



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO
DE HIDALGO**

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

**“CARACTERIZACIÓN Y BENEFICIO DE CAOLÍN DEL
MUNICIPIO DE AGUA BLANCA DE ITURBIDE, HGO.”**

T E S I S

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

PRESENTA:

M.C. ROMÁN ÁNGEL HERNÁNDEZ HERNÁNDEZ

DIRECTOR DE TESIS

Dr. FELIPE LEGORRETA GARCÍA





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 al pasante, del Doctorado en Ciencias de los Materiales, **C. Román Ángel Hernández Hernández**, con número de cuenta 021612, quien presenta el trabajo de tesis titulado **Caracterización y beneficio del mineral caolín del Municipio de Agua Blanca de Iturbide Hgo.**, 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. Eleazar Salinas Rodríguez
SECRETARIO: Dr. Felipe Legorreta García
VOCAL: Dra. Leticia E. Hernández Cruz
SUPLENTE: Dr. Víctor Esteban Reyes Cruz

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

ATENTAMENTE

"Amor, Orden y Progreso"

Mineral de la Reforma, Hgo., a 24 de junio del 2013.

Dr. Orlando Ávila Pozos
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



ABSTRACT

In this work we investigated the use of oxalic acid and phosphoric acid as leaching reagents and the kinetic study for each of the two acid, with the purpose of determine the reaction order and activation energy of the system, on the dissolution of iron oxides contained in a kaolinitic clay from the municipality of Agua Blanca Iturbide, Hidalgo, Mexico.

It was observed that the dissolution of iron oxides in oxalic acid and phosphoric acid is very slow in the temperature range 25 °C - 60 °C, but rapidly increases above the latter temperature, moreover, the increase in concentration and pH in the range 1-1.5, there was an increase in the percentage of dissolution. Best results oxalic acid leaching the iron dissolution was 97%, whiteness index 93.5%, at a temperature of 100 °C, concentration of 0.35 M oxalic acid, pH 1.5, in a time of 120 minutes. Best results oxalic acid leaching the iron dissolution was 97%, whiteness index 93.5%, at a temperature of 100 °C, concentration of 0.35 M oxalic acid, pH 1.5, in a time of 120 minutes.

Regarding the iron leaching kinetics of kaolinitic clay using oxalic acid, the reaction order of the process was 0.29 s⁻¹. The activation energy for dissolution of iron oxide oxalate was 50.32 kJ mol⁻¹ in the temperature range 25 °C - 60 °C. This result confirmed that the dissolution of iron is controlled by chemical reaction.

Above this temperature range, the activation energy decreases dramatically, obtaining a value of 10.79 kJ mol⁻¹. This indicates a change in the controlling step of the process, switching to control by diffusion through a layer of inert products in the temperature range 60 °C - 100 °C.

The best results show phosphoric acid leaching dissolution of iron 98.65%, with a whiteness index of 90% was obtained at a temperature of 100 °C, concentration of 1 M phosphoric acid, pH 1.0 at a time of 120 minutes.

Iron leaching kinetics of kaolinitic clay using phosphoric acid showed that the dissolution of iron is controlled by diffusion through a layer of inert products. The reaction order was 0.285 s⁻¹ and the activation energy of the process was 10.18 kJ mol⁻¹.

RESUMEN

En este trabajo se investigó el uso de ácido oxálico y ácido fosfórico como reactivos de lixiviación, así como el estudio cinético para cada uno de ellos, con la finalidad de determinar el orden de reacción y energía de activación del sistema; sobre la disolución de óxidos de hierro contenidos en una arcilla caolinítica proveniente del municipio de Agua Blanca de Iturbide, Hidalgo; México.

Se observó que la disolución de óxidos de hierro en ácido oxálico y ácido fosfórico es muy lenta en el intervalo de temperatura 25 °C - 60 °C, pero se incrementa rápidamente por encima de esta última temperatura; por otra parte, el aumento en la concentración y en el rango de pH 1-1.5, se observó un incremento en el porcentaje de disolución. Los mejores resultados de lixiviación con ácido oxálico fue la disolución de hierro del 97%, índice de blancura de 93.5%, a una temperatura de 100 °C, concentración de ácido oxálico 0.35 M, pH 1.5, en un tiempo de 120 minutos.

En lo que respecta a la cinética de lixiviación de hierro de la arcilla caolinítica usando ácido oxálico, el orden de reacción del proceso fue de 0.29 s⁻¹. La energía de activación para la disolución del óxido de hierro por oxalato fue 50.32 kJ mol⁻¹ en el intervalo de temperaturas 25 °C - 60 °C. Este resultado confirmó que la disolución de hierro es controlada mediante reacción química.

Por encima de este rango de temperatura, la energía de activación disminuye dramáticamente, obteniéndose un valor de 10.79 kJ mol⁻¹. Esto indica un cambio en la etapa controlante del proceso, cambiando a un control por difusión a través de una capa de productos inerte, en el rango de temperatura de 60 °C - 100 °C.

Los mejores resultados de lixiviación con ácido fosfórico muestran una disolución de hierro del 98.65%, con un índice de blancura del 93%, se obtuvo a una temperatura de 100 °C, concentración de ácido fosfórico 1 M, pH 1.0 en un tiempo de 120 minutos.

La cinética de lixiviación hierro de la arcilla caolinítica usando ácido fosfórico mostró que la disolución de hierro es controlada por difusión a través de una capa de productos inerte. El orden de reacción fue 0.285 s^{-1} y la energía de activación del proceso fue de $10.18 \text{ kJ mol}^{-1}$.

DEDICATORIA.

A Dios.

Por haberme permitido llegar hasta este punto y haberme dado salud para lograr mis objetivos, además de su infinita bondad y amor.

A mi amado “socio” Jesús de Nazaret.

Quien me dio la confianza, fortaleza, salud y esperanza para terminar este objetivo. Por estar siempre a mi lado.

A mis Padres.

Por haberme apoyado siempre, por sus consejos, sus valores, por la motivación que me ha permitido ser una persona de bien, pero más que nada, por su paciencia y amor.

A mi esposa Tere.

Quien me brindó su amor, su cariño, su estímulo y su apoyo constante. ¡Gracias Amor!

A mis hijos: Miguel Ángel, Raymundo Alejandro y Guillermo,

Que son el motor que me motiva a seguir adelante y ser cada día mejor.

AGRADECIMIENTOS

A mi asesor: Dr. Felipe Legorreta García, por haberme brindado la oportunidad de participar de este interesante proyecto.

A la Dra. Leticia E. Hernández Cruz, por su disposición, paciencia y dedicación durante el planteamiento, desarrollo y conclusión de este trabajo, pero sobre todo por su amistad, gracias.

Al Dr. Eleazar Salinas Rodríguez: por sus consejos y apoyo en el desarrollo de este trabajo.

Al Dr. Víctor Esteban Estrada Cruz, por todo el apoyo brindado durante mi estancia en el programa de doctorado.

A la Dra. Antonia Martínez Luévanos por su apoyo en los análisis de blancura.

Al Dr. Francisco Patiño Cardona, por su apoyo en la realización del trabajo.

Al Dr. Arnolfo Bedolla Jacuinde, DR, José Lemus Ruiz, Dr. Carlos León Patiño y a la química Remedios Cisneros por el apoyo recibido durante la estancia de investigación en el Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia, Mich.

Al Químico Martín Alamilla Medel, por su gran apoyo en los análisis realizados, pero sobre todo gracias por su amistad.

Al Dr. Juan Hernández Ávila y Dra. María Isabel Reyes Valderrama, por el apoyo recibido en los análisis realizados.

Al M. en C. Rogelio Escorcía Hernández, Ing. Guillermo Vásquez M. y Química Martha López Tolentino, por el apoyo recibido en la realización de este trabajo.

A mis amigos Julio Cesar Juárez Tapia y Martín Reyes Pérez, por su amistad y apoyo de hoy y siempre.

A mis compañeros del doctorado: Lili, Paty, Uriel, Iván, Lowy y José Antonio por su apoyo.

CONTENIDO

Abstract.	i
Resumen.	iii
Dedicatoria.	v
Agradecimientos.	vi
Contenido	vii
Índice de figuras.	xii
Índice de tablas.	xvi
Introducción.	1
Justificación.	3
Objetivo general.	4
Objetivos específicos.	4
CAPITULO 1. MARCO TEÓRICO	5
1.1. Aspectos geológicos.	6
1.2. Arcillas caoliníticas.	7
1.2.1. Propiedades y usos.	10
1.3. Principales procesos químicos-metalúrgicos utilizados en el beneficio de arcillas caoliníticas.	13
1.3.1. Beneficio por vía seca.	13
1.3.2. Beneficio por vía húmeda.	13
1.4. Cinética química.	14
1.4.1. Selección de un modelo.	18
1.5. Diseño factorial.	24

CAPITULO DOS. ANTECEDENTES	26
2.1. Principios de la lixiviación de caolín en ácido oxálico.	31
2.1.1. Características y composición del ácido oxálico.	32
2.1.2. Mecanismo de disolución de óxidos de hierro en ácidos orgánicos.	32
2.1.3. Mecanismos propuestos para la disolución de hierro por medio de ácido oxálico.	37
2.1.3.1. Principales variables que afectan la velocidad de disolución.	38
2.2. Características y composición del ácido fosfórico.	39
2.2.1. Fosfatos.	40
2.2.2. Principios de la lixiviación de caolín en ácido fosfórico.	40
2.2.3. Principales variables que afectan la velocidad de disolución.	42
CAPITULO 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	44
3.1. Reactivos y dispositivos.	46
3.2. Materiales y métodos.	48
3.3. Procedimiento experimental de lixiviación.	48
3.3.1. Procedimiento experimental de lixiviación para el análisis cinético.	49
3.4. Técnicas de estudio para la caracterización.	50
3.4.1. Microscopía óptica (Microscopio metalográfico).	50
3.4.2. Espectrofotometría por Absorción Atómica.	51
3.4.3. Difracción de Rayos X.	52
3.4.4. Microscopía Electrónica de Barrido.	55
3.4.5. Espectrofotometría de reflectancia.	56

3.4.6. Analizador de tamaño de partícula (ATP).	58
CAPITULO 4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	59
4.1. Caracterización del mineral.	60
4.1.1. Análisis granulométrico.	60
4.1.2. Análisis químico.	62
4.1.3. Análisis de color.	62
4.1.4. Análisis mineralógico.	64
4.1.5. Microscopía Óptica.	65
4.1.6. Microscopía electrónica de barrido (MEB) y Espectroscopia de energía dispersiva (EDS).	67
4.1.7. Análisis de tamaño de partícula.	69
4.2. Lixiviación con soluciones de ácido oxálico.	70
4.2.1. Extracción de hierro de una arcilla caolinítica por lixiviación para la obtención de caolín con alto índice de blancura.	70
4.2.1.1. Efecto de la concentración de ácido oxálico.	70
4.2.1.2. Efecto de la temperatura de reacción.	71
4.2.1.3. Índice de blancura.	72
4.2.1.4. Conclusiones parciales.	73
4.2.2. Tratamiento estadístico del blanqueamiento de caolín por remoción de hierro.	73
4.2.2.1. Diseño factorial.	74
4.2.2.2. Efecto de la temperatura.	77
4.2.2.3. Efecto de la concentración.	78
4.2.2.4. Efecto del pH.	79

4.2.2.5. Conclusiones parciales.	81
4.2.3. Cinética de lixiviación de hierro de una arcilla caolinítica utilizando ácido oxálico.	81
4.2.3.1. Efecto de la concentración.	81
4.2.3.2. Efecto de la temperatura.	83
4.2.3.3. Estudio cinético.	83
4.2.3.3.1. Orden de reacción.	84
4.2.3.3.2. Energía de activación.	86
4.2.4. Conclusiones parciales.	88
4.3. Lixiviación con soluciones de ácido fosfórico.	89
4.3.1. Blanqueo de caolín por lixiviación con soluciones de ácido fosfórico.	89
4.3.1.1. Efecto de la concentración.	89
4.3.1.2. Efecto de la temperatura.	90
4.3.1.3. Efecto del pH.	91
4.3.1.4. Índice de blancura.	93
4.3.1.5. Conclusiones parciales.	94
4.4. Cinética de lixiviación de hierro de arcillas caoliníticas utilizando ácido fosfórico.	95
4.4.1. Efecto de la concentración.	95
4.4.2. Efecto de la temperatura.	96
4.4.3. Estudio cinético.	96
4.4.3.1. Orden de reacción.	97
4.4.3.2. Energía de activación.	98
4.4.4. Conclusiones parciales.	100

4.5. Comparativo del uso de ácido oxálico y ácido fosfórico en la remoción de hierro para el blanqueo de una arcilla caolinítica.	101
4.5.1. Efecto de la concentración.	101
4.5.2. Efecto de la temperatura.	102
4.5.3. Efecto del pH.	103
4.5.4. Índice de blancura.	104
4.5.5. Conclusiones parciales.	106
CONCLUSIONES GENERALES	107
BIBLIOGRAFÍA	111
GLOSARIO	117
ANEXO 1 ESPECIFICACIONES PARA CAOLÍN EN LAS DIFERENTES INDUSTRIAS.	119

INDICE DE FIGURAS

Número

1.1.	Esquema de una partícula idealizada de caolinita.	8
1.2.	Modelo de conversión progresiva.	19
1.3.	Modelo de núcleo sin reaccionar.	20
1.4.	Difusión a través de la capa de productos.	21
2.1.	Diagrama de reacción de coordinación para el proceso de disolución no-reductiva en solución ácida.	35
3.1.	Diagrama de flujo general del procedimiento experimental.	45
3.2.	Montaje experimental para los ensayos de lixiviación.	46
3.3.	Metodología para la lixiviación del caolín.	50
3.4.	Microscopio Metalográfico con estilo de platina invertida y con diferentes tipos de objetivos (x5, x10, x20, x50 y x100).	51
3.5.	Representación esquemática del proceso de absorción atómica.	52
3.6.	Geometría tridimensional del modelo de Bragg en secuencias de planos de igual espaciado y átomos distintos.	53
3.7.	Difractogramas correspondientes a distintos materiales y en diferentes estados.	54
3.8.	Esquema del espectrofotómetro de reflectancia.	57

3.9.	Analizador de tamaño de partícula marca Beckman & Coulter, modelo LS-13320.	58
4.1.	Distribución de tamaños del mineral caolín natural.	61
4.2.	Índice de blancura en función de la disolución de Fe.	63
4.3.	Difractograma de rayos X de: a) mineral caolín natural, b) mineral lixiviado con ácido oxálico y c) mineral lixiviado con ácido fosfórico.	64
4.4.	Micrografía (100x) mostrando óxidos de Fe en el mineral caolín.	65
4.5.	Micrografía (200x) mostrando partícula de cuarzo en el mineral caolín.	66
4.6.	Imagen del microscopio electrónico de barrido mostrando la morfología del mineral caolín natural.	67
4.7.	Imagen del microscopio electrónico de barrido mostrando la morfología y acomodo de placas de caolinita.	68
4.8.	Imagen del análisis por espectroscopia de energía dispersiva (EDS) del mineral caolín natural.	68
4.9.	Distribución de tamaño de partícula del mineral caolín natural.	69
4.10.	Extracción de hierro del mineral caolín a 100 °C en función del tiempo a diferentes concentraciones de ácido oxálico.	70
4.11.	Extracción de hierro del mineral caolín con ácido oxálico 0.50 M en función del tiempo a diferentes temperaturas.	71
4.12.	Extracción de hierro, así como el índice de blancura obtenido a una concentración de ácido oxálico 0.50 M, temperatura 100 °C.	73
4.13.	Gráfica de efectos principales para la disolución de hierro (%).	76
4.14.	Gráfica de efectos normales.	76

4.15.	Efecto de la temperatura sobre la disolución de Fe.	77
4.16.	Efecto de la temperatura-tiempo sobre la disolución de Fe. 0.50 M, pH 2.5.	78
4.17.	Efecto del pH sobre la disolución de Fe.	79
4.18.	Efecto del pH sobre la disolución de Fe. 2 h, 0.35 M.	80
4.19.	Diagrama de especies de Fe ²⁺ y ácido oxálico 0.35 M.	80
4.20.	Efecto de la concentración de ácido oxálico sobre la disolución de Fe de la arcilla caolinítica (0.01, 0.10 y 0.50 M), 100 °C.	82
4.21.	Efecto de la temperatura sobre la disolución de Fe de la arcilla caolinítica (25 °C – 100 °C) 0.50 M ácido oxálico.	83
4.22.	Gráfica de $1-(1-X)^{1/3}$ Vs. tiempo para la disolución de Fe a diferentes concentraciones de ácido oxálico (0.01, 0.10 y 0.50 M), 100 °C.	85
4.23.	Gráfica de K_T Vs. $\log [Ox]$ mostrando el orden de reacción $n=0.29 \text{ s}^{-1}$	85
4.24.	Gráfico de $1-(1-X)^{1/3}$ Vs. tiempo para la disolución de Fe a diferentes temperaturas (25 °C - 100 °C) concentración de ácido oxálico 0.50 M.	86
4.25.	Dependencia de K_T Vs temperatura (ácido oxálico 0.50 M)	87
4.26.	Efecto de la concentración de ácido fosfórico sobre la disolución de Fe de la arcilla caolinítica a 100 °C.	90
4.27.	Efecto de la temperatura sobre la disolución de Fe de la arcilla caolinítica, concentración de ácido fosfórico 3.0 M, pH 1.	91
4.28.	Efecto del pH sobre la disolución de Fe de la arcilla caolinítica, concentración ácido fosfórico 3.0 M, 100 °C.	92
4.29.	Diagrama de especies de Fe (7.5 mM) con ácido fosfórico 1.0 M.	93

