste contiene como principales fases cuarzo y caolinita, y los sólidos residuales obtenidos de la atrición muestran altos contenidos de las fases de cuarzo, obteniendo un caolín purificado con fase cristalina mayoritaria de caolinita después de la lixiviación, como se puede observar por la disminución de las principales señales del cuarzo y en la resolución de las señales de caolinita que se muestran en la figura 31.

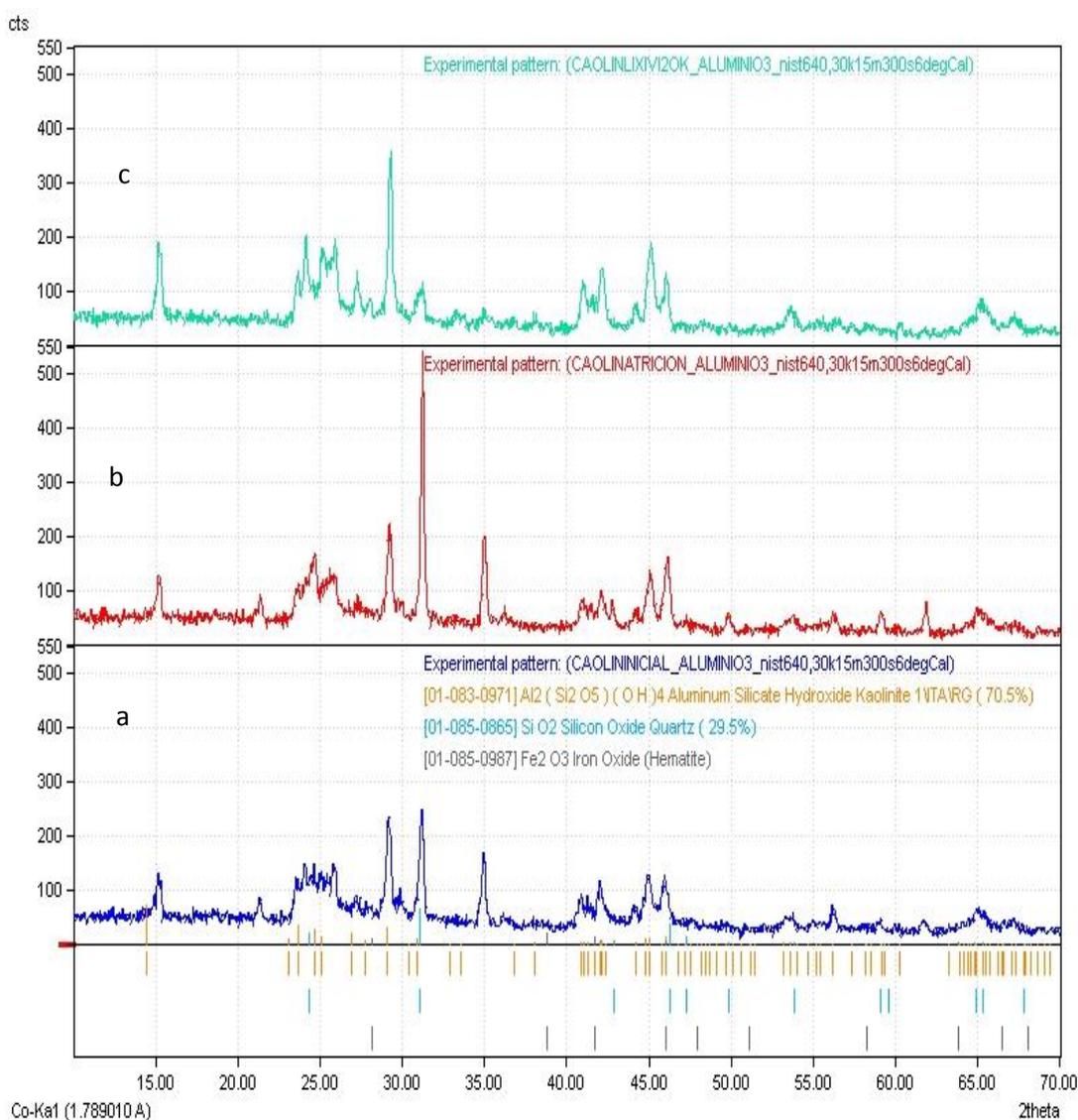


Figura 31. Patrón de difracción de rayos X de a) caolín inicial, b) atricionado y c) lixiviado en el proceso de purificación.

Por consiguiente el proceso de lixiviación para eliminar las impurezas del caolín se desarrolló satisfactoriamente.

En los sólidos cristalinos de licores de lixiviación se identificaron señales correspondientes a fases cristalinas de Humboldtine  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  como fase mayoritaria; oxalato de calcio  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  fase minoritaria y Hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , CODPDF 00-002-0915), Rutilo ( $\text{TiO}_2$ , CODPDF 00-001-1292), Tridimita ( $\text{SiO}_2$ , CODPDF 01-083-1339), y Greigita ( $\text{Fe}_3\text{S}_4$ , CODPDF 16713) como fases a nivel de indicios; esta última se detectó en los cristales obtenidos cuando se juntaron los licores y las soluciones de lavado en una sola solución.

Tabla 11. Fases minerales de cristales de licores de lixiviación.

Total de cristales de caolín sedimentado por la lixiviación											
Mineralogía	F. may.	F. min.	Ind.	d1	I/I1	d2	I/I2	d3	I/I3	d4	I/I4
Tridimite			X	4,097	100	4,326	90	3,82	50	2,975	25
Hematite			X	2,69	100	1,69	60	2,51	50	1,838	40
Rutile			X	3,25	100	1,68	60	2,48	50	2,18	40
Calcium Oxalate		X		5,52	100						
Humboldtine	X			4,8	100	4,7	65	3,005	50		
Greigite			X	2,98	100	1,746	75	2,47	55	3,5	30

#### VI.4 Caracterización por microscopía electrónica de barrido de caolín y sólidos cristalinos

Los microanálisis realizados con el microscopio electrónico de barrido a muestras de caolín inicial sin ningún tratamiento previo, se observa una granulometría esferoidal promedio menor a  $10 \mu\text{m}$  en la figura 32, la cual corresponde a la determinada con el modulo Laser.