4.30.	Extracción de hierro, así como el índice de blancura obtenido a una concentración de ácido fosfórico 1.0 M, temperatura 100 °C.	94
4.31.	Efecto de la concentración de ácido fosfórico sobre la disolución de Fe de la arcilla caolinítica (0.1, 0.50, 1.0 y 3.0 M) 100 °C.	95
4.32.	Efecto de la temperatura sobre la disolución de Fe de la arcilla caolinítica (25 °C – 100 °C) 3.0 M ácido fosfórico.	96
4.33.	Gráfica de $1-2/3x-(1-x)^{2/3}$ Vs. tiempo para la disolución de Fe a diferentes concentraciones de ácido fosfórico (0.1, 0.5, 1.0 y 3.0 M) 100 °C.	97
4.34.	Gráfica de $\log K_T$ Vs. $\log [PO_4^{3-}]$ mostrando el orden de reacción $n= 0.285$ s ⁻¹ .	98
4.35.	Gráfico de $1-2/3x-(1-x)^{2/3}$ Vs. tiempo para la disolución de Fe a diferentes temperaturas (25 °C - 100 °C) concentración de ácido fosfórico 3.0 M.	99
4.36.	Gráfica de disolución de hierro de la arcilla caolinítica (25 °C – 100 °C), concentración de ácido fosfórico 3.0 M.	100
4.37.	Efecto de la concentración de los ácidos oxálico y fosfórico sobre la disolución de hierro, pH 1.5 y 1, respectivamente. 100 °C.	102
4.38.	Efecto de la temperatura sobre la disolución de Fe, concentración 0.50 M y 1.0 M, pH 1.5 y 1, ácido oxálico y ácido fosfórico, respectivamente.	103
4.39.	Efecto del pH sobre la disolución de Fe del mineral caolinítico, concentración 0.50 M y 1.0 M, ácido oxálico y ácido fosfórico, respectivamente. 100 °C.	104
4.40.	Extracción de hierro, así como el índice de blancura obtenido a una concentración de ácido oxálico 0.50 M y ácido fosfórico 1.0 M, temperatura 100 °C.	105

ÍNDICE DE TABLAS

Número

1.1.	Elementos que se encuentran en el caolín.	10
1.2.	Minerales típicos aportantes de color en muestras de caolín.	12
3.1.	Reactivos.	46
3.2.	Dispositivo experimental.	47
3.3.	Equipos utilizados en la caracterización del mineral caolín y análisis del contenido de hierro de las soluciones lixiviadas.	48
4.1.	Clasificación de tamaños del mineral caolín por medio de la serie de mallas Tyler.	61
4.2.	Análisis químico de la muestra de caolín.	62
4.3.	Análisis de blancura de las muestras de caolín.	63
4.4.	Índice de blancura Vs. porcentaje de disolución.	72
4.5.	Factores y niveles utilizados en el ANOVA.	74
4.6.	Tratamiento del diseño factorial completo.	74
4.7.	Resultado del análisis de varianza del diseño factorial 2 ⁴ .	75
4.8.	Valores de K_d y K_T y coeficientes de regresión lineal para cada temperatura. 0.50 M concentración ácido oxálico, relación sólido-líquido 10 g L ⁻¹ .	86
4.9.	Índice de blancura Vs. porcentaje de disolución.	93
4.10.	Valores de K_d y K_T y coeficientes de regresión lineal para cada temperatura. Concentración de ácido fosfórico 3.0 M.	99
4.11.	Comparativo de índice de blancura: ácido oxálico Vs. ácido fosfórico.	105

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

Uno de los lugares más abundantes de caolín en el mundo es el estado de Georgia, en los Estados Unidos de América, el mineral de éste lugar, ha sido investigado exhaustivamente durante décadas y se ha logrado obtener caolín de alta pureza; convirtiendo a este estado en el mayor productor de caolín en el mundo [1].

El Servicio Geológico de este país, reportó que más de 4.2 millones de toneladas de caolín se extrajeron de las minas de Georgia en 2012, cuyas ganancias superan los mil millones de pesos.

En México durante el año 2012, la producción nacional de caolín ascendió a más de 120,003 mil toneladas; los estados de Hidalgo, Zacatecas y Veracruz, en conjunto, son los principales productores. Debido a la presencia de diversas calidades en un mismo lote y en lentes pequeños, la valoración del mineral en México es muy diversa. Su principal mercado en orden de importancia es como sigue: la industria del cemento, pintura, papel y algunas industrias cerámicas.

En nuestro país por desgracia no se ha hecho investigación al respecto de este mineral como en otros países que cuentan con éste recurso; hablando de nuestra región, el estado de Hidalgo, posee importantes yacimientos de este mineral que son explotados y procesados de manera muy rudimentaria. Como consecuencia, el producto obtenido es un caolín de baja calidad (pureza).

Tan sólo en el municipio de Agua Blanca de Iturbide, en el estado de Hidalgo, se encuentra un yacimiento abundante de este mineral, el cual continúa ampliándose hasta el municipio de Huayacocotla, en el estado de Veracruz, sin embargo, su valor económico es muy bajo debido a la calidad (pureza) del mismo.

Los procesos más comunes utilizados en México para procesar el caolín son: quebrado, molienda, separación por hidrociclones, decantado, cribado en húmedo y secado generalmente a la intemperie. Si bien es cierto que el caolín tratado de ésta manera incrementa su calidad (pureza), ésta última es raramente suficiente

para la industria del papel o de la pintura, que exigen caolín con menor cantidad de impurezas. Una de las formas más importantes de determinar la calidad es la blancura según la norma ISO 3262-8 que determina la especificación y métodos de prueba de las arcillas naturales. La especificación mínima para arcillas hidratadas es de 85% (ISO).

El procesamiento del caolín con el fin de incrementar su pureza y por ende su blancura ha sido estudiado durante varias décadas [2,3]. Los trabajos científicos revisados, proponen cuatro métodos fundamentales: floculación, lixiviación, separación magnética de muy alta intensidad y flotación en espuma; un caolín de alta calidad y con recuperaciones en peso significativas, puede ser obtenido al combinar estos procesos, sin embargo para lograrlo se necesitan numerosas horas de investigación en laboratorio.

Justificación

El caolín es un mineral que ya ha sido estudiado por mucho tiempo en otras partes del mundo obteniendo productos de alta pureza que representan altas exportaciones a estas naciones. En México se cuenta con importantes yacimientos de este mineral y desafortunadamente no se ha estudiado exhaustivamente.

El estado de Hidalgo posee en el municipio de Agua Blanca de Iturbide, un gran yacimiento que en base a sus características físico-químicas, estos caolines se podrían emplear como carga y cubierta para la fabricación de papel, cerámica, cemento, pinturas, hule, fertilizantes, etc. La explotación presenta condiciones de atraso ya que en la actualidad, en la mayoría de las minas se realiza de forma rudimentaria a pico y pala, comercializándose a precios muy bajos dada la intervención y operación de los intermediarios, basados en la necesidad de los grupos por subsistir. En estas condiciones la producción diaria es de 20 a 30 toneladas.

Por estos motivos es necesario un trabajo de investigación que aporte en base a los resultados un aumento en la calidad (pureza) del mineral dándole a éste un valor agregado; ya que una gran parte de la actividad económica del municipio se centra en la minería del caolín, por lo cual es necesario reactivarla y encauzarla, a fin de que en realidad exista un desarrollo económico para los grupos que la ejercen y en consecuencia para éste municipio y el estado de Hidalgo.

Objetivo general:

Caracterizar y beneficiar el mineral caolín del municipio de Agua Blanca de Iturbide, Hgo., aplicando lixiviación con dos medios ácidos por separado: a) ácido oxálico y b) ácido fosfórico, para purificarlo y así darle valor agregado.

Objetivos específicos:

- a) Caracterizar el mineral caolín del municipio de Agua Blanca de Iturbide, Hgo., mediante análisis de cribas, microscopía electrónica de barrido, análisis químico, tamaño de partícula por rayo láser y difracción de rayos X, para conocer todas y cada una de las características físicas y químicas del mineral.
- b) Aplicar lixiviación con soluciones de ácido oxálico en base a los antecedentes científicos, a la caracterización previa y a las condiciones óptimas de trabajo, para obtener mineral libre de impurezas, estudiando la cinética de disolución del óxido de hierro para calcular el orden de reacción, así como la energía de activación del sistema.
- c) Aplicar lixiviación con soluciones de ácido fosfórico en base a los antecedentes científicos, a la caracterización previa y a las condiciones óptimas de trabajo, para obtener mineral libre de impurezas, estudiando la cinética de disolución del óxido de hierro para calcular el orden de reacción, así como la energía de activación del sistema.

C A P I T U L O 1

MARCO TEÓRICO

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

El presente capítulo describe los aspectos teóricos necesarios referentes al trabajo de investigación.

1.1. Aspectos geológicos

El término “arcilla” no tiene una descripción precisa y concreta según aspectos como composición química, física y mineralógica, por lo cual encontrar en la literatura una definición relativa a arcilla o minerales de la arcilla puede resultar complejo, confuso y a menudo contradictorio.

Según los comités de nomenclatura de la Clay Minerals Society (CMS) y de la Internacional Association for the Study of Clays (AIPEA), el término arcilla, hace referencia a un material que se presenta en la naturaleza, compuesto por minerales de tamaño de partícula fino, posee un comportamiento plástico al mezclarse con cantidades apropiadas de agua y por medio de secado o cocción se endurece [4]. Existen otras definiciones en la literatura para éste término, que dependen de las diferentes disciplinas que las estudian o usan. En este trabajo, el término arcilla se tomará de acuerdo con la definición antes descrita.

Por otro lado, el término mineral arcilloso hace referencia al mineral perteneciente al grupo de los filosilicatos. Actualmente, este término ha sido ampliado por la CMS y AIPEA a otros minerales, que no se encuentran en el grupo de los filosilicatos, pero que le dan las características de plasticidad y endurecimiento por secado o cocción a las arcillas [4].

El valor y uso de las arcillas está determinado por el grado o cantidad de impurezas que éstas contengan, ya que éstas afectan las características y propiedades de las mismas; por ejemplo, los óxidos de titanio y/o hierro actúan como poderosos agentes colorantes.

Las propiedades fisicoquímicas más importantes para las arcillas, según Kelly, E. G. y Spottiswood, D. J. (1990) [5], son: color, plasticidad, contracción, fluidez,

impermeabilidad y fusibilidad. A nivel industrial una de las propiedades que más influyen en el valor y uso de una arcilla es su color después de la cocción.

La composición mineralógica de las arcillas puede variar desde lo más simple a lo más complejo, ya que las arcillas pueden estar compuestas por un solo mineral arcilloso, o por una mezcla de diversos minerales.

Para la caracterización de una arcilla, se requiere el empleo de diferentes técnicas, entre las cuales se incluye: la difracción de rayos X (DRX), análisis termogravimétrico (DTA), análisis termogravimétrico (TGA), microscopía petrográfica, microscopía electrónica y análisis químicos.

Las arcillas se originan por descomposición mecánica y química, de varios tipos de rocas, lo que da lugar a mezclas de partículas de diversos tamaños y propiedades químicas, físicas y mineralógicas. Según su origen las arcillas pueden ser catalogadas como arcillas residuales, que ocurren en el mismo lugar en el que fueron formadas, y arcillas sedimentarias, que se depositan en una zona diferente a la de su formación.

1.2. Arcillas caoliníticas

Las arcillas caoliníticas, son arcillas con contenidos apreciables de caolinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), las cuales provienen de rocas sedimentarias de grano fino. Cuando este tipo de arcillas posee un tamaño de partícula muy fino, se les suele denominar "ball clay". Las "ball clay" se caracterizan por ser altamente plásticas, de fácil dispersión en agua y particularmente por presentar un color blanco después de cocción.

En la industria se puede distinguir otro tipo de material que puede no ser considerado como una arcilla caolinítica, pero que se reconoce por poseer altos contenidos de caolinita. Este material es denominado Caolín, derivado de la palabra "Kauling", localidad de China donde se cree fue la primera explotación de este material. Aun así, en algunos artículos al caolín se le consideran industrialmente

como una arcilla, debido a que después de ser sometido a un proceso de beneficio posee características similares a las presentadas por estas [6].

La caolinita, mineral presente en las arcillas caoliníticas y caolines, se caracteriza por provenir de la meteorización de los silicatos de aluminio, particularmente de feldespatos graníticos. La caolinita posee una forma de partícula laminar-hexagonal, con un brillo generalmente mate y apariencia perlada. Debido a las impurezas que pueden estar presentes, el color de la caolinita puede variar, por ejemplo blanco, crema, amarillo, etc. La composición química de este mineral presenta pocas variaciones, estando compuesta por, 39.5% de Al_2O_3 , 46.5% SiO_2 y 14.0% H_2O [7]. En la figura 1.1 se presenta el esquema de una partícula idealizada de caolinita y una formación común de caolinitas en forma de libros.

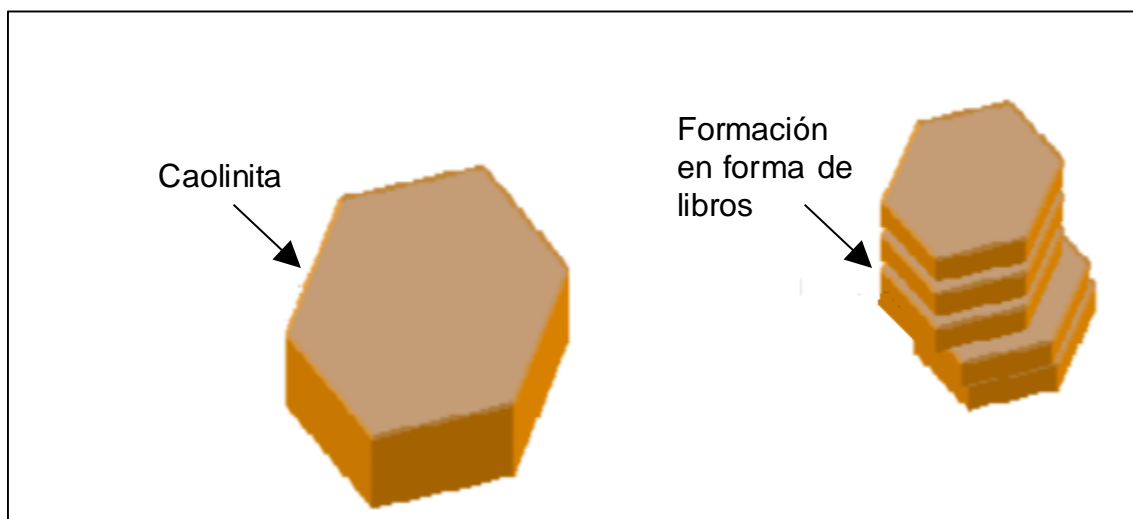


Figura 1.1. Esquema de una partícula idealizada de caolinita.

La composición química de la arcilla normalmente se da en función de los óxidos más estables de varios elementos, aunque podrán estar presentes en formas complejas y algunas veces desconocidas. La forma como éstos son reportados normalmente se describen a continuación:

- ✓ Silicio. Se presenta en dos formas, como sílice o cuarzo y como silicato. El porcentaje de cuarzo y de sílice total combinado varía entre límites amplios.

El cuarzo es uno de los contaminantes más comunes y su tamaño varía desde partículas que se pueden observar a simple vista hasta limos.

- ✓ Aluminio. Se presenta en combinación con la sílice como un silicato. En las arcillas la relación adimensional de sílice/alúmina varía de $\frac{1}{2}$ a 8, de acuerdo a la naturaleza de la roca a partir de la cual se formó y de las condiciones de descomposición y segregación.
- ✓ Hierro. Este es uno de los elementos más comunes en las arcillas. Una arcilla caolinítica industrial de alto grado contiene de 0.4% a 2% de hierro como Fe_2O_3 . Del hierro total solamente se puede extraer un mínimo porcentaje sin descomponer la arcilla, ya que una parte de éste se encuentra en forma superficial mientras que otra puede encontrarse en la matriz arcillosa.
- ✓ Titanio. Es un elemento muy común en las arcillas, pero se encuentra en pequeñas cantidades, con un valor máximo cerca de 4.5%. Cuando se presenta en forma de anatasa (TiO_2) puede llegar a 2.5%.
- ✓ Calcio. Se presenta en muchas arcillas y se puede presentar en grandes cantidades de mala calidad. Normalmente existe como carbonato, sulfato, y/o silicato, pero en los análisis se reporta como un óxido.
- ✓ Magnesio. Raramente ocurre en cantidades mayores del 1% calculada como óxido, se puede presentar como carbonato, sulfato o silicato.
- ✓ Potasio y sodio. Los óxidos básicos de estos metales, K_2O y Na_2O , varían desde trazas hasta niveles del 9%, normalmente se presentan como feldespatos, moscovitas o glauconitas sin descomponer.
- ✓ Manganeso. Su óxido se encuentra ocasionalmente en arcillas residuales, pero es raro en los depósitos de arcillas sedimentarias. Los caolines industriales están libres de manganeso, y solamente se permiten o se encuentran trazas.
- ✓ Cobre. Su presencia en las arcillas es muy rara. Se ha probado, por ensayos químicos, que este elemento no se encuentra en los caolines industriales.

- ✓ Hidrógeno y Oxígeno – Agua. El agua en la arcilla se presenta de dos formas: adherida mecánicamente y combinada químicamente.
- ✓ Sulfuros, carbón y materia orgánica. Los caolines industriales están casi siempre libres de trióxidos de sulfuro, dióxidos de carbono y magnesio. La materia orgánica está presente en pequeñas cantidades.

La Tabla 1.1 relaciona algunos de los elementos que se pueden encontrar en el mineral caolín.

Tabla 1.1. Elementos que se encuentran en el caolín.

Elemento	Forma de
Silicio	Sílice-SiO ₂
Aluminio	Alúmina-Al ₂ O ₃
Hierro	Óxido de Hierro-Fe ₂ O ₃
Titanio	Dióxido de Titanio-TiO ₂
	Dióxido titanoferroso FeTiO ₂
Calcio	Cal-CaO
Magnesio	Magnesia-MgO
Potasio	Óxido de Potasio-K ₂ O
Sodio	Óxido de Sodio-Na ₂ O
Manganeso	Óxido de Manganeso-MnO
Cobre	Óxido de Cobre-CuO
Hidrógeno-	Agua-H ₂ O
Azufre	Trióxido de Azufre-SO ₃
	Sulfuro de hierro FeS
Carbono	Dióxido de Carbono-CO ₂

1.2.1. Propiedades y usos

La caolinita es uno de los minerales industriales más versátiles en sus diversas aplicaciones gracias a sus variadas características: químicamente inerte en un intervalo de pH entre 4 y 9, buen poder de recubrimiento y opacidad cuando se utiliza como pigmento o en aplicaciones de revestimiento y de relleno, no abrasivo, de color blanco en cocción, aunque puede tener diversos colores debido a las impurezas. Es higroscópico, con una plasticidad que varía de baja a moderada,

inodoro, aislante eléctrico, moldeable y de fácil extrusión, resistente a altas temperaturas, no es tóxico, ni abrasivo, y de alta refractariedad. Es compacto, de fácil dispersión y suave al tacto [8].