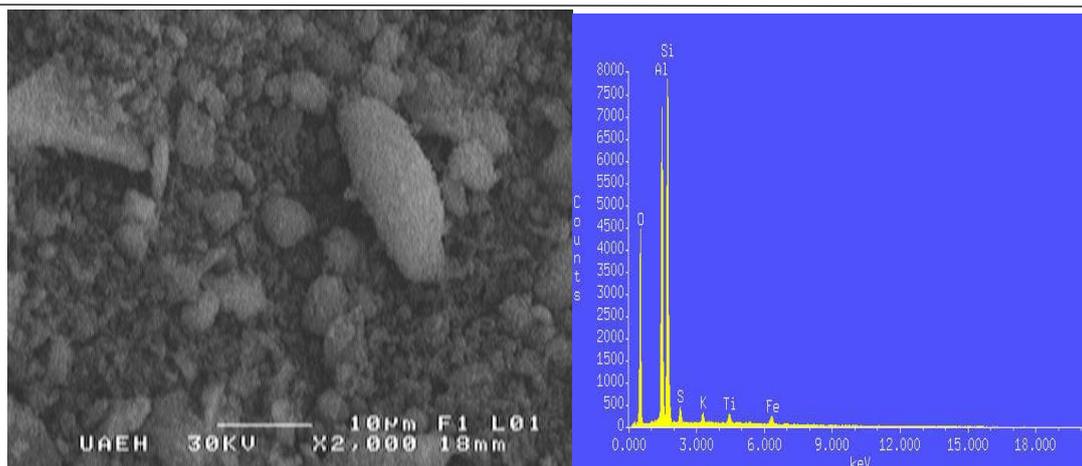


Figura 32. Fotomicrografía de caolín inicial

También se puede observar que los elementos predominantes son Si y Al, además de presentar señales de azufre, potasio, titanio y hierro; los porcentajes de estos elementos son muy bajos y se muestran en la tabla 12, columna CI. El caolín sometido a atrición con el  $\text{Na}_8\text{P}_6\text{O}_{19}$ , muestra las partículas de caolín de tipo anhedral disgregadas en la figura 33 y un incremento en la relación de Si/Al.

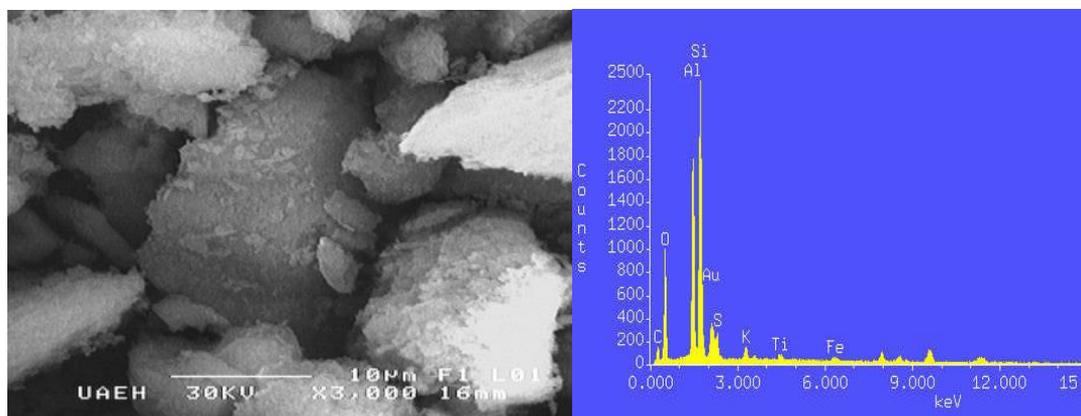


Figura 33. Fotomicrografía de caolín sometido a atrición

El incremento del porcentaje de silicio y menor porcentaje de aluminio se muestra en la tabla 12 y columna CA confirma la presencia de mayor contenido de cuarzo que se observa en el espectro de difracción de rayos X. Además, también se observa una disminución del porcentaje de hierro. El caolín purificado observado en el microscopio electrónico de barrido muestra las partículas de caolín recubierta de fibras en la figura 34.

Así también se observa que la relación de Si/Al se conserva pero disminuye la señal de titanio y hierro, pero se incrementa la señal del azufre; estos datos se reflejan en las variaciones de los porcentajes de estos elementos en la tabla 12 columna CP.

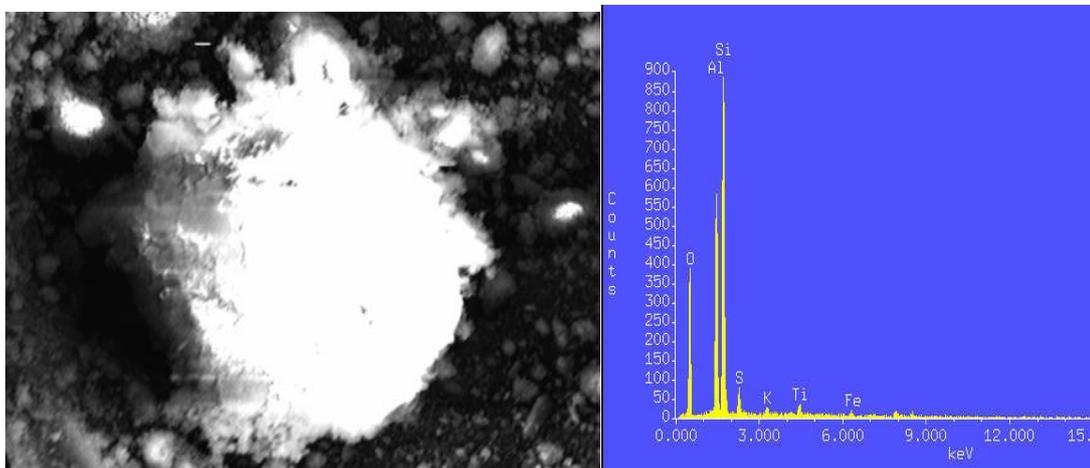


Figura 34.- Fotomicrografía de caolín purificado.

Tabla 12. Porcentaje elemental de sólidos cristalinos obtenidos por MEB-EDS del tratamiento de purificación del caolín.

Elem	C.I.	C.A.	C.P.	CL <sub>1</sub>	CL <sub>2</sub>	CL <sub>3</sub>	CL <sub>4</sub>	P <sub>1</sub>	V	B
Ca	0.05	0.01	0.03	0.02	8.77	nd	0.66	0.13	nd	0.57
Fe	1.40	0.17	0.03	3.64	4.21	nd	nd	4.65	6.82	0.61
Ni	0.02	0.11	0.04	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Zn	0.04	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Si	25.89	27.55	26.32	1.70	11.89	0.04	3.53	6.91	2.31	1.90
S	1.73	2.25	3.99	15.56	1.26	0.05	8.72	9.59	9.99	34.93
Na	0.07	0.13	0.16	19.64	7.70	1.30	19.06	8.24	15.64	0.31
K	0.88	0.93	0.49	0.27	16.41	0.01	4.95	2.76	0.60	0.32
Ti	0.87	0.73	0.65	0.08	2.48	0.01	0.0	0.09	0.65	0.21
Al	18.8	17.21	16.78	13.41	9.97	0.44	20.15	21.09	19.83	3.12
O	50.24	50.90	51.51	45.67	37.30	49.95	42.92	46.53	44.15	58.04
<b>Total</b>	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

nd= no detectado. C.I. Caolín inicial, C.A. Caolín atrición, C.P. caolín purificado, CL<sub>1</sub> Cristales de lavado 1, CL<sub>2</sub> Cristales de lavado 2, CL<sub>3</sub> Cristales de lavado 3, CL<sub>4</sub> Cristales de lavado 4, P<sub>1</sub> Cristales de todos los lavados, V Cristales verdes, B Cristales blancos.