Estas características admiten el uso del caolín en variadas aplicaciones de elevado valor comercial, dentro de las cuales se destacan las siguientes [9].

- Pinturas: de agua con liga de aceite, a base de silicato y al temple; en pinturas para moldes de fundición; en pigmentos para el color ultramarino. Da suavidad y brillo a la superficie, mejora la durabilidad de la misma y reduce la cantidad de pigmento necesario.
- Cerámica: En la fabricación de sanitarios, porcelana eléctrica y tejas de alto grado, vajillas, objetos de baño, refractarios y cajas de arcilla refractaria para cocer alfarería fina.
- Papel: Como carga y recubrimiento del papel. En el acabado de papel de arte y tapiz y en el papel corrugado, reduce la porosidad y da suavidad y brillo a la superficie.
- Farmacéutica: En la elaboración de medicamentos por ser químicamente inerte y libre de bacterias.
- Cosméticos: Es uno de los principales componentes de los cosméticos. Absorbe humedad y mejora las bases blancas para colores, se adhiere a la piel y tiene textura suave.
- Refractarios: En la elaboración de perfiles, bloques y ladrillos refractarios, así como ladrillos de alta alúmina. En la elaboración de cementos refractarios y resistente a los ácidos.
- Construcción: En el concreto mejora la durabilidad, remueve el hidróxido de calcio químicamente activo, mejora la porosidad y la adhesión entre el cemento, la arena y la grava.

El color blanco del caolín es una de las principales características por lo cual se usa en muchas aplicaciones industriales y su utilización exige en algunos casos, especificaciones de brillo y de blancura. Algunas aplicaciones como es el caso del papel, se requiere blancura y brillo específico, que en muchos casos deben ser

mayores al 86% dependiendo del tipo y calidad del papel, y el caolín grado cerámico que exige una blancura en crudo de 78-83%, para productos de alta resistencia y 75-80% en el producto de loza para baño. Otros usos como la pintura no requieren especificaciones tan estrictas, exigen solo una blancura y brillo superiores al 83% y en el cemento en muchos casos se requiere que al quemar se obtenga un producto blanco [10].

Al definir blancura del caolín, se debe hacer referencia a dos escenarios: una blancura después de quema; normalmente a temperaturas mayores de 800 °C aproximadamente, cuando la caolinita desprende el agua de composición, y una blancura sin quema. La blancura de caolinita después de quema se define por el grado de átomos sustitutos de impureza de algunos elementos cromóforos en la matriz cristalina; como hierro en sustitución isomórfica con el aluminio (Al) octaédrico [11,12]. Por otro lado, la blancura del caolín sin quema, es controlada por la adsorción de minerales coloidales y nanométricos sobre la superficie de la arcilla, lo que implica que estos últimos existan como especie mineralógica independiente de la arcilla, los casos más reconocidos son la adsorción de compuestos coloidales y nanométricos de elementos (Ti/Fe) que se detalla en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2. Minerales típicos aportantes de color en muestras de caolín.

Mineral	Estructura
Anatasa	TiO ₂
Goethita	FeO (OH))
Hematita	Fe ₂ O ₃
Ilmenita	FeTiO ₃
Magnetitatanífera	Fe _{3-x} Ti _x O ₄
Biotita	K ₂ [Mg, Fe ₂₊] ₀₋₂ [Si ₆₋₅ Al ₂₋₃ O ₂₀](OH,F) ₄
Esmectita Ferrosa	([K _{0.41} Na _{0.45} Ca _{0.14}](Fe _{1.32} Al _{1.61} Ti _{0.11} Mg _{0.33} , Si _{2.21})(AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂ 0.70H ₂ O

1.3. Principales procesos químicos-metalúrgicos utilizados en el beneficio de arcillas caoliníticas.

Recién explotadas las arcillas caoliníticas son más bien silíceas, con un elevado contenido de impurezas, tales como óxidos, hidróxidos y sulfuros de hierro, óxidos de titanio (anastasa, rutilo), micas, feldspatos, materia orgánica, entre otros, siendo en general el porcentaje de mineral arcilloso inferior incluso al 20%. Únicamente después de su beneficio la composición de este mineral puede aproximarse a la caolinita (porcentaje de caolinita: 80%).

Básicamente los procesos utilizados en el beneficio de estas arcillas se clasifican en dos de acuerdo a la calidad de las arcillas caoliníticas: seco y húmedo.

1.3.1. Beneficio por vía seca.

El beneficio por vía seca es simple y consta de: trituración, secado pulverizado y clasificación neumática. Este sistema es muy empleado para las arcillas caoliníticas que de cierta forma, ya posee la blancura y distribución granulométrica adecuada, y bajo contenido de cuarzo. La mayoría de estas arcillas en estado natural, no poseen estas propiedades, y por esto predomina el beneficio por vía húmeda.

1.3.2. Beneficio por vía húmeda.

Las impurezas de las arcillas caoliníticas son del tipo óxidos e hidróxidos de hierro, óxidos de titanio, materia orgánica, micas, feldspatos, y cuarzo, las cuales afectan directamente en las propiedades de blancura y abrasión del caolín. La remoción de esas impurezas se realiza a través del beneficio en húmedo y consta en términos generales de: dispersión/disgregación, desarenamiento, clasificación, fraccionamiento granulométrico a través de centrífuga, separación magnética de alta intensidad, flotación, lixiviación, filtración y secado.

La lixiviación es un proceso hidrometalúrgico en el cual se extrae uno o varios solutos de un sólido, mediante la utilización de un disolvente líquido. Ambas fases entran en contacto y el soluto o los solutos pueden difundirse desde el sólido a la

fase líquida, lo que produce una separación de los componentes originales del sólido [13]. En metalurgia extractiva es necesario que el mineral sea finamente molido con el fin de liberar los minerales lixiviables. La elección de un agente lixivante depende de varios factores [14].

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

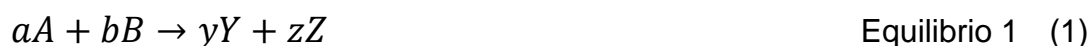
Aunado a lo ya mencionado se pueden remover más fácilmente las impurezas del caolín con una buena elección de agente lixivante. La purificación química del caolín mediante lixiviación del hierro es importante por las siguientes razones:

- a) Arcillas rojas ferrosas bajas en hierro producirán un producto refractario.
- b) Por medio de la lixiviación se podrá establecer el modelo cinético que permitirá purificar el mineral.
- c) Por medio de la lixiviación se pueden establecer las mejores condiciones experimentales [13], que permitan mejorar las propiedades físicas y químicas de la arcilla caolinítica, como la brillantez, blancura, plasticidad, viscosidad, área superficial específica y volumen de poro [14].

1.4. Cinética química

Las reacciones químicas se producen a diferentes velocidades, algunas son muy lentas y otras extremadamente rápidas. Los cambios en las concentraciones de los reactivos y en la temperatura siempre afectan las velocidades a las que se llevan a cabo la mayoría de las reacciones químicas [15].

Para una reacción de estequiometría conocida (Equilibrio 1), la velocidad de consumo de A se define como: $-d[A]/dt$ y la velocidad de formación de Y se define como: $d[Y]/dt$. Estas cantidades en general no son iguales para distintos reactivos y productos, y es conveniente contar con una cantidad que se denomina simplemente velocidad de reacción, que sea la misma para todos los reactivos y productos [15].



En algunas reacciones la velocidad se relaciona con las concentraciones de reactivos mediante la ecuación siguiente:

$$v = K[A]^a[B]^b \dots \qquad (2)$$

donde a y b se denominan órdenes parciales: a es el orden con respecto a A y b es el orden con respecto a B. El coeficiente K que aparece en esta ecuación se conoce como constante de velocidad o coeficiente de velocidad [15].

La principal finalidad de casi todos los estudios cinéticos es determinar la manera detallada en que se lleva a cabo una reacción. Una vez que se ha comprendido el curso de una reacción, se puede controlar ésta mediante la selección apropiada de las condiciones a las que se debe llevar a cabo una reacción específica.

Las reacciones químicas se clasifican en homogéneas y heterogéneas. Una reacción es homogénea si se efectúa solamente en una fase, y es heterogénea si, se requiere al menos, la presencia de dos fases para que transcurra a la velocidad que lo hace. Es indiferente que la reacción heterogénea tenga lugar en una, dos o más fases, o en la interfase, o si los reactantes y los productos están distribuidos entre las fases o están todos contenidos en una fase; lo único que interesa es que se necesitan, al menos, dos fases para que la reacción transcurra del modo que lo hace [15].

Para reacciones que involucran la interacción entre un sólido-gas, y un sólido-líquido y sólido-sólido, la naturaleza de la interfase juega un papel muy importante

en la determinación de la cinética del proceso. La velocidad de una reacción química puede estar afectada por diversas variables. En los sistemas homogéneos las variables son la temperatura, la presión y la composición, mientras que en los sistemas heterogéneos, como está presente más de una fase, el problema será más complejo [15].

Para el sistema heterogéneo se tienen cuatro variables: concentración del agente lixivante, tiempo de reacción, temperatura y pH.

a) Efecto de la concentración del reactivo

La interacción de un proceso sólido-líquido puede cambiar su mecanismo de un control por difusión a un control por reacción en la superficie al aumentar la concentración del reactivo en la fase líquida. Con un incremento en la concentración del reactivo, la velocidad de difusión aumenta a tal grado que excede la velocidad de reacción en la superficie y por consecuencia el proceso cambia de un control por difusión a un control por reacción química. Un cambio en la concentración inicial puede por lo tanto ocasionar un cambio del control.

b) Efecto de la temperatura

En general, la etapa química depende mucho más de la temperatura que las etapas físicas. Por consiguiente, los resultados experimentales a distintas temperaturas permitirán distinguir fácilmente si la etapa controlante es la difusión a través de la capa líquida, a través del sólido inerte o ceniza, o si es la reacción química [16].

Se ha encontrado de manera empírica, para un gran número de reacciones, que la constante de velocidad K se relaciona con la temperatura absoluta T por la ecuación:

$$K = Ae^{\frac{-B}{T}} \quad (3)$$

donde A y B son constantes. Esta relación fue expresada por Van't Hoff y Arrhenius en la forma exponencial en la ecuación:

$$K = v e^{\left[\frac{-\Delta E}{RT}\right]} \quad (4)$$

donde R es la constante de los gases, igual a 8.3145 kJ mol⁻¹. Esta ecuación fue propuesta en 1884 por Van't Hoff quien argumentó al respecto basándose en la variación de la constante de equilibrio con la temperatura, y señaló que debería existir una relación semejante para la constante de velocidad de una reacción. Este concepto fue ampliado por Arrhenius, quien lo aplicó con éxito a gran número de reacciones, y como resultado de ello la ecuación (4) se conoce de manera general como ecuación de Arrhenius [14].

Como puede observarse en la ecuación (4), el logaritmo de la rapidez específica, K, debe depender linealmente de la temperatura. El término v es el factor de frecuencia y ΔE es la energía de activación en la cual sus valores habituales están en el intervalo de 20 a 60 Kcal o de 50 a 200 KJ mol⁻¹ (11.96 a 47.85 Kcal), cuando la etapa controlante es la reacción química [14,15]. Desde el punto de vista práctico, la velocidad de reacción puede expresarse mediante ecuaciones diferenciales simples. Las aplicaciones de estas ecuaciones, permiten la interpolación y extrapolación de datos cinéticos medidos bajo una variedad de condiciones de temperatura, configuración geométrica y presiones o concentraciones.

Las reacciones que ocurren en soluciones deben seguir una secuencia de etapas, de las cuales una o más pueden ser controlantes.

- 1.- Difusión de los reactivos para ponerse en contacto.
- 2.- Reacción de los reactivos entre sí.
- 3.- Difusión de los productos para separarse una vez que se han formado.

Los coeficientes de la temperatura pueden separar fácilmente las etapas 1 y 3 de la 2, ya que la energía de activación para la difusión en la solución es del orden de 5 Kcal o menor. Las reacciones en solución en las cuales la etapa 2 es operativa pueden identificarse a partir de los datos de temperatura, puesto que las energías

de activación involucradas generalmente se encuentran entre 10 y 25 Kcal. En muchos casos, la difusión puede ser eliminada mediante un aumento en la agitación de la solución o una disminución de temperatura. La pequeña variación de la rapidez con la temperatura en procesos de difusión puede conducir a un control difusivo a temperaturas elevadas. El cambio de pendiente en una gráfica de Arrhenius ($\ln K$ vs $1/T$) hacia un valor menor cuando aumenta la temperatura es consistente con un cambio en la etapa lenta de la etapa 2 a la 1 o 3 [17].

1.4.1. Selección de un modelo

A cualquier esquema conceptual o modelo para el transcurso de una reacción, le corresponde una representación matemática (ecuación cinética). Si un modelo se ajusta al comportamiento real, su expresión cinética predecirá y describirá el proceso cinético real. Por el contrario si el modelo difiere mucho del comportamiento real, su expresión cinética resultara inútil. Para las reacciones no catalíticas de las partículas sólidas con el fluido que las rodea, se presentan dos modelos idealizados: a) el de conversión progresiva y b) el de núcleo sin reaccionar [14-16].

a) Modelo de conversión progresiva

Aquí consideramos que el líquido reaccionante penetra y reacciona simultáneamente en toda la película sólida, aunque lo más probable es que las velocidades de reacción sean diferentes en distintos lugares de esta partícula sólida. Por consiguiente, el reactante sólido se está convirtiendo continua y progresivamente en toda la partícula. En la figura 1.2, se presenta esquemáticamente este modelo.

En el caso de reacciones de conversión se tienen tres posibles etapas controlantes de la rapidez [17].

1.- Transporte de masa de reactivos o productos a través de la capa límite fluida adyacente a la partícula.

2.- Reacción química heterogénea en la superficie del núcleo no reaccionado que se encoge.

3.- Difusión a través de la capa de productos de reacción.

De acuerdo a modelo de conversión progresiva, la reacción se efectúa de modo continuo en toda la partícula.

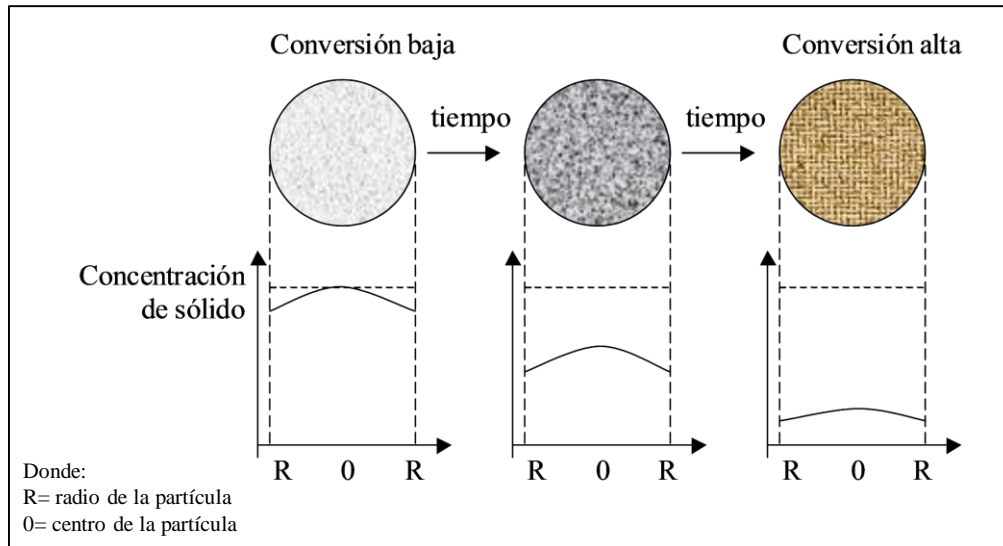


Figura 1.2. Modelo de conversión progresiva.

b) Modelo de núcleo sin reaccionar

En este caso la reacción tiene lugar primero en la superficie exterior de la partícula sólida; después la zona de reacción se desplaza hacia el interior del sólido, dejando atrás el material completamente convertido y sólido inerte (al que se denomina «cenizas»). De este modo, durante la reacción existirá un núcleo de material sin reaccionar, cuyo tamaño irá disminuyendo a medida que transcurre la reacción. En la figura 1.3, se presenta esquemáticamente este modelo.

De acuerdo con el modelo del núcleo sin reaccionar la reacción se efectúa en una capa estrecha que se va desplazando hacia el interior de la partícula sólida. El reactante se convierte completamente a medida que la capa se va desplazando.

Para las reacciones de núcleo sin reaccionar o sólido poroso se tienen también tres posibles etapas controlantes de la cinética [16].

- 1.- Transporte de masa a través de la capa límite fluida.
- 2.- Reacción heterogénea en las superficies interiores de la partícula.
- 3.- Difusión en los poros interiores.

La observación de un elevado número de casos, indica que la mayor parte de las veces, el modelo de núcleo sin reaccionar se ajusta mejor al comportamiento real que el modelo de conversión progresiva [15].