Los cristales obtenidos de los licores y los lavados utilizados para la purificación del caolín fueron observados en el microscopio electrónico de barrido. En la figura 35 se muestra la morfología de los cristales obtenidos del lavado del caolín, los cuales corresponden a una mezcla de tipo subhedral y anhedral.

El análisis semi-cuantitativo por EDS muestra que estos cristales están constituidos principalmente por silicio, oxígeno, azufre y hierro; el carbono no fue cuantificado, sin embargo, se observa su señal característica, por lo que se puede observar que es una mezcla de oxalato y silicato, y no un compuesto puro.

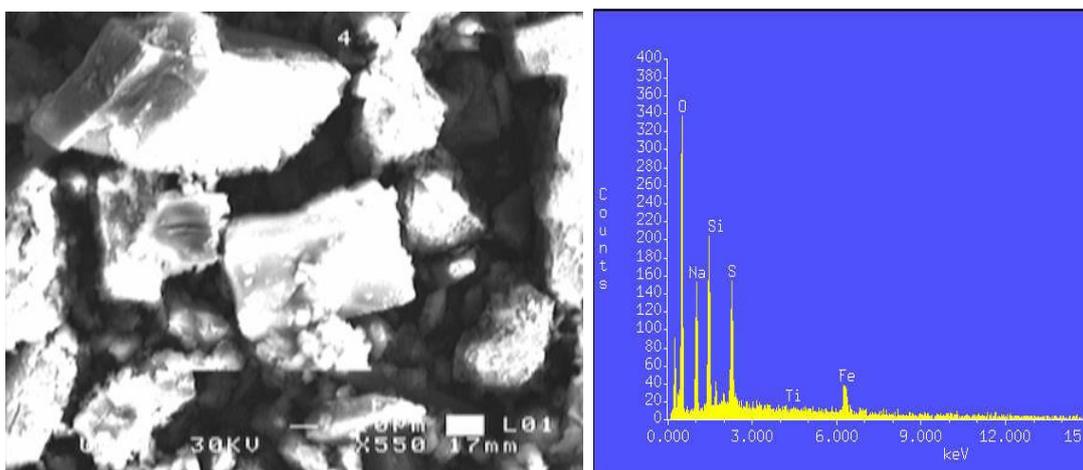


Figura 35.-Fotomicrografía de Imágenes de Lavado 1

La figura 36, muestra una fotomicrografía de cristales obtenidos a partir de un segundo lavado, las cuales corresponden a partículas prismáticas de tipo subhedral con un hábito de tipo euahedral; mineralógicamente este tipo de cristales pertenecen a la variedad de sanidino que corresponde a un feldespato potásico, que constituyen el polo potásico de las variedades ortoclasa y microclina.

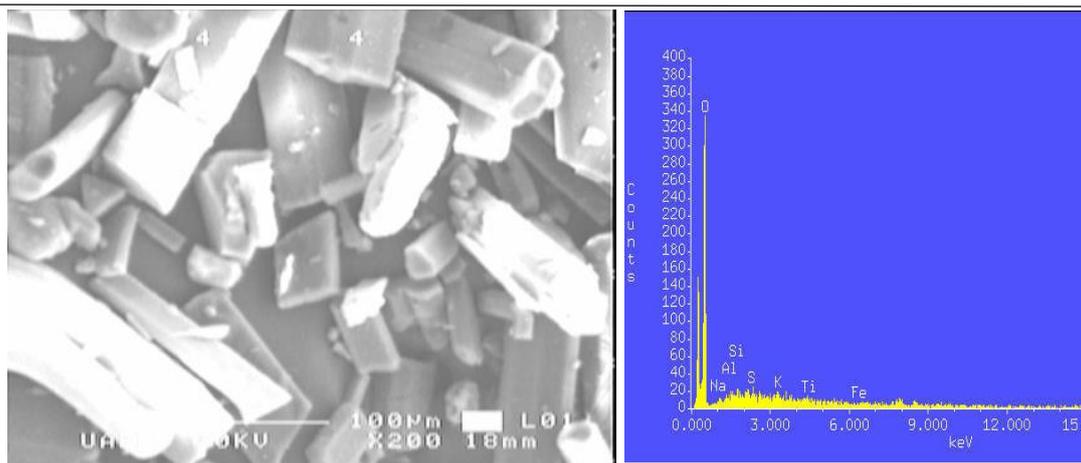


Figura 36.- Fotomicrografía de Imágenes de Lavado 2

Este tipo de cristales presenta la señal característica del carbono, que corresponde a un compuesto de oxalato con debido a los contenidos de oxígeno y trazas de Si, S, Ti y Fe que se presentan en la tabla 12 CL3.

En la tabla 12, también se presentan datos de análisis semi-cuantitativo de otras fases de cristales color verde obtenidos de licores de la purificación con altos contenidos de Fe, Na, Al y S.

En general, los sólidos cristalinos obtenidos de los licores y lavados de la purificación del caolín se muestran en la figura 37, su análisis semicuantitativo por EDS se muestra en la tabla 12; los cristales a) son obtenidos a partir de los licores de los lixiviados y por su composición se considera están formados por oxalatos, aluminatos, silicatos y sulfatos de Na y Fe con cristalización laminar; mientras que en b) son obtenidos del primer lavado y presentan la misma composición que los anteriores solo que con menor contenido de aluminatos y silicatos; en c) se presenta el ácido oxálico con impurezas pequeñas de Fe en una cristalización en forma de agujas en d) los cristales son principalmente de ácido oxálico provenientes de los licores de lixiviación con cuatro lavados y cristalización laminar y en e) se muestra ácido oxálico con pequeñas impurezas de aluminatos y silicatos por precipitación, por lo que su cristalización fue diferente.

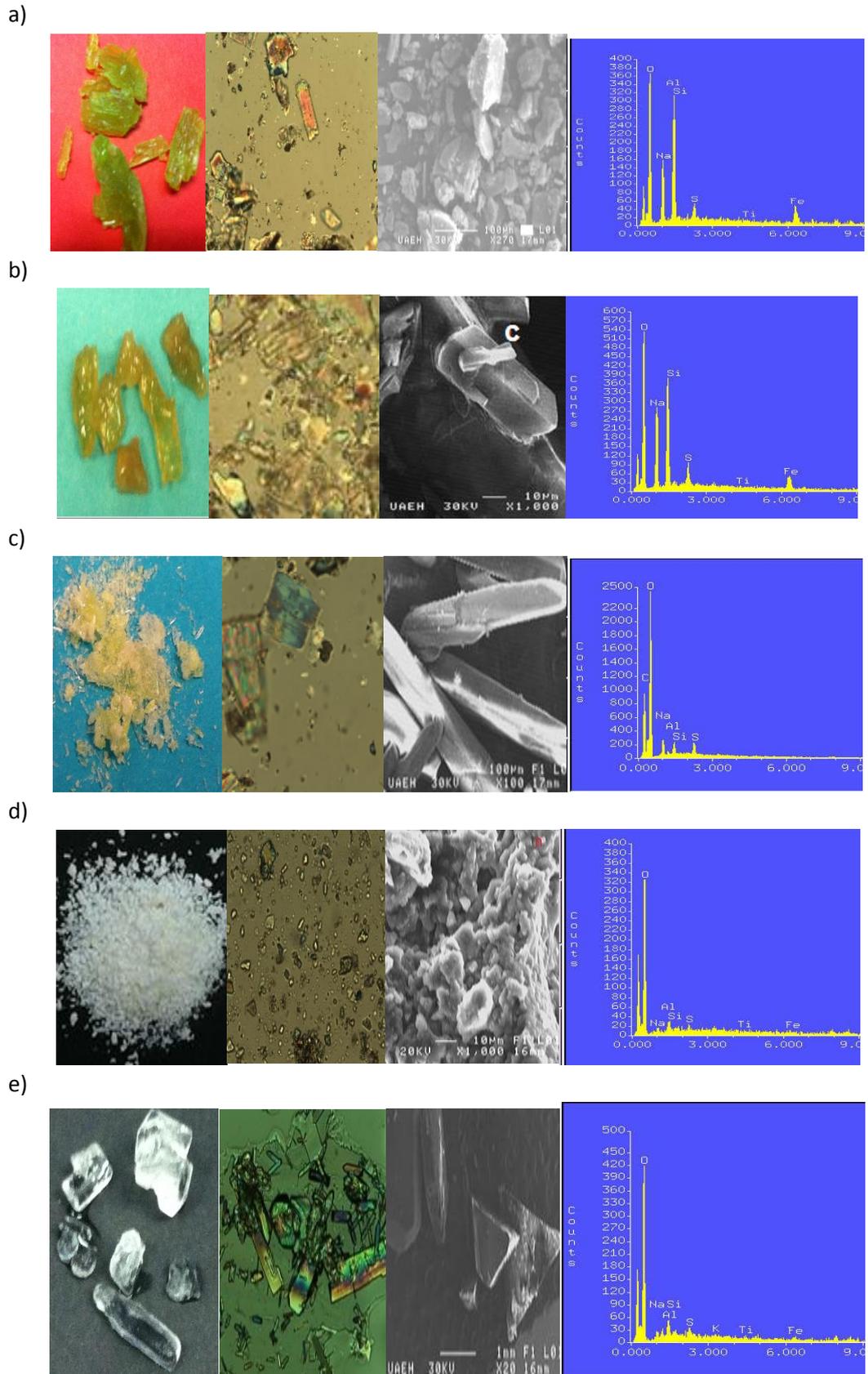


Figura 37. Cristales obtenidos de la destilación con rotavapor: a) licores; b) primer lavado; c) dos lavados; d) tres lavados; e) cristales obtenidos por precipitación.

## VI.5. Análisis Termogravimétrico (TGA)

En las arcillas existe agua adsorbida en las superficies externas o internas, así como grupos OH estructurales.

Cuando se someten a calentamiento, ocurre en ellas una pérdida de peso debida a la deshidratación y deshidroxilación causadas por la temperatura en un sistema dinámico.

En las curvas termogravimétricas el porcentaje de pérdida de peso se representa en el eje de las ordenadas (Y) y la temperatura en el eje de las abscisas (X).

El análisis termogravimétrico del caolín inicial para purificar muestra alta estabilidad sin contenido de agua intra-cristalina que se transforma a meta caolinita a una temperatura de 509.00 °C (Schneider, *et al.*, 2005), mientras que la caolinita purificada presenta pérdida de agua intra-cristalina a 248.33 °C y la transformación a meta caolinita se efectúa a 491.67 °C. Este desplazamiento a menor temperatura es debido al menor contenido de impurezas como se muestra en la figura 38.

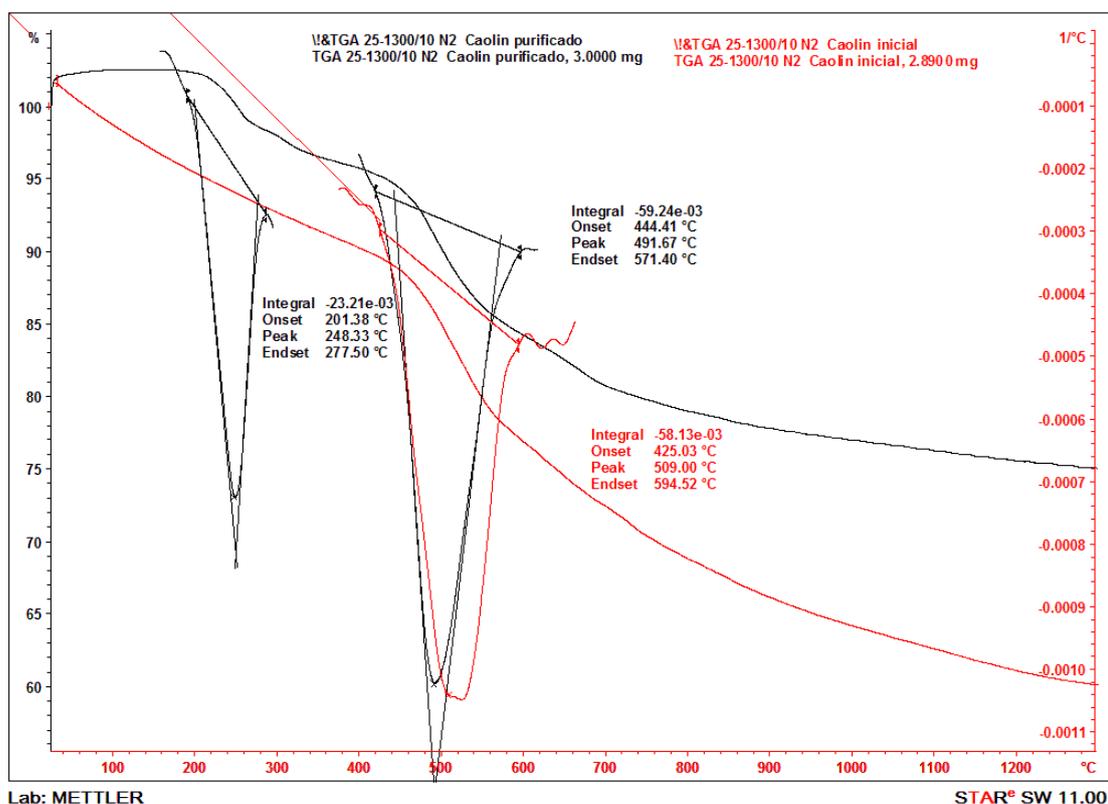
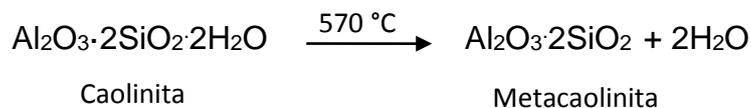
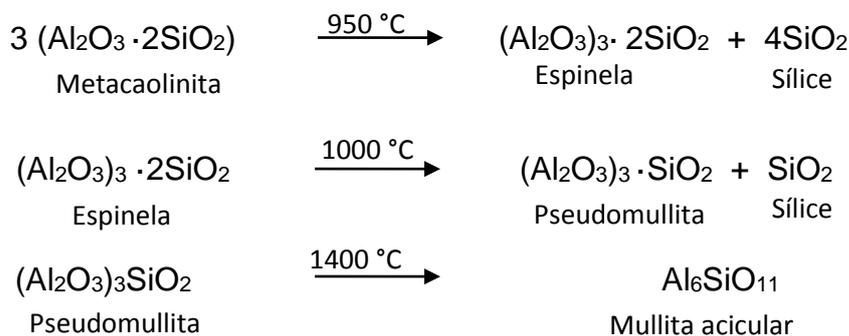


Figura 38. Termograma de caolín inicial y purificado.