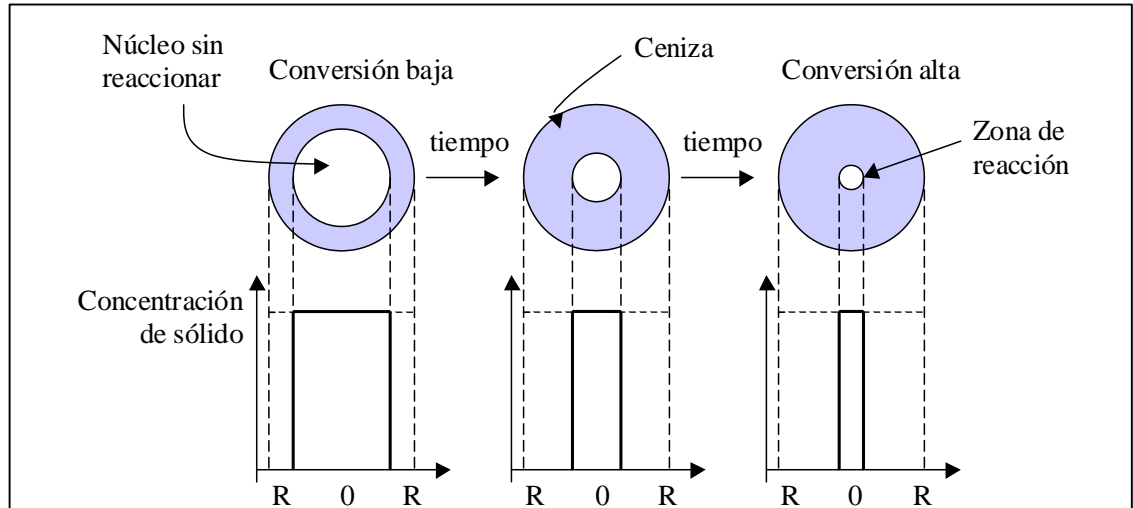


Figura 1.3. Modelo del núcleo sin reaccionar.

En la figura 1.4, se presenta esquemáticamente una partícula que reacciona topoquímicamente, y en la cual la etapa 3 (difusión a través de la capa de productos de reacción) es la etapa controlante.

Para el modelo de núcleo sin reaccionar se presentan las ecuaciones matemáticas para las etapas de reacción química y difusión a través de la capa de productos como etapas controlantes de la reacción.

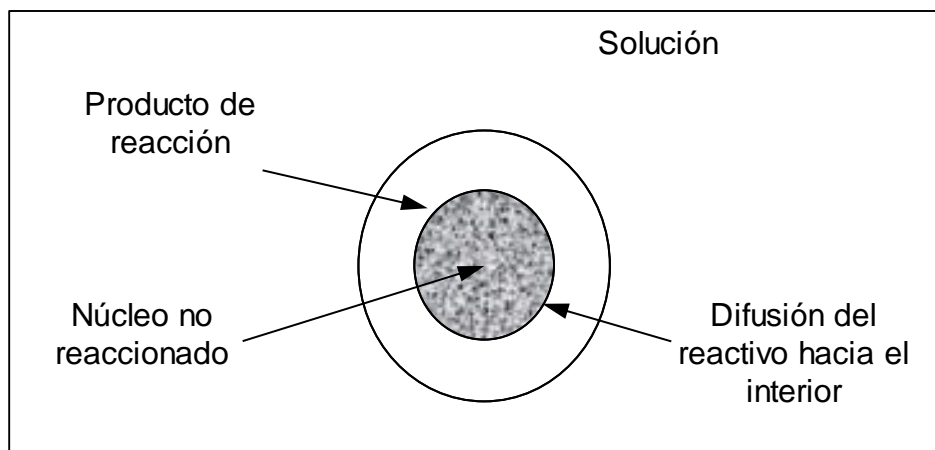


Figura 1.4. Difusión a través de la capa de productos.

La expresión cinética general en la cual interviene el área de la superficie, para el caso de una reacción de primer orden es:

$$\frac{dn}{dt} = -ACK_0K' \quad (5)$$

donde A, es el área superficial del sólido, C la concentración de la solución, K' es la constante de rapidez y K₀ la concentración de sitios superficiales potencialmente reactivos y n es la cantidad total de reactivo.

La rapidez de reacción en la superficie de una geometría esférica de radio r puede expresarse mediante la expresión:

$$\frac{dn}{dt} = -4\pi r^2 CK_0K' \quad (6)$$

donde n, es el número de moles en el núcleo no reaccionado. Esta misma ecuación puede describir el comportamiento del sistema cuando la etapa que controla el proceso es la difusión a través de una capa límite de difusión en la fase líquida. Las unidades más usuales de la velocidad de reacción son: mol·cm⁻²·min⁻¹, mol·cm⁻²·s⁻¹, etc., aunque las unidades del Sistema Internacional es mol·m⁻²·s⁻¹.

El número de moles en la esfera no reaccionada es:

$$n = \frac{-4\pi r^3}{3V} \quad (7)$$

donde $V=M/\rho$, es el volumen molar, M es el peso molecular y ρ es la densidad. Derivando n con respecto al radio e igualando con la Ec. (6) para obtener:

$$\frac{dn}{dt} = -VCK_oK' = R1 \quad (8)$$

donde R1, es la velocidad lineal. Si C es constante, la ecuación representa la velocidad constante de movimiento de la interfase de reacción, la cual es la definición básica de la cinética lineal.

Si r_o , es el radio inicial de la esfera y x es la fracción reaccionada, puede demostrarse que:

$$X = \frac{1-r^3}{r_o^3} \quad (9)$$

La cual al derivarse respecto al tiempo se convierte en:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{3r^2}{r_o^3} \frac{dr}{dt} \quad (10)$$

Combinando las ecuaciones (8), (9) y (10) se obtiene:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{3CK_1}{r_o^3(1-x)^{\frac{2}{3}}} \quad (11)$$

Integrando:

$$1 - (1 - x)^{\frac{1}{3}} = K_T t \quad (12)$$

Al graficar el miembro izquierdo de la ecuación 12 (reacción química) contra el tiempo debe producir una línea recta con pendiente K_1 (constante aparente de velocidad de reacción) con unidades de recíproco del tiempo (s^{-1}).

Considerando a la partícula del mineral en forma esférica, la rapidez de reacción puede representarse mediante la ecuación.

$$\frac{dn}{dt} = \frac{-4\pi r^2}{\sigma D} \frac{dc}{dr} \quad (13)$$

Donde n, es el número de moles del mineral no reaccionado en el núcleo y σ es el factor estequiométrico.

Integrando la ecuación anterior, en condiciones de estado estacionario para todos los valores de r y r_0 se obtiene:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{-4\pi C r r_0}{\sigma(r_0 - r)} \quad (14)$$

donde la concentración en la interfase es pequeña en comparación con C. A partir de las ecuaciones (7), (9) y (11), la expresión general para la velocidad de movimiento de la interfase de reacción en términos del radio del núcleo no reaccionante es:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{V C r_0}{\sigma(r_0 - r)} \quad (15)$$

La ecuación (15), combinada con las ecuaciones (9) y (10), da una expresión general para la rapidez de reacción en términos de la fracción reaccionada.

$$\frac{dx}{dt} = \frac{3VDC}{\sigma r_0^2 \left[\frac{(1-(1-x)^{\frac{2}{3}})}{1} \right]}{(1-(1-x)^{\frac{2}{3}})} \quad (16)$$

La cual puede integrarse con las condiciones de frontera, $X=0$ cuando $t=0$ para obtener:

$$1 - \frac{2x}{3} - (1-x)^{\frac{2}{3}} = \left(\frac{2VDC}{\sigma r_0^2} \right) t = K_d t \quad (17)$$

Donde K_2 , es la constante aparente de la velocidad de reacción y es igual al término $2VDC/\sigma r_0^2$. Al graficar el miembro izquierdo de la ecuación (17) (difusión en la capa de productos) contra el tiempo, debe obtenerse una línea recta con pendiente K_2 con unidades recíproco del tiempo [15].

1.5. Diseño factorial

Los diseños factoriales son ampliamente utilizados en experimentos en los que intervienen varios factores para estudiar el efecto conjunto de estos sobre una respuesta. Existen varios casos especiales del diseño factorial general que resultan importantes porque se usan ampliamente en el trabajo de investigación, y porque constituyen la base para otros diseños de gran valor práctico [18].

Las tres razones principales para realizar experimentos factoriales son:

1.- Para obtener información de los efectos medios de todos los factores de un experimento simple de tamaño moderado.

2.- Para ampliar la base de las inferencias de un factor para probarlo bajo condiciones variadas de otros.

3.- Para evaluar la manera en la cual los efectos de los factores interactúan con cada uno.

El más importante de estos casos especiales es de K factores, cada uno con sólo dos niveles. Estos niveles pueden ser cuantitativos, como dos valores de temperatura, presión o tiempo, o bien cualitativos, como dos máquinas, dos operadores, los niveles “alto” y “bajo” de un factor, o quizá la presencia o ausencia de un factor. Una réplica completa de este diseño requiere $2 \times 2 \times \dots \times 2 = 2^k$ observaciones y se le llama diseño factorial 2^k .

El diseño 2^k es de particular utilidad en las etapas iniciales del trabajo experimental, cuando probablemente se estén investigando muchos factores, éste diseño proporciona el menor número de corridas con las que pueden estudiarse K factores en un diseño factorial completo. Por consiguiente, estos diseños se usan ampliamente en los experimentos de tamizado o selección de factores. Y puesto que sólo hay dos niveles para cada factor, se supone que la respuesta es aproximadamente lineal en el rango elegido para los niveles de los factores.

Se le llama diseño factorial 2^3 a tres factores o variables de interés cada uno con dos niveles o variables diferentes de los cuales nos interesa estudiar el efecto

conjunto de los factores o variables sobre una respuesta, y pueden ser concentraciones, temperaturas, tiempos, presiones, etc., y en este caso la representación geométrica de las ocho combinaciones de tratamientos pueden hacerse con un cubo. Utilizando la notación “+” y “-“ para representar los niveles alto y bajo de los factores, pueden enlistarse las ocho corridas del diseño 2^3 , a lo cual se le conoce en ocasiones como la matriz del diseño [18].

Las combinaciones de los tratamientos en el orden estándar se escriben como (1), a, b, ab, c, ac, bc, y abc, estos símbolos representan también el total de las n observaciones hechas con esa combinación de tratamientos particular [18].

Existen en realidad tres notaciones diferentes para las corridas del diseño 2^3 que son de uso general. La primera es la notación “+” y “-“, llamada con frecuencia notación geométrica. La segunda es el uso de las etiquetas con letras minúsculas para identificar las combinaciones de los tratamientos. La tercera y última notación utiliza 1 y 0 para denotar los niveles alto y bajo, respectivamente, de los factores, en lugar de “+” y “-“ [18].

El diseño y análisis de experimentos permitirá:

- Obtener información para caracterizar y optimizar sistemas.
- Mejorar procesos de manufactura.
- Diseñar y desarrollar nuevos procesos y productos.
- Aprender como conducir experimentos de manera eficiente y eficaz.

C A P I T U L O 2

ANTECEDENTES Y MARCO TEÓRICO

CAPITULO 2. ANTECEDENTES

El presente capítulo describe los trabajos científicos realizados previamente respecto al beneficio de caolín, los cuales sirvieron de base para el desarrollo de este trabajo.

El término caolín tiene un significado diferente para los geólogos, mineralogistas, y ceramistas. Para los geólogos es un término que significa una roca compuesta principalmente de uno de los grupos de minerales de la arcilla de caolín. Para los mineralogistas el término es el nombre del grupo para los minerales del caolín: caolinita, halloysita, dickita, y nacrita. Para los ceramistas el término es sinónimo de "arcilla china", que significa que se trata de una materia prima blanca de cocción. Industrialmente el término significa una arcilla que consiste de caolinita sustancialmente pura o minerales arcillosos relacionados, que es blanca de manera natural o puede ser beneficiada para serlo, y que puede ser beneficiada por métodos conocidos para hacerla apta para utilizar en loza, papel, caucho, pintura, y otros usos [19].

Otro término para *caolín* se utiliza para referirse a las arcillas blancas cuyo principal componente mineral es caolinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$). Sus partículas son generalmente placas hexagonales con diámetro entre 0.05 a 10 micras (0.5 μm en promedio). Dado que este mineral es un producto de la descomposición de feldespatos y micas presentes en esquisto micáceo pegmatíticos, que suelen ir acompañados de otros minerales tales como cuarzo, azufre, feldespatos, micas, óxidos de hierro y óxidos de titanio, entre otros [20,21]. Los principales usos de caolín son: relleno de papel y revestimiento 45%; refractarios y cerámica 31%, fibra de vidrio 6 %, cemento 6%, caucho y plástico 5%, pintura 3%, otros 4% [22].

Muchos parámetros influyen en la utilidad industrial del caolín especialmente sus impurezas, ya que estas determinan en gran medida la calidad de los minerales caoliníticos, pues afectan negativamente sus propiedades térmicas y ópticas [23-25]. Durante la formación del mineral o bien por alteración hidrotermal o meteorización, se pueden depositar niveles significativos de óxidos de hierro en el

mineral y reducir drásticamente su aplicación industrial [26-28]. Por ejemplo, cantidades tan bajas como 0.4% de hierro (férico) pueden ser suficientes para dar color a los depósitos de arcillas y reducir su refractariedad y blancura.

La coloración rojo-amarilla notada en los depósitos de arcillas caoliníticas mucho se debe principalmente a los óxidos correspondientes, hidróxidos y óxidos hidratados de hierro férrico como hematita (rojo), magnetita (marrón rojizo), goethita (amarillo pardusco), lepidocrocita (naranja), ferrihidrita (rojo pardusco), etc. Estos óxidos e hidróxidos pueden estar presentes ya sea como recubrimientos sobre los granos individuales o como partículas discretas finas en toda la masa de depósito [29]. La eliminación de estas impurezas relacionadas se vuelve imperativo para dar al mineral un valor agregado.

Cuando los procesos convencionales no tienen éxito en la completa eliminación del metal antes mencionado, es comprensible que numerosos estudios se enfoquen en la mejora del proceso de disolución. Estos estudios generalmente son realizados con óxidos de hierro sintéticos y por lo tanto no consideran la interacción con los minerales no ferrosos (por ejemplo no toman en consideración la presencia del hierro encapsulado) que causa un cambio significativo en la cinética de disolución.

Varios procesos como el tamizado, separación magnética [30], floculación selectiva [31], lixiviación química con ácidos orgánicos como por ejemplo el oxálico y otros [26-27,32-33], ácidos orgánicos en presencia de medios fermentados [34], lixiviación conteniendo productos microbianos y ácido hidroclicórico [35], carbohidratos [33], EDTA [36], mezclas de ditionito de sodio -H₂SO₄ [37], etc., han sido empleados para disminuir dichas impurezas de las arcillas.

En los métodos convencionales, los ácidos inorgánicos se utilizan para eliminar el hierro. En muchos casos, se utilizan mezclas como por ejemplo: el HF puede ser mezclado con H₂SO₄, HNO₃ y HCl para aumentar la eficiencia de la lixiviación de las impurezas y para reducir las pérdidas por reacción del producto. Por ejemplo, Liu y col. (1996) [38], utilizaron una mezcla de 10% de ácido HF y 90% de H₂SO₄, HCl y HNO₃ para 3-12 h; obteniendo 96.3% de eliminación de hierro, por

otra parte, Veglio F. y col., (1993) [28], experimentaron con H_2SO_4 (1 M) y sacarosa hidrolizada (4 g L^{-1}) como agente reductor, para obtener 98% de extracción de hierro a una temperatura de $90 \text{ }^\circ\text{C}$ en un tiempo de 100 minutos. Estas eficiencias de lixiviación parecen ser atractivas, sin embargo, debido a la pérdida de producto lixiviado, alto consumo de energía y un entorno de trabajo peligroso, el uso de estos métodos está disminuyendo.

Para buscar un nuevo método de lixiviación con alta eficiencia y de ácido no fluorado, los investigadores tienen que aumentar el tiempo de lixiviación o elevar las concentraciones de fuertes ácidos industriales, o elevar la temperatura de lixiviación para remediar la pérdida de la eficiencia.

Recientemente, los ácidos orgánicos han sido usados en la eliminación de hierro y han demostrado un mayor potencial [23,26-28,32-33]. Ambikadevi y Lalithambika, (2000) [23], probaron varios ácidos orgánicos (tales como ácido oxálico, acético, fórmico, cítrico, ascórbico, etc.) y llegaron a la conclusión que el ácido oxálico es el más eficiente que se puede utilizar para disolver el óxido de hierro a partir de minerales arcillosos.

Esta eficiencia es atribuida al menor riesgo de contaminación de las materias tratadas después de la calcinación. También tiene excelentes características de complejación y un alto poder reductor, en comparación con otros ácidos orgánicos. Muchos investigadores han estudiado el uso de ácido oxálico para disolver el óxido de hierro (en su gran mayoría sintéticos) con buenos resultados (40-75 % de eliminación de óxidos de hierro) [27-28,32-33,39-41].

Panias y col. [32], han revisado las investigaciones existentes y sugirieron inicialmente un mecanismo de reacción para la disolución de los óxidos de Fe (sintéticos) en ácidos orgánicos. El mecanismo comprende tres etapas: (1) la adsorción de ligandos orgánicos de la solución a la superficie del óxido de Fe, (2) disolución no reductiva, y (3) la disolución reductiva que consiste en un periodo de inducción y un período autocatalítico. El mecanismo sugerido indica la participación de los protones en el proceso de disolución. Aunque en la descripción global de las

reacciones que tienen lugar durante la disolución de óxido de Fe, el pH sólo se trató como un parámetro que afecta a la disolución y, en este caso; no hay trabajo experimental adicional que se haya llevado a cabo para verificar aún más la validez del mecanismo de reacción sugerido. Los autores concluyeron que la disolución no reductiva no es una vía de reacción viable a bajas temperaturas.

Lee y col. [40], han estudiado la cinética de disolución de hematita (sintética) en ácido oxálico, y han reportado que la disolución fue descrita de mejor manera por un modelo de núcleo sin reaccionar por difusión a través de una capa de productos. Los autores concluyeron que la disolución de los óxidos de Fe en ácido oxálico fue muy lenta a temperaturas de 298-333 K y que, contrariamente a Taxiarchou y col. [41], la disolución de hematita podría ser correlacionada con la concentración de oxalato de la solución lixivante. En otro estudio del mismo autor [26], se ha sugerido que la formación de una capa de producto de oxalato de Fe, a pH 1.6-3.2, puede inhibir la disolución de hematita en ácido oxálico y que el aumento en la velocidad de disolución puede ser observado con la adición de magnetita, Fe_3O_4 , en el sistema estudiado. La adición de magnetita fue aproximadamente 10 % en peso.