La reacción que representa la transformación de la caolinita es:



Aunque también podemos obtener otras fases de la caolinita estructuras a temperaturas más elevadas (Schneider, *et al.*, 2005).



## VI.6. Análisis químicos de soluciones acuosas

Los licores obtenidos de este proceso y el agua de lavados fueron analizados por espectroscopia de emisión atómica en plasma acoplado inductivamente (AES-ICP) para los siguientes elementos utilizando un estándar multielemental de Fe, P, S, Al, Na, Si, Ti, Pb, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Sb, Tl y V obteniendo los resultados que se muestran en la tabla 13 para los primeros siete elementos por kg de caolín a tratar, debido a que los demás elementos no fueron detectados.

También midieron otras propiedades tales como el índice de refracción, porcentaje de sólidos solubles, pH, conductividad, sólidos disueltos totales y salinidad como se muestra en la tabla 14.

El pH de los licores es ácido debido a la adición de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  y al ajuste que se hizo para la lixiviación, en las soluciones de lavado se incrementa debido a la disminución de ácidos en el caolín, el pH de las destilaciones de las soluciones es cercano a 7 debido a la obtención de compuestos ácidos cristalinos que se separan de las soluciones.

Se observa también que los otros parámetros se reducen cuando la cantidad de sólidos solubles disminuye por lo que presentan una relación directa entre ellos, dando una intensidad de color verde mayor a mayor contenido de impurezas de Fe.

Tabla 13. Análisis multielemental de soluciones acuosas.

Elemento	Atrición Concentración (g/kg)	Licores Lix (g/kg)	Lav.1 (g/kg)	Lav. 2 (g/kg)	Lav. 3 (g/kg)	Lav. 4 (g/kg)	T g/kg
S	0.23 ± 0.3	76.6 ± 33.1	2.35 ± 1.0	0.6 ± 0.3	0.10 ± 0.1	0.04 ± 0.7	79.89
Al	0.17 ± 0.04	31.5 ± 4.5	1.25 ± 0.9	0.3 ± 0.2	0.026 ± 0.03	0.001 ± 0.001	33.24
Fe	0.07 ± 0.02	10.3 ± 1.4	0.35 ± 0.3	0.11 ± 0.03	0.002 ± 0.02	nd	10.79
Na	0.006± 0.002	0.76 ± 0.02	0.03 ± 0.03	0.01 ± 0.01	0.005 ± 0.001	nd	0.81
Si	0.35 ± 0.05	0.25 ± 0.3	0.02 ± 0.01	nd	nd	nd	0.62
Ti	0.001± 0.01	0.1 ± 0.005	0.01 ± 0.01	0.003 ± 0.002	nd	nd	0.10
P	0.003 ± 0.001	nd	nd	nd	nd	nd	0.003

Lav= Lavado, nd= no detectado, T=totales

Tabla 14. Análisis de las características de las soluciones acuosas del proceso de purificación de caolín.

Fase	Indice de refracción	%Sólidos solubles	pH	Conductividad	S Disueltos Tot. mg/L	Salinidad	Color
Licores de lixiviación	$1.3400 \pm 9 \times 10^{-3}$	$5.08 \pm 0.61$	$3.26 \pm 0.83$	$30.20 \pm 4.81$ mS/cm	> 2 g/L	$29.94 \pm 4.05$	Verde
Lavado 1	$1.3329 \pm 9 \times 10^{-3}$	$2.00 \pm 1.79$	$3.61 \pm 0.78$	$9.43 \pm 1.2$ mS/cm	> 2 g/L	$17.45 \pm 10.82$	Amarillo verdoso
Lavados 2	$1.3341 \pm 1 \times 10^{-3}$	$0.82 \pm 0.87$	$3.68 \pm 0.81$	$2.02 \pm 1.42$ mS/cm	$1079.66 \pm 99.58$	$6.44 \pm 6.57$	Amarillo verdoso
Lavados 3	$1.3300 \pm 1 \times 10^{-3}$	$0.00 \pm 0$	$4.4 \pm 1.06$	$625 \pm 254.7$ $\mu$ S/cm	$374.83 \pm 76.99$	$0.97 \pm 0.88$	Incoloro
Lavados 4	$1.3400 \pm 0.46$	$0.00 \pm 0$	$4.26 \pm 2.05$	$230.4 \pm 12.99$ $\mu$ S/cm	$137.71 \pm 92.06$	$0.17 \pm 0.29$	Incoloro
Agua rec. Licores de lixiviación	$1.3300 \pm 0.003$	$0.00 \pm 0$	$7.23 \pm 0.6$	$225$ $\mu$ S/cm	$152.5 \pm 20.1$	$0.15 \pm 0.30$	Incoloro
Agua rec. Lavados de lix. 1	$1.3300 \pm 0.002$	$0.00 \pm 0$	$6.05 \pm 0.77$	$201$ $\mu$ S/cm	$152.5 \pm 20.1$	$0.16 \pm 0.31$	Incoloro
Agua rec. Lavados de lix. 2	$1.3400 \pm 0.002$	$0.00 \pm 0$	$6.13 \pm 0.78$	$201$ $\mu$ S/cm	$85.6 \pm 20.0$	$0.17 \pm 0.3$	Incoloro
Agua rec. Lavados de lix. 3	$1.3300 \pm 0.003$	$0.00 \pm 0$	$6.78 \pm 0.79$	$208$ $\mu$ S/cm	$123.6 \pm 29.0$	$0.16 \pm 0.30$	Incoloro
Agua rec. Lavados de lix. 4	$1.3300 \pm 0.002$	$0.00 \pm 0$	$7.92 \pm 0.80$	$204$ $\mu$ S/cm	$85.6 \pm 29.0$	$0.16 \pm 0.30$	Incoloro

### **VI.7 Evaluación de riesgos para la salud humana y efectos sobre el medio ambiente.**

En el tratamiento de purificación de caolín se presentan cuatro puntos que deben de ser considerados en la evaluación de riesgo para la salud humana y para los efectos sobre el medio ambiente.

El primero que se presenta es la generación de partículas de tamaño micrométrico que se generan en la trituración y molienda del mineral, estas partículas muy finas pueden ser respiradas por los trabajadores e incluso por la población, además de dispersarse en el medio ambiente; ésto representa un factor de riesgo para la salud y también para el ambiente, ya que la exposición a largo plazo de polvos finos de caolín puede conducir a neumoconiosis o caolinosis debido a la acumulación de estas partículas y de partículas de SiO<sub>2</sub> en los pulmones, provocando su deterioro e incluso llegando a tener cáncer de pulmón, al igual que ocurre al respirar otros tipos de arcillas (Zoltán & József, 2005).