Martínez y col. [27], estudiaron la cinética de lixiviación de un caolín de bajo grado con soluciones de ácido oxálico; las variables estudiadas fueron la temperatura, concentración de ácido y el tamaño de partícula y se encontró que la velocidad de disolución aumenta con la temperatura y la concentración de ácido y la disminución del tamaño de partícula. Los autores concluyeron que la etapa controlante es la difusión a través de la capa de producto, con una energía de activación de 46 kJ mol^{-1} . El porcentaje de disolución del óxido de hierro fue del 40%.

Se ha prestado considerable atención a los estudios de los mecanismos que emplean minerales sintéticos tales como hematita, goethita y magnetita, pero se han ignorado las complejas interacciones que pueden tener lugar en la disolución de hierro a partir de minerales industriales tales como el caolín.

A la fecha, en la literatura consultada no se ha encontrado información disponible sobre la aplicación de ácido fosfórico para eliminar impurezas de hierro a partir de arcillas de caolín. Además, estas soluciones residuales de la lixiviación pueden ser utilizadas en la fabricación de cerámicos especiales [42].

Por lo tanto, la utilización de herramientas estadísticas, y datos cinéticos aplicados a minerales industriales, tales como las arcillas caoliníticas, son importantes, debido a que éstas arcillas son muy diferentes en su origen geológico y contenidos minerales de hierro, y se consideran de gran interés para aplicaciones industriales.

2.1. Principios de la lixiviación de caolín en ácido oxálico.

Considerando que el blanqueo de caolines es un proceso electrometalúrgico, en cuyo escenario se acoplan un par de reacciones redox, y donde una de ellas es fuertemente reversible, se tiene evidencia que el color del caolín sometido a lixiviación es afectado por la estabilidad del ion ferroso en solución o la formación de complejos solubles en el medio acuoso.

Se puede verificar fácilmente que las fuertes condiciones de Eh-pH en la que ocurre la lixiviación, son garantes termodinámicos de la solubilidad de los minerales que aportan color (óxidos de hierro), sin embargo, no todos los caolines sometidos a blanqueo responden favorablemente al proceso, y por lo tanto no alcanzan el color deseado. Esto significa que aunque se plantea un adecuado escenario fisicoquímico de lixiviación, existen diferentes parámetros que controlan el proceso y evitan alcanzar un grado de blancura. Estos parámetros pueden provenir de:

- a) Particularidades cristal químicas y mineralógicas del mineral caolinítico,
- b) Tipos de minerales aportantes de color (óxidos de hierro) y su potencial de concentración en el mineral caolinítico.
- c) Relaciones sinérgicas desfavorables al blanqueo por potenciales de concentración relativamente altos de los óxidos de hierro.

2.1.1. Características y composición del ácido oxálico.

El ácido oxálico es un di-ácido orgánico simple de fórmula química $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. En la actualidad es obtenido mediante el calentamiento del formiato sódico (NaO_2CH) a $360\text{ }^\circ\text{C}$ en presencia de hidrógeno, de donde se precipita el ácido en forma de oxalato de calcio, el cual, posteriormente es sometido a lixiviación con ácido sulfúrico. Entre sus propiedades, posee una masa molecular de 90.04 gr mol^{-1} , punto de fusión de $189.5\text{ }^\circ\text{C}$ y $101.5\text{ }^\circ\text{C}$ en su forma hidratada y un punto de ebullición (sublimación) de $157\text{ }^\circ\text{C}$; es soluble en alcohol y agua, y generalmente al ser calentado tiende a descomponerse en dióxido de carbono y monóxido de carbono. Con respecto a su toxicología, se conoce que el mismo es ligeramente tóxico vía oral en valores aproximados de los 375 mg kg^{-1} , ya que tiende a formar oxalatos de calcio capaces de obstruir las vías renales, de hecho, los cálculos en los riñones, generalmente se constituyen mayoritariamente de este componente.

2.1.2. Mecanismo de disolución de óxidos de hierro en ácidos orgánicos.

Numerosos estudios cinéticos se han realizado sobre la disolución de óxidos de hierro con ácidos orgánicos con el fin de revelar el mecanismo de la reacción. La mayoría de ellos se han llevado a cabo con óxidos de hierro puro o ferritas sintéticas [43-45] en lugar de minerales que contienen hierro. En tales sistemas las interferencias por otros compuestos metálicos en el proceso de disolución se excluyen y toda la atención es en la vía química.

El mecanismo de disolución implica tres procesos diferentes que tienen lugar simultáneamente:

- A) Adsorción de ligandos orgánicos de la solución en la interfaz del sistema.
- B) Disolución no reductiva.
- C) Disolución reductiva.

A) Adsorción de ligandos orgánicos de la solución en la interfaz del sistema

En general se acepta que el primer paso de la reacción de disolución es la adsorción del ácido carboxílico en la superficie de los óxidos de hierro. Cuando una partícula de óxido de hierro está suspendido en una solución ácida una doble capa eléctrica se establece en la interfaz del sistema [46-49]:



Donde:

L^n : Cualquier ligando orgánico con número de oxidación n, tales como oxalato, ($L^n = (C_2O_4^{2-} \text{ o } HC_2O_4^-)$), citrato ($L^n = C_6H_5O_7^{3-} \text{ o } C_6H_7O_7^-$).

\equiv : Superficie de la partícula

$\equiv Fe^{III}$: Hierro de red trivalente sobre la superficie de la partícula

$\equiv Fe^{II}$: Hierro de red bivalente sobre la superficie de la partícula

$[\equiv Fe-L]$: Complejo formado sobre la superficie

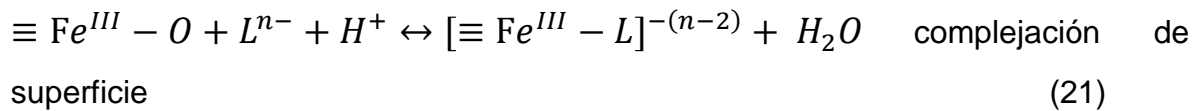
\dots : Especie adsorbida sobre la superficie de la partícula

II, III: Número de oxidación del hierro

n^+ , n^- : Valencia de especies acuosas

La superficie del óxido puede comportarse como una base de Lewis (par donador de electrones) acorde con la ecuación (20) y, por consecuencia, la interfase del sistema aparece cargada positivamente. A un valor de pH dado de la solución inicial; mayor es la fuerza iónica de la solución, mayor es la carga de la superficie asociada con los protones adsorbidos [50]. La ruta anterior juega un papel importante en la disolución del óxido ya que el enlace metal-oxígeno es debilitado por el proceso de protonación. La superficie de los grupos (OH^-) se convierten en

sitios activos para la posterior adsorción de los ligandos orgánicos [51-55] tal como se describe por:

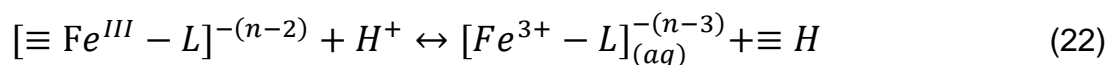


La anterior es una reacción competitiva entre la superficie activa de los grupos hidroxilo y los aniones de la solución ácida, tales como oxalatos, citratos y ascorbatos.

Cuanto mayor es la estabilidad de los complejos $[\equiv Fe^{III} - L]^{-(n-2)}$, mayor es el rendimiento de la ecuación 21. Generalmente, cuando la capacidad quelante de un ligando aumenta, la estabilidad del complejo $[\equiv Fe^{III} - L]^{-(n-2)}$ también se incrementa y la reacción anterior se desplaza a la derecha.

B) Disolución no-reductiva

La vía de la disolución no-reductiva es un simple proceso de desorción. Involucra la desorción de los iones férricos complejados adsorbidos en la superficie y transferidos a la solución ácida.



El mecanismo de disolución no-reductiva remueve solo los sitios más reactivos de la superficie del óxido. El número de éstos últimos se incrementa cuando disminuye el pH y se incrementa la temperatura [55,56]. Como se observa en el diagrama potencial-energía de reacción coordinada (figura 2.1), el proceso de desorción se caracteriza por una alta energía de activación.

C) Disolución reductiva

La disolución reductiva puede dividirse en dos diferentes etapas interaccionando una con otra.

- 1.- Periodo de inducción (primera etapa)
- 2.- Periodo de disolución autocatalítica (segunda etapa).

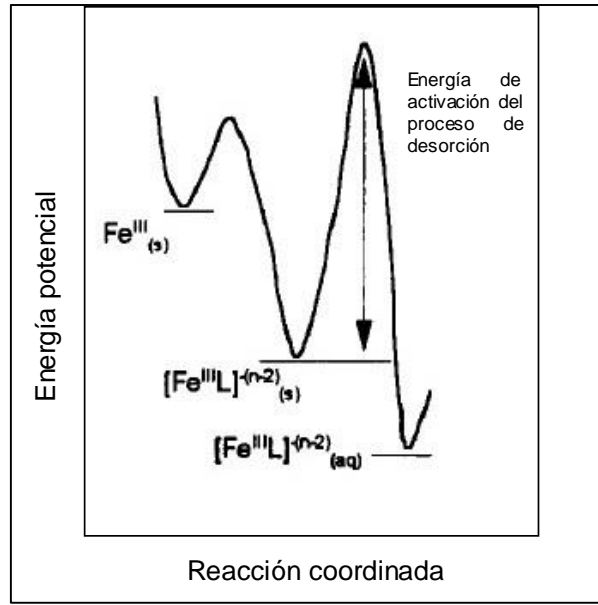
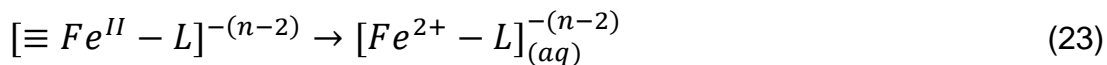


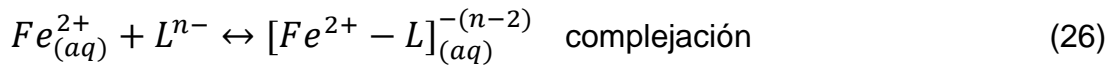
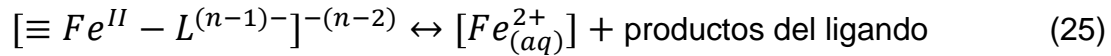
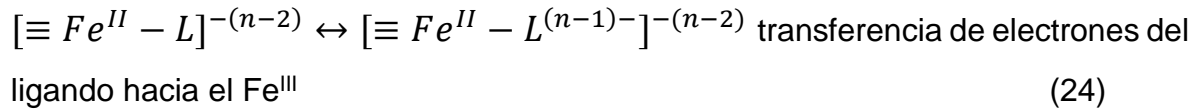
Figura 2.1. Diagrama de reacción de coordinación para el proceso de disolución no-reductiva en solución ácida.

1.- Periodo de inducción.- Durante el periodo de inducción la generación de iones ferrosos en solución se lleva a cabo en presencia de enlaces Fe^{II} , como la magnetita, los iones ferrosos son disueltos [52,57] y su concentración en solución aumenta lentamente, como se describe en la siguiente ecuación:



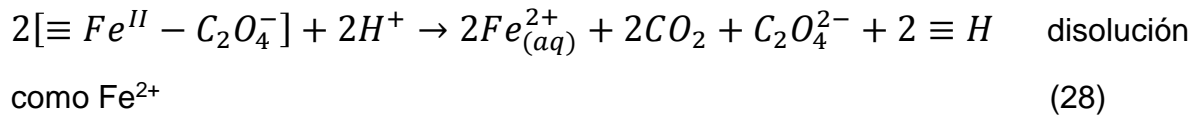
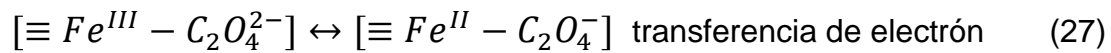
Esta observación es acorde con las teorías concernientes con la disolución de óxidos de metales [50]. En general, la solubilidad termodinámica, el carácter iónico del enlace M-O [50,52] y la velocidad de disolución disminuyen cuando la carga del catión se incrementa y el radio disminuye. El hierro como elemento de transición aparece en dos estados de oxidación. El Fe^{II} puede ser transferido a la solución más rápidamente que el Fe^{III} por la gran inestabilidad cinética de los enlaces Fe^{II} -O comparado con el enlace Fe^{III} -O.

En ausencia de iones Fe^{II} , como en hematita, la generación de iones Fe^{2+} en solución es un proceso muy lento. Esto involucra transferencia de electrones [52] [56] desde el complejo adsorbido a los iones Fe^{III} superficiales:



En esta etapa, la disolución de hierro se lleva a cabo en forma de Fe^{2+} en lugar de la forma Fe^{3+} .

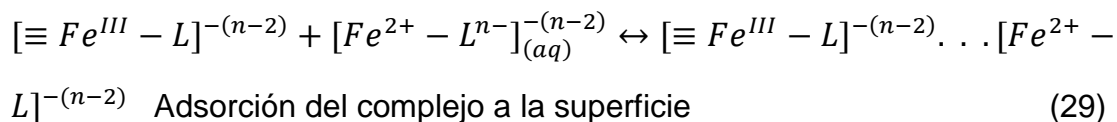
Periodo de inducción en el sistema Fe^{III} -oxalato: cuando se utiliza ácido oxálico como agente solvente, el mecanismo anterior puede describirse por las siguientes ecuaciones [45]:

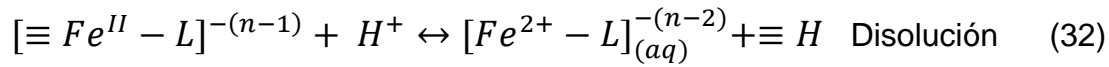
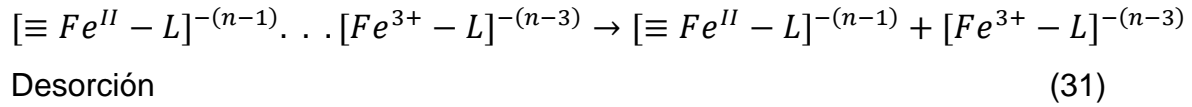
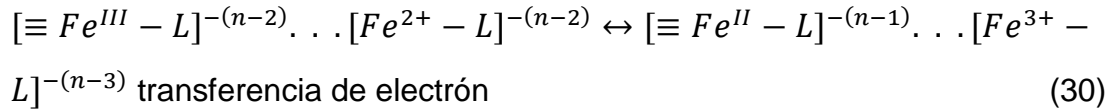


En ésta etapa, los factores que afectan la velocidad de disolución son:

Temperatura: esta reportado que a alta temperatura (150 °C) [45,52,56], la completa disolución es rápidamente alcanzada; la solución que contiene solo especies Fe^{2+} generadas por la reducción de iones Fe^{III} con iones oxalato, a través de un proceso parcial o totalmente heterogéneo.

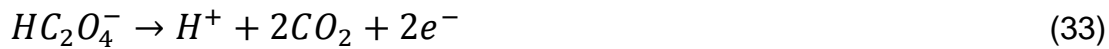
2.- Periodo de disolución autocatalítica.- Cuando una cantidad suficiente de iones de oxalato ferroso se ha formado, la segunda etapa de la disolución reductiva se convierte en operativa y todo el proceso se acelera. Esta vía se describe por las siguientes ecuaciones:



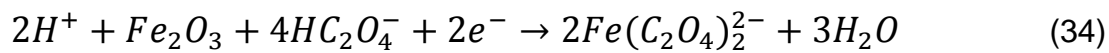


2.1.3. Mecanismos propuestos para la disolución de hierro por medio de ácido oxálico.

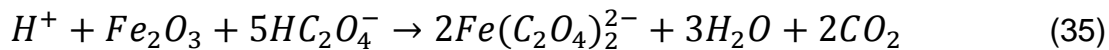
Investigaciones recientes [23,26-28,32-33,51,57], han demostrado que la disolución del hierro, a partir de éste ácido, en realidad ocurre por medio de una reacción electroquímica. En primer lugar, ocurre la oxidación del oxalato para formar dióxido carbónico, mediante la siguiente reacción [32].



Por su parte, la reacción de reducción, para el caso de la presencia de hematita, se lleva a cabo mediante la siguiente reacción [32]:



Por lo tanto, la reacción de disolución se lleva a cabo mediante la siguiente expresión [32]:



Esta ecuación general, indica que las especies involucradas en el proceso de lixiviación son los iones hidrógeno, los oxalatos y las partículas de óxido de hierro [32].

Sin embargo, se ha encontrado que la disolución de hematita es significativamente menor que otros óxidos de hierro como el caso de la magnetita ($FeO \dots Fe_2O_3$), la goetita (α - $FeOOH$), la lepidocrocita (γ - $FeOOH$) y el hidróxido de hierro $Fe(OH)_3$ [26].

En este sentido, investigaciones [26,32], han demostrado que la presencia del catión Fe^{2+} , mejora significativamente el proceso de disolución, incluso a temperaturas de 25 °C, aunque para lograr esto, se requiere de atmósferas inertes para evitar la oxidación en aire del ion oxalato, lo que disminuiría su capacidad como agente lixiviante debido a una disminución en la formación de oxalatos de hierro.

Por su parte, los diagramas de especies representan una valiosa herramienta para conocer la estabilidad de los compuestos ante diversas condiciones. En soluciones fuertemente ácidas, los iones ferrosos permanecen sin complejación: cuando el pH se incrementa, la cantidad de iones complejados $[Fe(C_2O_4)_2]^{2-}$ en solución también se incrementan; mientras que a valores como 2.5, todos los iones ferrosos están formando el complejo $[Fe(C_2O_4)_2]^{2-}$. La presencia de otros iones complejos, $Fe(C_2O_4)_3]^{4-}$, y de todos los complejos hidróxidos de hierro bivalente pueden despreciarse, debido a su baja concentración en soluciones de ácido oxálico [32].

2.1.3.1. Principales variables que afectan la velocidad de disolución.

a) Efecto del pH.