Por tal motivo es necesario que cuando se reduzca el tamaño de partícula, los trabajadores utilicen el material de protección apropiado como el uso de googles, mascarillas para respiración y también utilizar extractores de partículas finas para optimizar las condiciones de trabajo del Reglamento Federal de Seguridad y Salud en el Trabajo (NOM-017-STPS, 2014).

El segundo problema es la generación del 27.0 % de sólidos con alto contenido de SiO<sub>2</sub> del proceso de atrición del caolín, el cual se muestra en la tabla 15, éstos sólidos representan un riesgo tanto para la salud humana como de impacto ambiental debido a que en épocas de vientos, estos materiales pueden ser dispersos al ambiente y la población quedar expuesta a estos polvos y en consecuencia su salud puede verse afectada; por otra parte la afectación de estos sólidos por su deposición en las áreas cercanas lo cual ocasiona impacto negativo al ambiente por su presencia y además puede afectar la fertilidad del suelo y la calidad del agua de los mantos freáticos por la lixiviación de sales en la época de lluvia.

---

Estos sólidos pueden ser utilizados para la industria cementera o en la industria del vidrio, debido a sus altos contenidos de SiO<sub>2</sub>, reduciendo su efecto en la salud humana y en el impacto al medio ambiente.

Tabla 15. Análisis de productos de las fases de tratamiento de caolín.

Etapa	Producto	Cantidad de producto (%)	Aplicaciones/Tratamiento
Atrición	silice con bajo contenido de caolín. Tam. Prom. (38 µm)	27.0 ± 0.6	Vidrio, cemento.
Lixiviación	Caolinita con bajo contenido de silice (19.76 µm)	71.5 ± 0.9	Cerámicos de alta temperatura
Lixiviación	Fase acuosa	313.0 ± 0.17 mL	Desalinización
Lavado	Soluciones 5(50 mL c/u)	250.0 ± 5.0 mL	Desalinización
Destilación licor	Solidos cristalinos	34.9 ± 0.5 g (96%)	Agua incluir en el proceso
Destilación lav 1	Solidos cristalinos	0.9 ± 0.1 g (2.5%)	Agua incluir en el proceso
Destilación lav 2	Solidos cristalinos	0.5 ± 0.1 g (1.5%)	Agua incluir en el proceso
Destilación lav 3	Fase acuosa	-	Retorna al proceso
Destilación lav 4	Fase acuosa	-	Retorna al proceso
Destilación lav 5	Fase acuosa	-	Retorna al proceso

El tercer problema son los 13.1 m<sup>3</sup> de líquidos generados del proceso de lixiviación (agua residual de licores y lavados) por tn de caolín a tratar. El contenido de sales solubles es de 1.05 % en peso a volumen, por lo que cual este tipo de agua no es apta para ser utilizada en la introducción al sistema de purificación en la etapa de atrición debido a que forma una suspensión estable, ni tampoco puede ser utilizada para uso doméstico por el contenido de sólidos y por presentar valores de pH menores a los permisibles por la normativa mexicana. Este tipo de agua no puede ser utilizada para uso agrícola ya que los suelos perderían sus nutrientes debido a los altos contenidos de sales del agua residual.

Por consiguiente, los sólidos del agua residual deben de eliminarse para que el agua pueda ser reutilizada en el proceso de purificación del caolín, para lo cual se propone que el agua residual se evapore utilizando evaporadores solares para recuperar las sales y poder reutilizar el agua en el proceso de purificación debido a que como sale del proceso ya lleva altos contenidos de sales y es imposible volver a reutilizar tal y como está.

El último problema es la generación de Los sólidos cristalinos generados por la purificación del caolín, la cual corresponde a 13.8 % del total del caolín tratado (tabla 9), éstos sólidos representaran un problema ambiental y de salud en caso de no ser tratada el agua residual debido a que representa la generación de 138 Kg de solidos solubles por cada tonelada de caolín tratado, que salinizarían los suelos fértiles y los mantos freáticos que ocasionaría la disminución de la calidad del agua de consumo humano y afectaciones a la salud humana.

## VII. CONCLUSIONES

Con base en los resultados obtenidos de este estudio, se concluye que la planta piloto debe de considerar un sistema de molienda continua con las medidas de seguridad que garantice que el efecto del impacto al medio ambiente sea mínimo e incluso mantener y mejorar la calidad del ambiente, manteniendo áreas verdes con flora de la región que se pueda ocasionar por el desmonte para la extracción del mineral y por la generación de partículas finas en el tratamiento mecánico del mineral.

La generación de residuos sólidos con altos contenidos de  $\text{SiO}_2$  corresponde a de 27 % de caolín a tratar, éstos sólidos deben de ser enviados a empresas que las utilicen en otros procesos tales como la industria del cemento y/o de vidrio para no tener dispersión de polvos en temporadas de vientos ni contaminación en suelos ni mantos freáticos por lixiviaciones en época de lluvia, y así disminuir e incluso eliminar su efecto en la salud humana y su impacto al medio ambientales.

El tratamiento que debe hacerse al agua residual, es importante debido a la escases de este vital líquido y a que la calidad del agua se va deteriorando poco a poco si es esta no es tratada; por consiguiente se plantea el uso de evaporadores solares para la recuperación de la fase acuosa de  $13.1 \text{ m}^3/\text{tn}$  de caolín, la cual pueda ser reutilizada en el proceso de purificación de mineral, lo que traería una reducción de gastos de energía eléctrica, además de reducir el consumo de agua para este proceso y disminuir la contaminación de suelos y mantos freáticos.

Los residuos sólidos cristalinos que se obtienen de la purificación del caolín y por la destilación del agua residual son aproximadamente del 13.8 %, lo que equivale a  $138 \text{ Kg/Tn}$  de caolín tratado y de acuerdo con los análisis por MEB, éstos son mezclas de compuestos que deben ser purificados y caracterizados para utilizarlos en la elaboración de otros compuestos debido a que están formados por mezclas de compuestos y pueden ser peligrosos para la salud humana y reducir la calidad de los suelos y agua en los mantos freáticos.

---

El caolín purificado que es del orden del 71.5 % obtenido deberá de ser enviado a empresas para su utilización en productos especiales.

## VIII. RECOMENDACIONES

Debido a las altas cantidades de caolín, reactivos y agua que se lleguen a utilizar en el proceso de purificación de caolín es necesario:

Que la planta piloto sea instalada cerca de una mina en explotación de caolín para optimizar las variables de operación tanto de reactivos como de agua.

Que el agua residual obtenida de la purificación sea destilada con un evaporador solar y reutilizar el agua en el proceso para reducir su consumo.

Que los sólidos cristalinos obtenidos se purifiquen y caractericen para reutilizarlos en el proceso de purificación del caolín o en otros procesos.

Que se realice un estudio de costo-beneficio en el proceso de purificación.

Que haya una vinculación con industrias capaces de utilizar los residuos sólidos con alto contenido de sílice como de caolinita y de sólidos cristalinos en el desarrollo de otros productos de interés.