Investigaciones recientes [23,26,27], han demostrado que existen valores óptimos de pH en los cuales se obtiene la mejor eficiencia de disolución de hierro. Para el caso de la lixiviación de minerales sin presencia de hematita, se ha observado que existe un máximo de eficiencia para un pH igual a 2.5, en el que se logra un 90% de disolución [26].

Este efecto de pH se mantiene en diferentes trabajos de investigación, aunque con leves variaciones. Por ejemplo, en el caso de la disolución de arenas provenientes de China, se ha observado que el máximo de disolución de hierro en el ácido se logra a un pH de 1.75. En este estudio, se atribuye este fenómeno de decrecimiento en la eficiencia al hecho de que a valores de pH mayores a 2.0, posiblemente ocurre la precipitación del hierro [26].

b) Efecto de la concentración de ácido.

Se ha podido apreciar como la disolución no sólo se realiza con mayor eficiencia, sino que la misma ocurre en menor tiempo con el aumento de la concentración. Sin embargo, las investigaciones han demostrado que para valores de concentración elevados existe una disminución de la eficiencia de lixiviación. La razón que se atribuye a este fenómeno consiste en una posible pasivación de la superficie del óxido de hierro que conlleva a la formación de oxalatos ferrosos, los cuales luego deben ser disueltos por oxidación en aire [26].

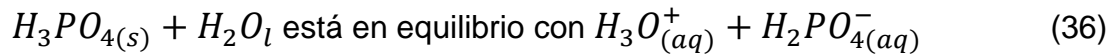
c) Efecto de la temperatura.

La temperatura juega un papel importante en la cinética de lixiviación, principalmente por la energía de activación correspondiente. Se ha demostrado que la temperatura poseerá mayor o menor injerencia en la velocidad del proceso, de acuerdo a la energía de activación para la disolución de hierro presente, y ésta a su vez, depende del contenido de hierro presente en el mineral. Esto quiere decir que, a menor contenido de hierro, menor energía de activación y mayor eficiencia de disolución [26].

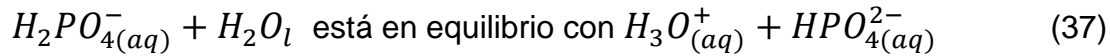
2.2. Características y composición del ácido fosfórico.

El ácido fosfórico (a veces llamado ácido ortofosfórico) es un compuesto químico ácido de fórmula H_3PO_4 . Este ácido tiene un aspecto líquido transparente, ligeramente amarillento. Normalmente, el ácido fosfórico se almacena y distribuye en disolución. Se obtiene mediante el tratamiento de rocas de fosfato de calcio con ácido sulfúrico, filtrando posteriormente el líquido resultante para extraer el sulfato de calcio. Otro modo de obtención consiste en quemar vapores de fósforo y tratar el óxido resultante con vapor de agua.

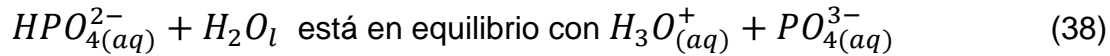
El ácido fosfórico es un ácido triprótico. Esto significa que puede disociarse en agua hasta tres veces, liberando cada vez un protón al agua como se muestra en las siguientes reacciones [42]:



$$K_{a1} = 7.25 \times 10^{-3}$$



$$K_{a2} = 6.31 \times 10^{-8}$$



$$K_{a3} = 3.98 \times 10^{-13}$$

Posee una masa molecular de 97.995182 g mol⁻¹, punto de fusión 42 °C, punto de ebullición 158 °C, es soluble en agua, tiene una densidad relativa 1.68 g (cm³)⁻¹, presión de vapor a 20 °C de 4 Pa.

2.2.1. Fosfatos

Son productos formados por la sustitución de parte o todo el hidrógeno del ácido fosfórico por metales. Según el número de átomos de hidrógeno sustituidos, el compuesto obtenido se define como fosfato primario, secundario o terciario. Así, NaH₂PO₄, con un átomo de hidrógeno sustituido, se denomina fosfato primario de sodio (también dihidrogenofosfato de sodio), y Na₃PO₄, con tres átomos de hidrógeno sustituidos, fosfato terciario de sodio. También conocido como fosfato de sodio, el fosfato terciario de sodio se usa como detergente y ablandador del agua. Los fosfatos primarios y secundarios contienen hidrógeno y son sales ácidas. Los fosfatos secundarios y terciarios son insolubles en agua, a excepción de los de sodio, potasio y amonio; los primarios son más solubles [42].

2.2.2. Principios de la lixiviación de caolín en ácido fosfórico

Los iones hidrogeno (H⁺) juegan un rol importante en la disolución de óxidos de hierro con ácidos inorgánicos. El ácido fosfórico en solución provee H⁺, los cuales

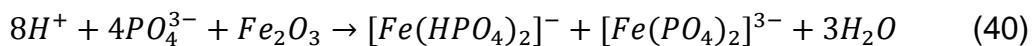
reaccionan con los óxidos de hierro, y la posible reacción según Zhizhen y col. (2012) [42], podría ser:



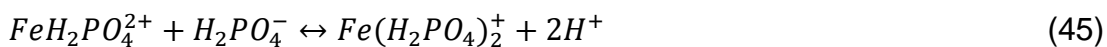
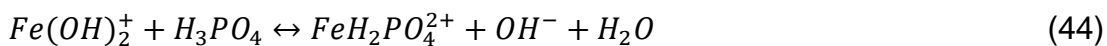
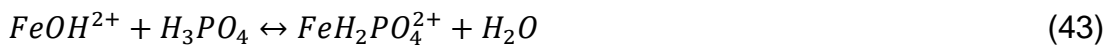
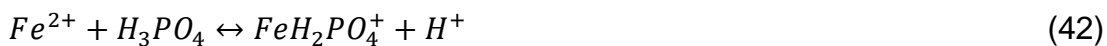
Estos iones H^+ se adsorben sobre la superficie con el propósito de activar la superficie de las partículas de óxido de Fe; esto crea centros activos de superficie sobre los cuales se lleva a cabo la reacción principal de disolución. Cuando la concentración de estos iones se incrementa, la cantidad de iones H^+ adsorbidos también se incrementa, acorde a la teoría de la adsorción. Un incremento en el número de centros activos resulta en un correspondiente incremento en el porcentaje de disolución.

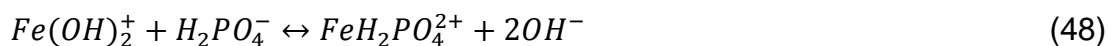
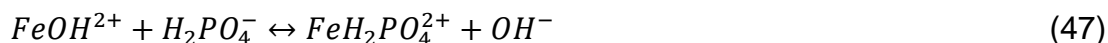
El ácido fosfórico provee no solo más iones H^+ ($PK_{a1}=2.12$, donde a_1 es la primera disociación de H^+), que pueden reaccionar con hematita, sino que los iones PO_4^{3-} , que son producidos en el transcurso de la ionización del H^+ , también tienen una habilidad de complejación hacia los iones de hierro. Estas características constituyen los grandes porcentajes de lixiviación del H_3PO_4 .

La reacción principal mediante la cual el óxido férrico es disuelto por lixiviación en ácido fosfórico según Zhizhen y col. (2012) [42], se presenta a continuación:



Por otra parte, Al-Sogair y col., (2002) [58], propone otras reacciones del ácido fosfórico con el hierro:





Estas múltiples sinergias del H_3PO_4 conducen a mejores resultados de lixiviación.

2.2.3. Principales variables que afectan la velocidad de disolución.

A) Efecto de la temperatura

Zhizhen y col. (2012) [42], realizan estudios de blanqueo de arenas de cuarzo con diferentes ácido incluyendo el ácido fosfórico; muestra en su estudio el efecto de la temperatura sobre la eficiencia de lixiviación de impurezas de hierro en las condiciones: 1 M de H_3PO_4 , relación solido-liquido (1:10), temperatura 20 °C, 60 °C y 80 °C.

Sus resultados muestran que la eficiencia en disolución de hierro es marcadamente dependiente de la temperatura: cuanto mayor es la temperatura, mayor la dilución de impurezas de hierro. Por ejemplo, a 20 °C, el porcentaje de disolución de hierro fue de solo 18.09 % para 2 horas; sin embargo, cuando la temperatura se incrementa, la disolución de hierro se incrementa significativamente de 18.09 % a 20 °C hasta 42.79 % a 60 °C, y hasta 77.11 % a 80 °C.

B) Efecto del tipo de ácido

Del mismo modo estudia el efecto de los ácidos H_3PO_4 , $H_2C_2O_4$, HNO_3 , H_2SO_4 y HCl sobre el porcentaje de disolución de hierro a 80 °C con una relación de masa sólido-líquido 1:10. Se observó que los porcentajes de disolución de hierro se incrementan con el aumento en la concentración de los diferentes tipos de ácidos,

pero los incrementos son muy diferentes: observando que con el H_3PO_4 es mayor que con los otros ácidos, es decir, la disolución de Fe fue de 81.0 %.

Los porcentajes de disolución por HNO_3 , H_2SO_4 and HCl no son solo más bajos que los del H_3PO_4 , sino también más bajos que los del $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ bajo las mismas condiciones. Por ejemplo, cuando la concentración de ácido se incrementa de 0 M a 3 M, el porcentaje de disolución de Fe por H_3PO_4 se incrementa grandemente de 1.22 % a 81.0 %, por solo 67.12 % del $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 53.26 % del HNO_3 , 49.83 % del HCl y 42.53 % del H_2SO_4 . Además, los porcentajes de disolución de Fe de todos los ácidos se incrementan rápidamente cuando hay un incremento de concentración de ácido desde 0 a 0.5 M, después de que los incrementos de dilución parecían ser más lentos. La explicación a esta observación puede ser atribuida a la teoría molecular fundamental de los líquidos, es decir, el ácido más diluido tiene la mayor actividad, por lo que la velocidad de reacción es más rápida en la etapa inicial, después la actividad de los ácidos disminuye gradualmente con el incremento de las concentraciones, de modo que las curvas de disolución tienden gradualmente a estabilizarse.

C A P I T U L O 3

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

CAPÍTULO 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe la metodología experimental de forma general utilizada (figura 3.1), iniciando por el muestreo del mineral en campo, seguido de la caracterización, la preparación mecánica, pruebas preliminares evaluando las principales variables de la etapa de lixiviación, para posteriormente aplicar lixiviación con ácido oxálico y después con ácido fosfórico, caracterizar los productos de lixiviación y por último analizar, discutir y dar las conclusiones de los resultados obtenidos en este estudio.



Figura 3.1. Diagrama de flujo general del procedimiento experimental.

3.1. Reactivos y dispositivos.

Todos los reactivos utilizados en los experimentos de lixiviación, fueron grado analítico como se muestran en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Reactivos

Ácido	Presentación	Marca	Pureza
Oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	Sólido	Mallinckrodt, grado reactivo	98 %
Fosfórico (H_3PO_4)	Líquido	J.T. Baker	85 %

En la figura 3.2, se muestra el montaje experimental utilizado para los experimentos de lixiviación.

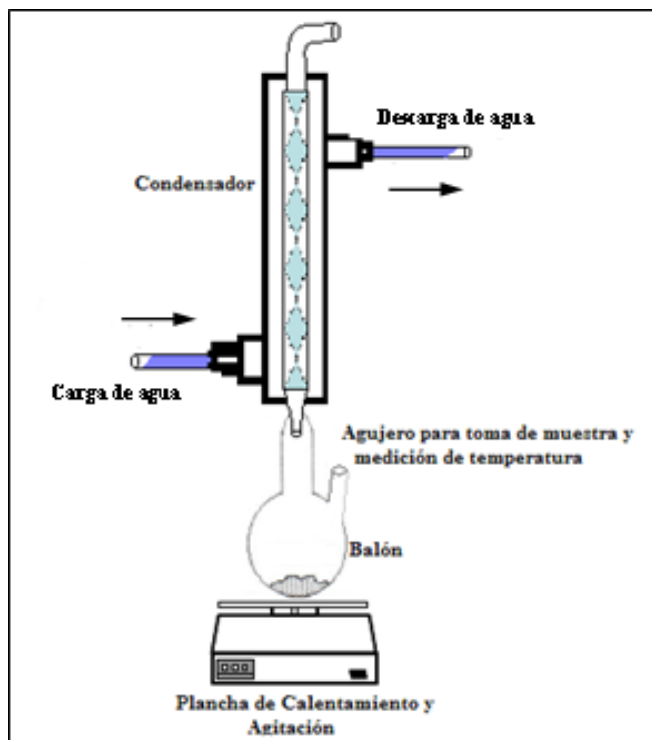


Figura 3.2. Montaje experimental para los ensayos de lixiviación.

Como se puede observar en la figura anterior, el montaje experimental consta de una parrilla de calentamiento, un reactor de fondo redondo con dos bocas, se utilizó un condensador tipo serpentín para los experimentos en el intervalo de temperatura 80 °C - 100 °C, la agitación fue de tipo magnético, todos los experimentos fueron realizados a presión atmosférica.

La Tabla 3.2 muestra los componentes del dispositivo de lixiviación y materiales utilizados en los experimentos.

Tabla 3.2. Dispositivo experimental

Material	Cantidad	Marca
Agitador magnético	1	
Balanza digital	1	Sartorius
Estufa de calentamiento	1	Marca
Mangueras	2	
Reactor Pyrex, 500 MI	1	Pyrex
Matraz de aforación 500 MI	1	
Matraz kitazato 500 ml	1	
Parrilla de calentamiento-agitación	1	Termolyne
pH-metro	1	
Refrigerante 24/40	1	
Tubos de centrifuga	16	
Vaso de precipitado de 500 mL	2	

La tabla 3.3., muestra los dispositivos utilizados para la caracterización del mineral, así como para el análisis del contenido de hierro de las soluciones lixiviadas. Cabe mencionar que en el Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales (AACTyM) de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (UAEH), cuenta con los equipos necesarios para dicha caracterización y se complementó con análisis de color en la Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila.

Tabla 3.3. Equipos utilizados en la caracterización del mineral caolín y análisis del contenido de hierro de las soluciones lixiviadas.

Equipo	Marca	Modelo
Centrifuga	Cole Palmer	345
Difractómetro de rayos x	INEL	Equinox 2000
Espectrofotómetro de absorción atómica	Perkin Elmer Co.	2380
Espectrofotómetro de color	Color Eye	XTS
Microscopio Electrónico de Barrido	Jeol	JSM-6300
Microscopía Metalográfico	Nikon	Epiphot 200
Analizador de tamaño de partícula	Beckman & Coulter	LS-13320

3.2. Materiales y métodos

En todos los experimentos se utilizó mineral caolinítico proveniente del municipio de Agua Blanca de Iturbide, Hgo. (México) con contenido de óxido de hierro de 0.70 % y un índice de blancura de 87.80 %, el cual fue previamente sometido a una etapa de reducción de tamaño y clasificación por medio de mallas Tyler; para lo cual, se recolectaron muestras de tamaño de partícula promedio -38 μm para emplearse en los experimentos de lixiviación. Con el fin de conocer la composición mineralógica, química e índice de blancura de las muestras de caolín; se utilizaron las técnicas de difracción de rayos X (INEL mod. Equinox 2000), espectrofotometría de absorción atómica (Perkin Elmer Co., Mod. 2380), microscopía óptica (Microscopio Metalográfico Nikon mod. Epiphot 200) y espectro reflectancia (Gretagmacbeth, modelo color eye XTS).

3.3. Procedimiento experimental de lixiviación.

Los experimentos de lixiviación de caolín, para extraer al hierro en función del tiempo se realizaron en un reactor de fondo redondo de 500 mL que contenía la

solución lixiviante a la concentración, pH y temperatura deseadas previamente establecidas; al alcanzarse las condiciones se adicionó mineral caolín y se agitó el sistema por medio de una barra magnética. En los experimentos a 100 °C, el reactor fue equipado con un termómetro y un condensador de reflujo. Todos los experimentos se realizaron a presión atmosférica. Se tomaron varias alícuotas a diferentes intervalos de tiempo establecidos durante el proceso de lixiviación (2 h) de 5 mL. Cada alícuota se centrifugó y el líquido clarificado se tomó para determinar el contenido de hierro mediante espectrofotometría de absorción atómica.

Los sólidos de cada experimento fueron filtrados y lavados en 50 mL de agua destilada por cada 10 g de muestra, se utilizó centrifugación para separar el líquido del sólido. El sólido se secó en una estufa a una temperatura de 80 °C, por un tiempo de 2 horas. Finalmente, el sólido libre de humedad se molió y guardó para su posterior estudio de índice de blancura. En todos los experimentos se utilizó una relación másica sólido-líquido 1:10. Se realizaron dos réplicas de dichos experimentos. El pH de estudio se mantuvo constante para todos los experimentos mediante la adición de pequeñas cantidades de soluciones saturadas de NH_4OH y H_2SO_4 .

3.3.1. Procedimiento experimental de lixiviación para el análisis cinético.

Los experimentos de lixiviación de caolín para estudiar la cinética de reacción son parecidos a los descritos anteriormente con excepción de la relación sólido-líquido que fue de 1:100; esto con la finalidad de asegurar con este exceso, la disolución del hierro. El pH se mantuvo constante para todos los experimentos. Las variaciones en el balance de masa debido al muestreo y la adición de reactivo fueron corregidas. En la figura 3.3 se muestra el esquema experimental de los experimentos de lixiviación.

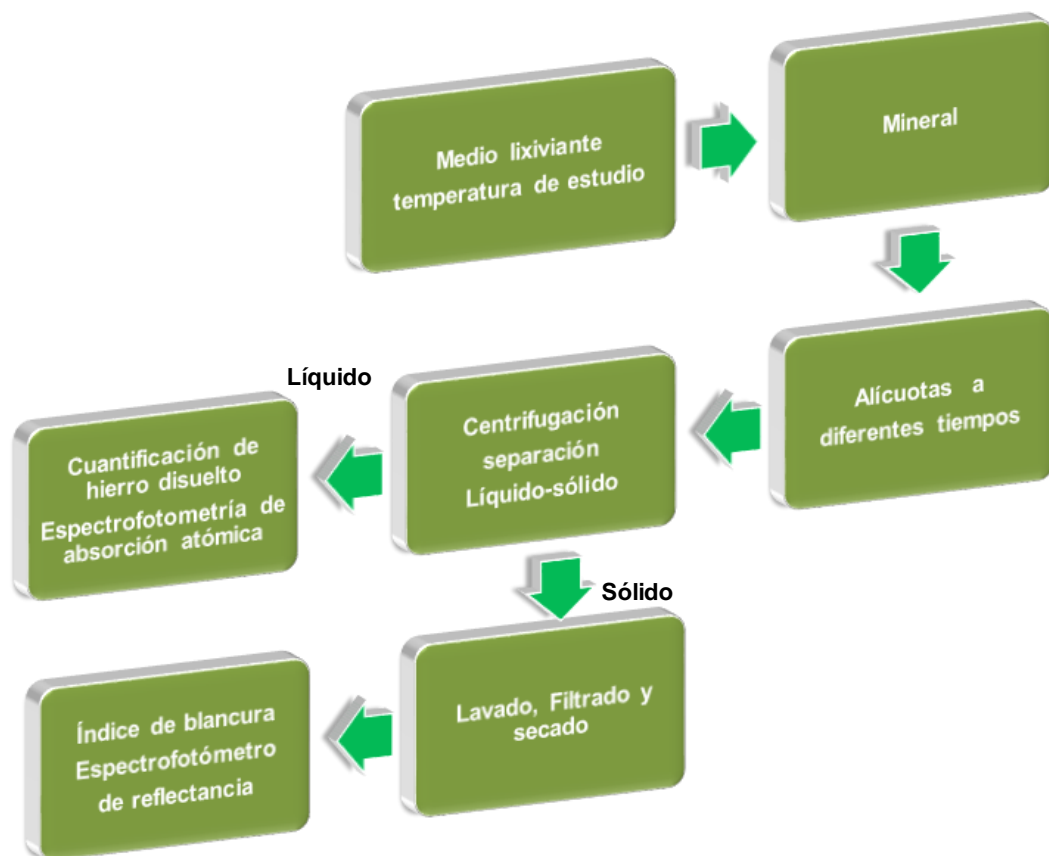


Figura 3.3. Metodología para la lixiviación del caolín.

3.4. Técnicas de estudio para la caracterización.

A continuación se describirá brevemente cada una de las técnicas y utilización de los equipos para la caracterización del mineral.

3.4.1. Microscopía óptica (Microscopio metalográfico)

Este equipo se empleó para observar la morfología y el tamaño de las partículas de la muestra de caolín.

Este tipo de microscopio es de uso común para el control de calidad y producción en los procesos industriales, figura 3.4. Con ellos, es posible realizar mediciones en los componentes mecánicos y electrónicos, permite además efectuar el control de superficie y el análisis óptico de los metales. De acuerdo al propósito de uso, existen

multitud de variedades dependiendo del tipo de objetivos, oculares, aumento máximo permitido, enfoque, etc. Este tipo de microscopio difiere de los biológicos en que el objeto a estudiar se ilumina con luz reflejada, ya que las muestras cristalográficas son opacas a la luz.



Figura 3.4. Microscopio Metalográfico con estilo de platina invertida y con diferentes tipos de objetivos (x5, x10, x20, x50 y x100)

Su funcionamiento está basado en la reflexión de un haz de luz horizontal que proviene de la fuente, dicha reflexión se produce, por medio de un reflector de vidrio plano, hacia abajo, a través del objetivo del microscopio sobre la superficie de la muestra. Parte de esta luz incidente, reflejada desde la superficie de la muestra se amplificará al pasar a través del sistema inferior de lentes, llegará al objetivo y continuará hacia arriba a través reflector de vidrio plano; después, de nuevo se amplificará en el sistema superior de lentes (ocular) [59].

3.4.2. Espectrofotometría por Absorción Atómica

Esta técnica se utilizó para analizar químicamente los elementos presentes en la muestra de caolín. El principio en el cuál se basa la absorción atómica consiste en la absorción de luz a diferentes longitudes de onda por parte de electrones en

estado fundamental. Dicha absorción se realiza de forma selectiva, ya que cada elemento absorbe longitudes de onda distintas. Para ello se utiliza una lámpara de cátodo hueco, la cual emite la luz que absorben los átomos, y que está constituida por un cilindro de vidrio cerrado relleno de un gas inerte que puede ser Argón, o Helio. En su interior, se encuentra un cátodo fabricado del elemento que se va a analizar y un ánodo de tungsteno, y se dispone de una salida de luz a base de vidrio de cuarzo [59].

La técnica más comúnmente utilizada para la atomización de la muestra se realiza por medio de una llama, la cual nebuliza la muestra y la disemina en forma de aerosol dentro de una llama de aire-acetileno u óxido nitroso-acetileno. A continuación en la figura 3.5, se presenta un esquema del proceso:

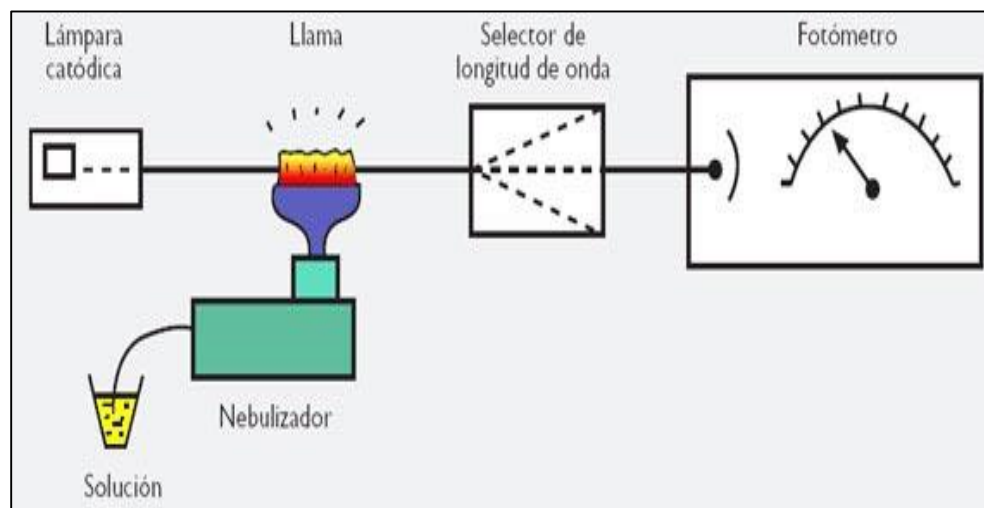


Figura 3.5. Representación esquemática del proceso de absorción atómica.

3.4.3. Difracción de Rayos X.

Esta técnica se utilizó para conocer la naturaleza de las fases cristalinas presentes en el mineral.

Consiste en la dispersión de la radiación producida por una disposición regular de los centros de dispersión, y cuyo espaciado es aproximadamente igual a la

longitud de onda de la radiación. La dirección exacta de la dispersión será, por lo tanto, una función del espaciado de las estructura en la red.

En el caso de los rayos X, la dispersión se realiza por la interacción de un fotón, propio de la radiación electromagnética, con un orbital electrónico de un átomo. Tomando en cuenta que los materiales cristalinos actúan como una red tridimensional de difracción, para que pueda tener lugar este fenómeno, los haces de rayos X dispersados por planos adyacentes del cristal deben encontrarse en fase entre sí. De lo contrario existiría una interferencia destructiva de las ondas que impediría la observación de los patrones de difracción [60].

Cuando la geometría es precisa para la interferencia constructiva de las ondas, generalmente es posible la utilización de la Ley de Bragg, la cual se puede interpretar de forma sencilla de la siguiente forma, si en la interacción radiación-cristal, produce una situación de máximo de difracción, es como si la radiación incidente se estuviera reflejando en la secuencia de planos cristalinos de índices hkl y espaciado d_{hkl} .

La figura 3.6, representa el fenómeno de difracción por interferencia constructiva en secuencias de plano de mismo espaciado pero constituidos por átomos distintos.

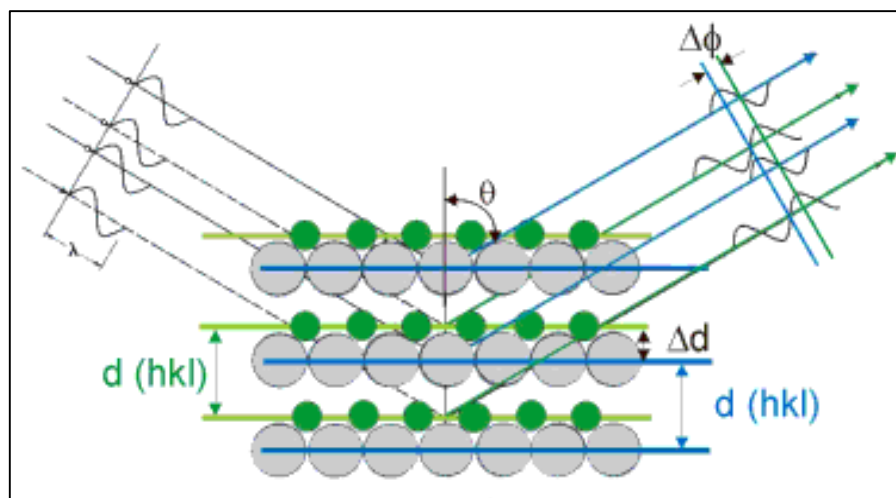


Figura 3.6. Geometría tridimensional del modelo de Bragg en secuencias de planos de igual espaciado y átomos distintos.

En este caso, La separación geométrica genera diferencias de fase dentro de un mismo haz difractado y provocan interferencias que dan lugar a variaciones de intensidad, lo que permite obtener información de la estructura de los átomos que forman el cristal [60]. Por lo tanto, cuando se produce interferencia de ondas constructivas, existirán diferencias en los caminos recorridos por los haces de rayos X adyacentes, como función de un número entero de longitudes de onda. Esto da lugar a la Ley de Bragg, cuya ecuación se aprecia a continuación:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\Theta \quad (18)$$

Donde d , es el espaciado de planos atómicos adyacentes, λ el ángulo de dispersión o de Bragg, y 2Θ el ángulo de difracción, el cual, es el medido experimentalmente [60].

Sin embargo, no todos los materiales gozan de la cristalinidad precisa, por lo que las ecuaciones presentadas no se cumplen a cabalidad sino que deben ser utilizadas otras ecuaciones de mayor adaptación a cada estado. A continuación, se presentan la figura 3.7, la cual muestra los patrones de difracción de distintos tipos de materiales y estados:

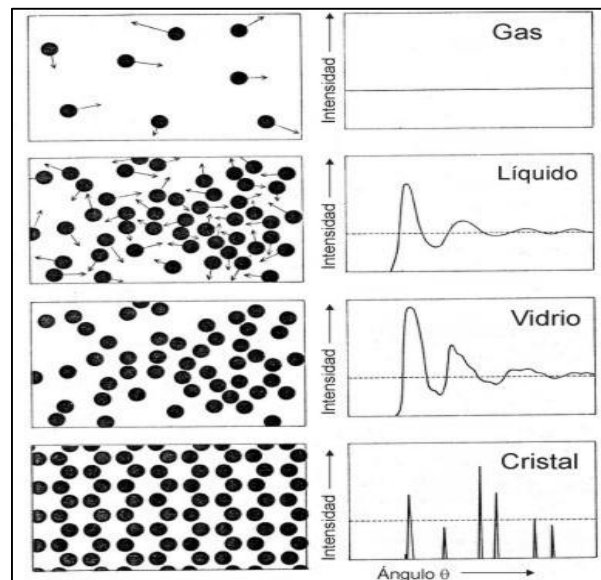


Figura 3.7. Difractogramas correspondientes a distintos materiales y en diferentes arreglos atómicos.

3.4.4. Microscopía Electrónica de Barrido

Esta técnica se utilizó para observar la morfología e información de tipo química semi-cuantitativa de la muestra de caolín.

La microscopía electrónica de barrido consiste en hacer “barrer” una determinada muestra (conductora) con un haz de electrones, a fin de obtener imágenes de alta resolución de la topografía del objeto problema. Para ello, se utiliza una fuente de electrones constituida por un filamento de tungsteno, el cual se torna incandescente debido al paso de corriente y posteriormente, debido a una diferencia de potencial es capaz de generar electrones debido al fenómeno termiónico. Dicho flujo de electrones es focalizado por los llamados “lentes”, o electroimanes que disminuyen el radio de acción del haz, luego el mismo pasa por unas bobinas de barrido que generan el movimiento necesario para recorrer toda la superficie de la muestra. Cabe destacar que todo el proceso se realiza al vacío. Una vez que los electrones impactan la muestra, son recibidos por diversos detectores que generan imágenes, o manejan información de carácter estructural [61].

En este último aspecto, se deben mencionar las diferentes maneras de observación por medio del MEB. Una de ellas consiste en la utilización de electrones secundarios, los cuales poseen una carga de incidencia inferior a los 50eV, y son recibidos por un sistema generador de imágenes que revela la morfología superficial de la muestra, en la medida que la misma es barrida por el haz. Por su parte, los electrones retrodispersados poseen una energía superior a los 50 eV, y si bien, son recibidos igualmente por un receptor de imágenes, su interacción con la muestra resulta distinta, ya que aquellos elementos de menor número atómico producirán imágenes más oscuras, mientras que los elementos de mayor número atómico generarán imágenes más brillantes. Resulta evidente de este fenómeno, la importancia de este tipo de electrones en la identificación de distintas fases en una misma muestra [61].

Otra de las ventajas del MEB, consiste en su capacidad de obtener información de tipo química semi-cuantitativa por medio de la utilización de la fluorescencia de

rayos X. Esto se debe a la capacidad del microscopio de generar rayos X de longitudes de onda características que puede aportar información de la naturaleza elemental en un determinado punto de la muestra. Este tipo de análisis se denomina EDS por sus siglas en inglés: “Energy Dispersive Spectrometer”.

La preparación superficial de las muestras para su observación por MEB resulta bastante sencilla, pueden analizarse materiales en polvo o granulados, y también embutidos para la observación de secciones transversales. Sólo se requiere que la misma sea conductora de la corriente eléctrica. Este último requisito se cumple en los metales pero no así en otro tipo de materiales, por lo que para hacer a la muestra conductora se recubre de una capa de algún material conductor tal como el carbón o el oro a través de una técnica de deposición denominada “sputtering”.

3.4.5. Espectrofotometría de reflectancia.

Esta técnica se utilizó para observar el desarrollo de la blancura con respecto a la disminución de impurezas del mineral (%Fe) a través de las diferentes etapas a que es sometido para su purificación.

El color se mide con espectrofotómetros de reflectancia. Estos equipos miden la cantidad de luz reflejada por una superficie como una función de la longitud de onda y producen un espectro de reflectancia. El espectro de reflectancia de una muestra se puede usar, junto con la función del observador estándar CIE y la distribución relativa de energía espectral de un iluminante para calcular los valores tri-estímulos CIE XYZ para esa muestra bajo ese iluminante.

El CIE $L^*a^*b^*$ (CIELAB) es el modelo cromático usado normalmente para describir todos los colores que puede percibir el ojo humano. Fue desarrollado específicamente con este propósito por la Commission Internationale d'Eclairage (Comisión Internacional de la Iluminación), razón por la cual se abrevia CIE.

Los tres parámetros en el modelo representan la luminosidad de color (L^* , $L^*=0$ rendimientos negro y $L^*=100$ indica blanca), su posición entre rojo y verde (a^* , valores negativos indican verde mientras valores positivos indican rojo) y su posición entre amarillo y azul (b^* , valores negativos indican azul y valores positivos indican amarillo). El modelo de color Lab es tridimensional y sólo puede ser representado adecuadamente en un espacio tridimensional.

El funcionamiento de un espectrofotómetro se muestra en la figura 3.8, consiste básicamente en iluminar la muestra con luz blanca y calcular la cantidad de luz que es reflejada a cada intervalo de longitud de onda. En general se miden 31 intervalos centrados en 400nm, 410nm, 420nm, 700nm. Esto se consigue haciendo pasar la luz a través de un dispositivo monocromático que fracciona la luz en distintos intervalos de longitudes de onda. El instrumento se calibra con un patrón muestra o loseta blanca cuya reflectancia en cada segmento de longitudes de onda se conoce en comparación con una superficie de reflexión difusa perfecta.

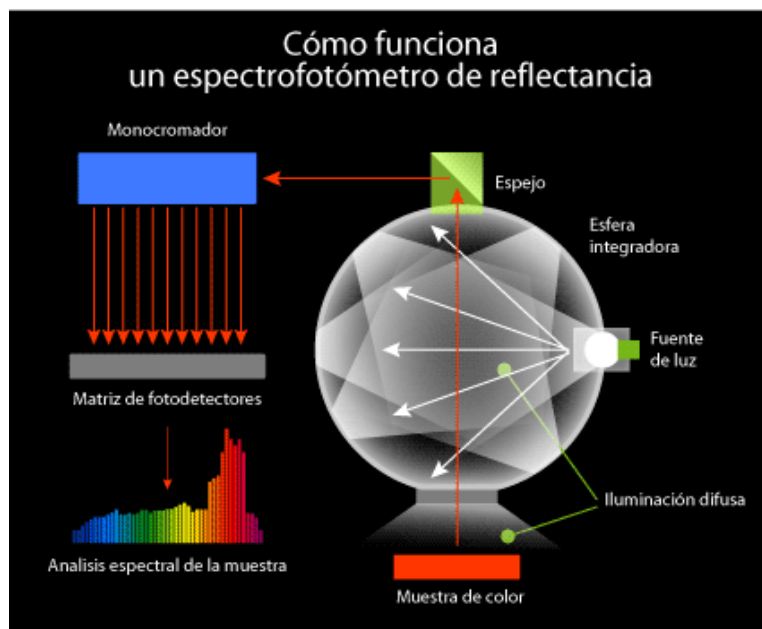


Figura 3.8. Esquema del espectrofotómetro de reflectancia.