---

## IX. REFERENCIAS

- 3262-8:2000, U.-E. I. (2014). Pigmentos extendedores para pinturas. Especificaciones y métodos de ensayo. Caolín natural. (ISO 3262-8:1999). *Dirección General de Desarrollo Minero*, 23.
- 3262-9:1999, U.-E. I. (2014). Pigmentos extendedores para pinturas. Especificaciones y métodos de ensayo. Caolín calcinado. (ISO 3262-9:1997). *Dirección General de Desarrollo Minero*, 23.
- Abaza, H., Bisset, R., & Sadler, B. (2004). *Evaluación De Impacto Ambiental y Estratégico Ambiental Evaluación: Hacia un enfoque integrado*. Ginebra: UNEP.
- Al-Ani, T., & Sarapää, O. (2008). *Clay and clay mineralogy*. Finland: Geologian Tutkuskeskus.
- Ambikadevi, V., & Lalithambika, M. (2000). Effect of organic acids on ferric iron removal from iron-stained kaolinite. *Appl. Clay Sci.*, 16:133-145.
- Aroke, O., El-Nafaty, A., & Osha, A. (2013). Properties and Characterization of Kaolin Clay from Alkaleri, North-Eastern Nigeria. *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*, 387-392.
- Bartolomé, J. F. (1997). El Caolín: composición, estructura, génesis y aplicaciones. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 36 (1), 7-19.
- Baur, R. F., & Smith, W. M. (1965). The mono-oxalato complexes of iron (III). *Can. J. Chem.*, 43, 2755-2762.
- Belver, C., Bañares, M., & Vicente, M. (2004). Materiales con propiedades tecnológicas obtenidos por modificación química de un caolín natural. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 43(2), 148-154.
- Besoain, E. (1985). *Mineralogía de arcillas de suelos*. Centro Interamericano de Documentación e Información Agrícola. CIDIA. Costa Rica.
- Bloodworth, A. J., Highley, D. E., & Mitchell, C. (1993). Industrial Minerals Laboratory Manual Kaolin. Technical Report WG/93/1. *Mineralogy and Petrology Series*, 80.
-

- 
- C242-01(2007). (2014). Terminología de loza blanca de cerámica y productos. *Dirección General de Desarrollo Minero (DGDM)*, 23.
- Chabbal, M., Piccoli, A., Martínez, G., Avanza, M., Mazza, S., & Rodríguez, V. (2014). Aplicaciones de caolín para el control del golpe de sol en mandarina 'OKITSU'. *Cultivos Tropicales*, 35(1), 50-56 .
- Cundy, E. (1969). Processing of clay. *Pat. 3, US, 257, 450*.
- D7188-05. (2014). Terminología para tintas de impresión, materiales y procesos. *Dirección General de Desarrollo Minero*, 23.
- Dana, J. D., & Hurlbut, C. S. (1960). *Manual de mineralogía*. Barcelona: Reverté.
- Delgado, R., Delgado, G., González, D., & Barahona, E. (1996). Patente de invención. Procedimiento para la extracción y extractor, automáticos de arcilla en suspensión, para muestreo rápido. *Oficina española de patentes y marcas. No. de publicación ES 2 071 546, artº 37.3.8 LP*.
- Díaz Rodríguez, L., & Torrecillas, R. (2002). Arcillas cerámicas: una revisión de sus distintos tipos, significados y aplicaciones. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 41(5), 459-470.
- ELAW, E. L. (2010). *Guidebook for Evaluating Mining Project EIAs*. U.S.A.: ELAW.
- FAO, F. a. (2012). *Guidelines for F A O field projects*. Italia: FAO.
- Farhount, N. (1989.). Beneficiation of kaolins of islands of Milos. *National Technical University, Athens*.
- García, A. (1985). Origen y composición de las arcillas ceramicas. *Bol. Soc. Esp. Ceramica y Vidrio*, 24(6), 395-404.
- Groudev, S. N. (1999). Biobeneficiation of minerals raw materials. *Miner. Metall Process*, 16(4), 19-28.
- Guggenheim, S. A. (1977). Report of the Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) Nomenclature Committee for 1996. *Clay Miner*, 32.
-

- 
- Haines, P. (2002). *Principles of thermal analysis and calorimetry*. Great Britain: RSC.
- Harris, C. D. (2004). *Análisis Químico Cuantitativo*. España: Reverté (segunda edición ed.).
- Hernández, R., Legorreta, F., Hernández, L., & Martínez, A. (2013). Statistical Treatment of Bleaching Kaolin by Iron Removal. *J. Mex. Chem. Soc.* , 57(4), 261-266.
- Ignatova, T., Mincheva, K., Ignatov, S., Dzhelyaydinova, A., Petkov, T., & Kyazimov, A. (2013). Obtining coarse dispersed kaolin for sanitary ceramics through hydrocycloning . *Journal of Chemical Technology and Metallurgy.*, 48(2), 186-189.
- INEGI. (2012). Anuario Estadístico de la Minería Mexicana. *INEGI*.
- INEGI, Dirección General de Minas, & SHCP, P. (2012). *Anuario Estadístico de la Minería Mexicana 2011*.
- ISO, 9. (1990). *Industrial woven wire cloth. Technical requirements and testing*.
- Komskaja, M., Dolin, A., & Yatsunova, S. (1971). Enrichment of kaolin. *Znaki* 48(5), 42-56.
- Kumar, S., Kumar, A., & Singh, R. (2013). Preparation and Characterization of Acids and Alkali Treated Kaolin Clay. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis.*, 8(1), 61-69.
- Lee, S., Tran, T., Jung, B., Kim, S., & Kim, M. (2007.). «Dissolution of iron oxide using oxalic acid.,». *Hydrometallurgy*, 87: 91-99.
- Legorreta, G., Olvera, V., Hernández, C. L., Bolarín, M. A., & Sanchez De Jesús, F. (2012). Caracterización y estudio de separación gravimétrica de arenas de arcillas caoliníticas procedentes de Agua Blanca de Iturbide, Hidalgo México. *Desarrollos recientes en metalurgia, materiales y medio ambiente*. CINVESTAV, México 288-296.
-

- 
- Legorreta-García, F., Hernández-Cruz, L., & Mata, P. (2013). Estudio de la remoción e impurezas de arcillas caoliníticas del estado de Hidalgo (México). *Rev. LatinAm. Metal. Mat.*, 33(2), 308-315 .
- Levy, D. (2014). *Análisis industrial competitivo de la arcilla*. España: UNAPEC University.
- Li, H., Xing-li, J., & Jin-liang, Z. (2013). The present status and prospect of research on the de-ironing and bleaching technology of kaolin. *Journal of Advances in Chemistry*, 2(1), 42-49.
- Llop, J., Notari, M., Barrachina, E., Nebot, I., Núñez, I., & Carda, J. (2010). Tratamientos en arcillas con vistas a mejorar sus coordenadas cromáticas para el proceso de fabricación de gres porcelánico. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 49(6), 413-422.
- Luz, B. M. (2004). Purification of kaolin by selective flocculation. *MET SOC*, 243-253.
- Mata, M. P., Legorreta, G. F., & Hernández, C. L. (2013). Estudio de la remoción de impurezas de arcillas caoliníticas del estado de Hidalgo, (México). *Rev. LatinAm. Metal. Mat*, 3(2): 308-315.
- Mathur, S. (2002). Kaolin flotation. *Journal of colloid and interface science*, pp. 153-158.
- Maynard, R. N., Millman, N., & Lannicelli, J. (1969). A method for remove titanium oxide impurities from kaolin. *Clays and Clay Min*, 7: 59-62.
- Murray, H. (2002). Industrial clays case study. *Min. Miner*, 64, 1-9.
- NMX-R-019-SCFI-2011. (2011). Sistema armonizado de clasificación y comunicación de peligros de los productos químicos. *Diario Oficial de la Federación*, 281.
- NOM-021-RECNAT-2000. (2002). Que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos. Estudios, muestreo y análisis. . *Diario Oficial de la Federación*,12-17.
-

- 
- Obaje, S., Omada, J., & Dambatta, U. (2013). Clays and their Industrial Applications: Synoptic Review. *International Journal of Science and Technology*, 3(5), 264-270.
- Patterson, S., & Murray, H. (1984). *Clays. , 5th edición , 585-651*. New York: S.J.Lefond, AIME.
- Reeves, G., Sims, I., & Cripps, J. ( 2006 ). *Clay Materials Used in Construction*. London: Geological Society of London,.
- Ringbom, A. (1979). *Formación de complejos en Química Analítica*. España: Alhambra.
- Ross, C., & Kerr, P. ,. (1931). The Kaolin minerals. *Geol. Surv. Prof. Paper.*, 135-148.
- Saikia, N., Bharali, D., Sengupta, P., Bordoloi, D., Goswamee, R., Saikia, P., & Borthakur, P. (2003). Characterization, beneficiation and utilization of a kaolinite clay from Assam, India. *Applied Clay Science* , 24, 93-103.
- Salim, M., Malek, M., Noaman, N., Sabri, N., & Mohamed, J. K. (2013). A New Ultrasound Pulser Technique for Wide Range Measurements. *Journal of Physics*, 423, 1-7.
- Sánchez-Soto, P., Ruiz-Conde, A., Pérez-Villarejo, L., Martínez- Martínez, S., Morales, L., & Garzón, E. (2014). Caolín de Poveda de la Sierra (Guadalajara): Caracterización, Propiedades Cerámicas y Análisis Mineralógico de Fases con la Temperatura. *workshop "Mineralogía Aplicada"*, 99-101.
- Shoumkov, S., Dimitrov, Z., & Brakalov, L. (1987). High gradient magnetic treatment of kaolin. *Interceram*, 36(6), 26-28.
- Silva-Valenzuela, M., Matos, C., Shah, L., Carvalho, F., Sayeg, J., & Valenzuela-Diaz, F. (2013). Engineering Properties of Kaolinitic Clay with Potencial Use in Drugs and Cosmetics. *International Journal of Modern Engineering Research (IJMER)*, 3(1),163-165.
-

- 
- Talabi, A., Oladimeji, A., & Oluwatoyin, A. (2012). Compositional features and industrial application of ikere Kaolinite, southwestern Nigeria. *Research Journal in Engineering and Applied Sciences*, 1(5),327-333.
- Torres, A. J., & Mejía de Gutiérrez, R. (2007). Influencia de la composición mineralógica de los caolines sobre el desempeño de morteros adicionados con MK. *Dyna*, 74(153), 61-67.
- Veglio, F., Passariello, B., L., T., & Marabini, A. M. (1996). Development of a bleaching process for a kaolin of industrial interest by oxalic, ascorbic and sulphuric acids; preliminary study using statistical methods of experimental design. *Ind. Eng. Chem*, 35,1680-1687.
- Xin, K., & Bate, B. (2013). Sedimentation Behavior of Kaolinite: Salt and Fly Ash Effects. *Proceedings of the Workshop on Experimental Micromechanics for Geomaterials*.
- Zegeye, A., Yahaya, S., Fialips, C., White, M., Gray, N., & Manning, D. (2013). Refinement of industrial kaolin by microbial removal of iron-bearing impurities. *Applied Clay Science*, 47-53.
- Zhu, Z., Wang, M., Ning, F., Yang, H., Wang, K., Zhao, L., . . . Liu, Y. (2013). The Development of 5.5 T High Gradient Superconducting Magnetic Separator. *J Supercond Nov Magn*. 26, 3187-3191.
-

**GLOSARIO DE TÉRMINOS**

**Agua adsorbida:** Agua adherida a la superficie del sólido por medio de fuerzas físicas (Fuerzas de Van der Waals), o enlaces químicos débiles.

**Anhedral:** Granos que no muestran desarrollo de formas cristalinas.

**Clivaje:** Conjunto de superficies penetrativas muy poco espaciadas, planares o curvoplanares de origen tectónico que suelen estar asociadas a pliegues y orientadas paralelamente a la superficie axial de estos.

**Clorita:** Grupo de los filosilicatos, en algunos de los cuales predomina el hierro, mientras que en otros es más importante la proporción de manganeso y de otros metales.

**Diámetro del alambre; d:** Es el diámetro del alambre medido en la tela metálica. (Puede variar debido al proceso de tejido.)

**Disgregar:** Es la acción de separar las partículas que forman la muestra cuando tiene grumos.

**Euhedral:** Granos que presentan una forma definida y caras fácilmente reconocibles

**Efluente:** Fluido que se derrama de una fuente por oposición a los fluidos afluentes, cuyas corrientes desembocan y se reúnen en un mismo punto.

**Feldespatos:** grupo de minerales tecto y aluminosilicatos que corresponden en volumen a tanto como el 60 % de la corteza terrestre.

**Filosilicatos:** Silicatos de aluminio, hierro y magnesio hidratados con estructuras en capas incluye a las palygorskitas y las sepiolitas.

**Silicatos:** minerales que tienen como unidad básica fundamental al tetraedro de silicio (SiO<sub>4</sub>)<sup>4-</sup>

---

**Intercambio iónico:** Es un sitio cargado positivamente que atrapa iones negativos.

**Intercambio aniónico:** Es un intercambio reversible de iones entre fases sólidas y líquidas.

**Malla:** Es la distancia entre los ejes centrales de dos alambres contiguos o bien la suma de las dimensiones nominales de luz de malla  $w$  y diámetro de alambre  $d$ .

**Molturabilidad:** define la relación de forma numérica, que describe la reducción de tamaño de las partículas y el consumo de energía para conseguir la finura.

**NOM-021-RECNAT-2000** Norma Oficial Mexicana que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos. Estudios, muestreo y análisis.

**Resilencia:** Es la energía de deformación que puede ser recuperada de un cuerpo deformado cuando cesa el esfuerzo que causa la deformación.

**Sedimentación:** Proceso que consiste en remover sólidos suspendidos de líquidos por la fuerza gravitacional.

**Subhedrales:** Granos que muestran alguna traza de una forma cristalina.