La reflectancia de una muestra se expresa como una fracción entre 0 y 1, o como un porcentaje entre 0 y 100. Es importante darse cuenta de que los valores de reflectancia obtenidos son valores relativos y, para muestras no fluorescentes, son

independientes de la calidad y cantidad de la luz usada para iluminar la muestra. Así, aunque los factores de reflectancia se midan usando una fuente de luz concreta, es perfectamente correcto calcular los valores colorimétricos para cualquier iluminante conocido [62].

3.4.6. Analizador de tamaño de partícula (ATP).

Esta técnica se utilizó para determinar el tamaño y distribución de partícula, se busca una homogeneidad durante esta etapa ya que al revisar la bibliografía diversos autores [47,48], hacen referencia a la importancia de este aspecto.

En este equipo (figura 3.9) se determina el tamaño promedio y la distribución de partículas suspendidas en un medio líquido (agua destilada con o sin dispersante) de acuerdo al principio de dispersión de la luz, llamado patrón de dispersión que está formado por la intensidad de la luz en función del ángulo de dispersión, esto se traduce en una serie de patrones individuales para cada partícula, las cuales se superponen, generando un patrón único y exacto que representa las mediciones de todas las partículas.

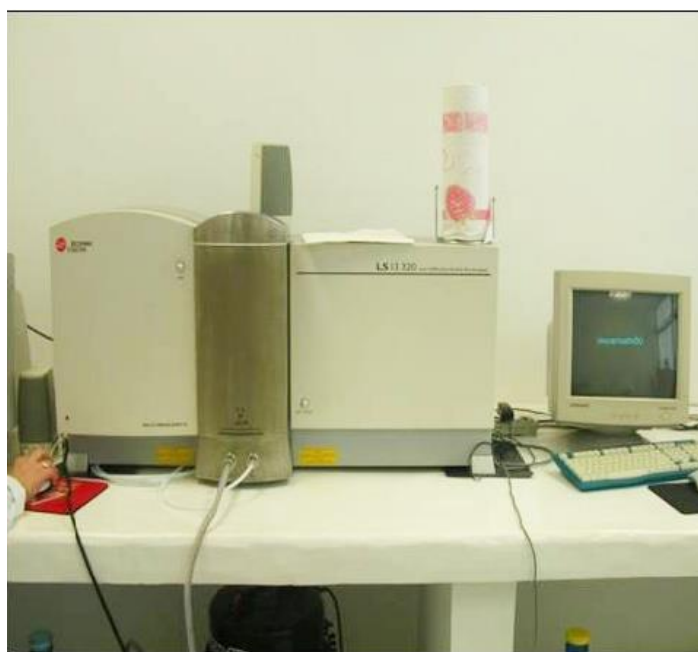


Figura 3.9. Analizador de tamaño de partícula marca Beckman & Coulter, modelo LS-13320.

C A P I T U L O 4

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

CAPÍTULO 4. ANALÍISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En el presente capítulo se describen los resultados obtenidos y la discusión de los mismos.

4.1. Caracterización del mineral

En los siguientes apartados se presentan los resultados obtenidos de la caracterización inicial y final, realizada al mineral caolín por medio de las diferentes técnicas aplicadas, para conocer las propiedades físicas y químicas del mineral.

4.1.1. Análisis granulométrico

Al mineral inicial colectado de mina se le aplicaron las técnicas de preparación mecánica de minerales, que consistieron en las siguientes etapas:

- a) Trituración
- b) Molienda
- c) Clasificación de tamaño

A una muestra de mineral (1000 g) se le realizó clasificación por tamaño en húmedo mediante un arreglo de tamices Tyler estándar de laboratorio, con aberturas que van desde 850 μm (# 20), 600 μm , (# 30), 300 μm (#50), 150 μm (#100), 75 μm (#200), 45 μm (# 325) hasta 38 μm (# 400), el mineral obtenido para los experimentos de lixiviación tiene un tamaño menor a 38 μm .

El mineral fue secado en una a estufa a temperatura de 80 °C; cabe mencionar que el mineral mayor a 38 μm no fue utilizado en el estudio. El mineral seco fue guardado en recipientes con tapa a fin de que no adsorbiera humedad nuevamente del medio ambiente. En la tabla 4.1 y figura 4.1, se muestran los resultados obtenidos en este análisis.

Tabla 4.1. Clasificación de tamaños del mineral caolín por medio de la serie de mallas Tyler.

Análisis de cribas						
# malla	# malla	abertura nominal (μ m)	Fracción		% acumulativo	
			g	% en peso	Sobre la malla	Bajo la malla
20	+ 20	850	158.75	15.88	15.88	84.13
30	-20 a + 30	600	31.10	3.11	18.99	81.02
50	-30 a + 50	300	117.10	11.71	30.70	69.31
100	-50 a +100	150	126.85	12.69	43.48	56.62
200	-100 a + 200	75	109.55	10.96	54.34	45.67
325	-200 a + 325	45	81.15	8.12	62.45	37.55
400	-325 a + 400	38	8.15	0.82	63.27	36.74
-400	-400		367.35	36.74	100.00	0.00
			1000.00	100.00		

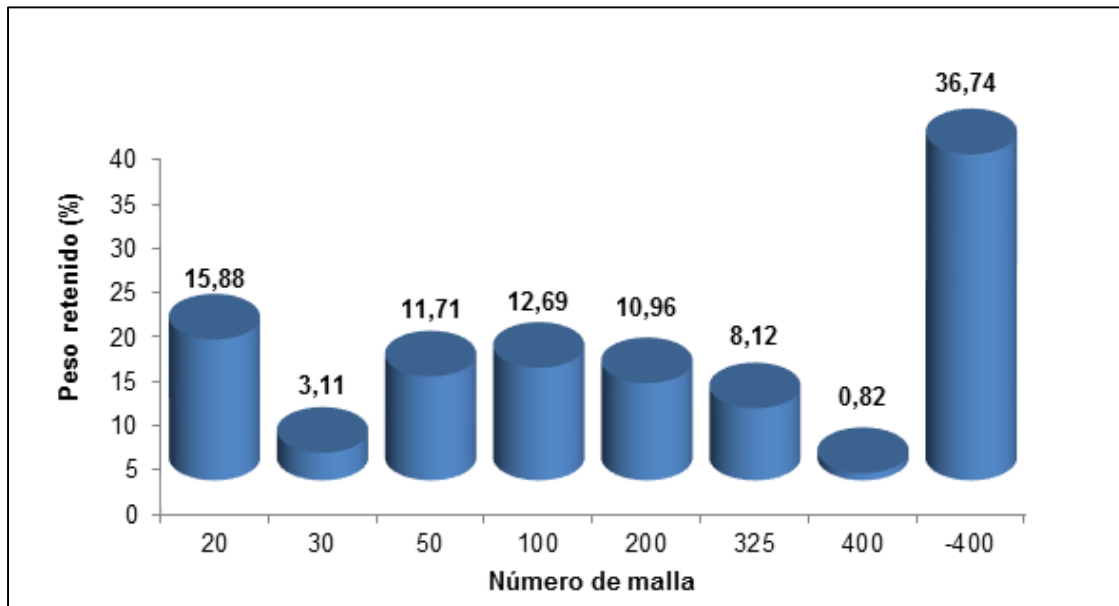


Figura 4.1. Distribución de tamaños del mineral caolín natural.

Como se puede observar en la figura anterior, el mineral presentó diversos tamaños de partícula, siendo el mayor porcentaje (36.74%) las partículas de tamaño menor a 38 μ m, mientras que el porcentaje restante está dividido en un rango de 0.8-16 % para las diferentes aberturas de malla, siendo la menor cantidad (0.82%) para el mineral retenido en la malla 400 (+38 μ m).

4.1.2. Análisis químico

El análisis químico realizado al mineral utilizado como materia prima en los experimentos de lixiviación (# -400), así como a los productos de lixiviación de los dos medios ácidos utilizados es presentado en forma de óxidos en la Tabla 4.2. Se observa que el mayor porcentaje pertenece a la sílice (SiO_2) 54%, seguido de alúmina (Al_2O_3) 43%, el hierro que se considera como impureza está reportado como hematita (Fe_2O_3) 0.70%, además de otros óxidos no ferrosos que son característicos del mineral.

Los resultados presentan, una gran similitud en los valores de las tres muestras analizadas, sin embargo, en lo que respecta al hierro, existe una marcada diferencia, se observa una disminución en el contenido de los productos lixiviados, siendo 0.147% y 0.149%, para el ácido oxálico y ácido fosfórico, respectivamente.

Tabla 4.2. Análisis químico de la muestra de caolín

	Caolín # -400	Lix. A. Oxálico	Lix. A. Fosfórico
Componentes	% peso	% peso	% peso
SiO_2	54.30	54.50	54.24
Al_2O_3	43.10	43.00	43.61
F_2O_3	0.700	0.147	0.149
CaO	0.0380	0.0384	0.0387
MgO	0.0063	0.0059	0.0060
Na_2O	0.2650	0.2669	0.2680
K_2O	0.3380	0.3386	0.3366
TiO	0.428	0.427	0.426
LIO*	0.90	0.90	0.90
LIO*	Pérdidas por ignición		

4.1.3. Análisis de color

El color del mineral utilizado como materia prima en los experimentos de lixiviación fue medido en el sistema internacional CIE $L^*a^*b^*$. En primera instancia, el color observado en la muestra está asociado con el contenido en hierro (0.70%

Fe₂O₃) de acuerdo al análisis químico del mineral realizado por espectrofotometría de absorción atómica (Tabla 4.2).

En la Tabla 4.3 y figura 4.2., se muestran los resultados obtenidos de índice de blancura con respecto al porcentaje de hierro extraído obtenidos a una concentración de ácido oxálico de 0.50 M y ácido fosfórico 1.0 M, a la temperatura de 100 °C. Se puede observar que el índice de blancura aumenta en la misma forma en que aumenta la disolución de hierro del mineral; obteniéndose un máximo índice de blancura del 93.55 % y 93%, en un tiempo de 2 h, lo que confirma que a un menor porcentaje de óxidos de hierro, el índice de blancura aumenta.

Tabla 4.3 Análisis de blancura de las muestras de caolín

tiempo (min)	Disolución Fe (%)		Índice de blancura (%)	
	A. Oxálico	A. Fosfórico	A. Oxálico	A. Fosfórico
0	0	0	87.70	87.70
5	55.87	52.54	90.32	90.00
15	75.00	74.49	91.72	91.00
30	92.52	81.43	91.97	92.00
45	93.35	86.38	92.00	92.20
60	94.00	92.06	92.40	92.50
90	96.00	96.45	93.11	92.80
120	96.71	98.65	93.55	93.00

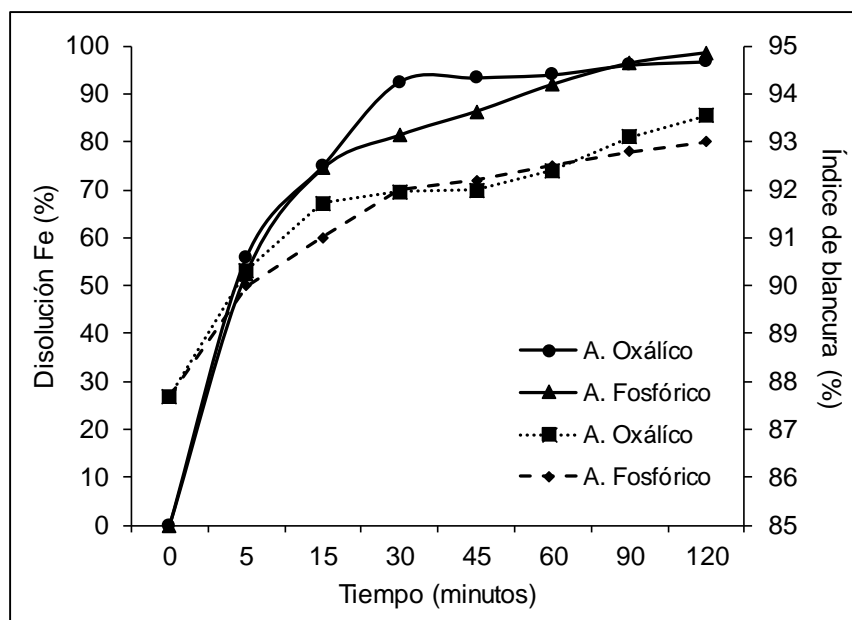


Figura 4.2. Índice de blancura en función de la disolución de Fe.

oxálico, y coinciden en que la disolución de la hematita es mucho más lenta que para la magnetita y otros óxidos de hierro hidratados tales como goetita (α -FeOOH) y lepidocrocita (γ -FeOOH), y sugieren el uso de diferentes reactivos químicos y condiciones experimentales para explicar el mecanismo de disolución de hematita y magnetita. En la misma figura, pero en el inciso (b) y (c), se muestran los difractogramas correspondientes al mineral lixiviado con ácido oxálico y ácido fosfórico, respectivamente. Las líneas en color amarillo muestran la disminución en intensidad de los picos correspondientes a las impurezas de hierro, magnetita (Fe_3O_4) y hematita (Fe_2O_3); con lo que se puede concluir que efectivamente hubo una disminución en el contenido después de lixiviar el mineral caolín.

4.1.5. Microscopía Óptica

Los resultados obtenidos de la microscopía óptica (figura 4.4), muestran un tamaño de partícula heterogéneo, de acuerdo a lo observado los pequeños puntos rojos absorbidos en la superficie del mineral en forma de partículas puntuales y liberadas, que pueden ser compuestos de hierro en forma de óxido e hidróxido.

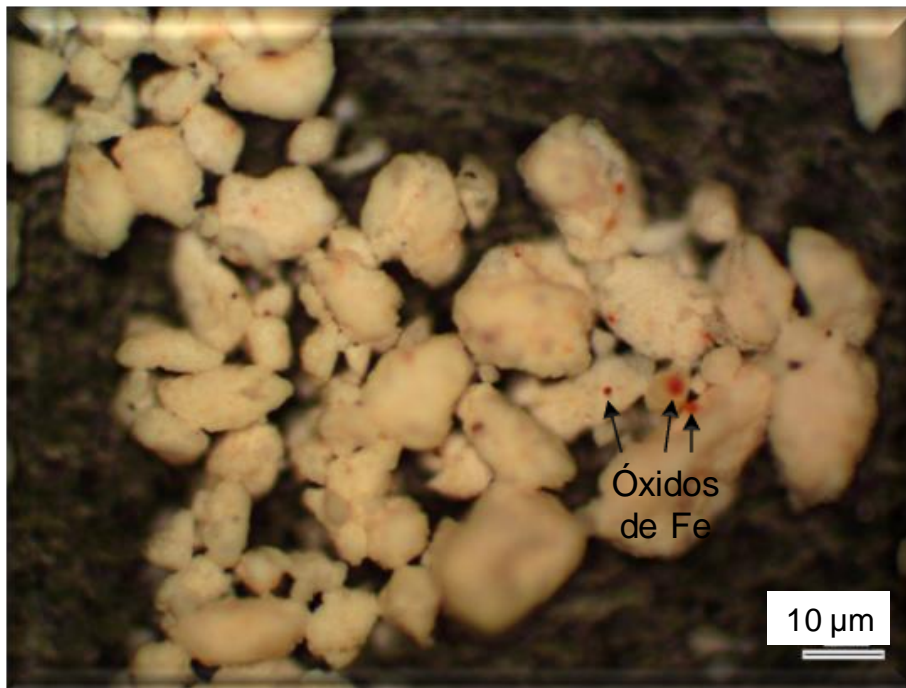


Figura 4.4. Micrografía (100x) mostrando óxidos de Fe en el mineral caolín.

La figura 4.5 muestra la micrografía tomada a 200x al mineral caolín y se observa un cristal de cuarzo aparentemente de aproximadamente 10 μm , este tipo de contenido vítreo fue detectado diseminado en el mineral analizado, así mismo, en la parte inferior izquierda se ve una pequeña partícula de posible óxido de hierro.

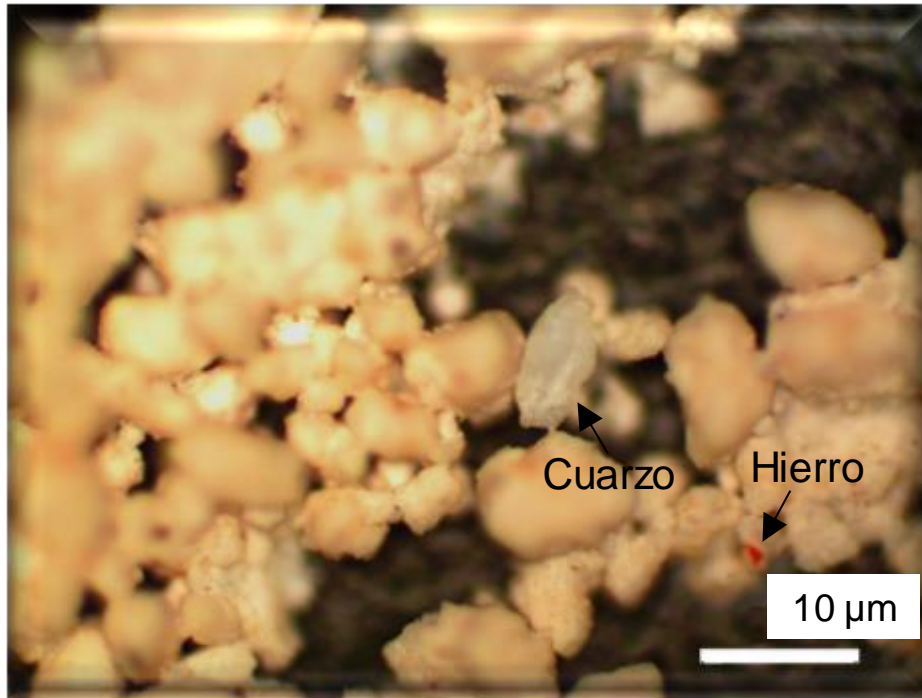


Figura 4.5. Micrografía (200x) mostrando partícula de cuarzo en el mineral caolín.

Tomando en cuenta los resultados anteriores, es posible concluir que el mineral analizado posee un alto contenido vítreo (posiblemente sílice). El color rojizo observado en el caolín es debido principalmente a la presencia de puntos rojos adsorbidos en la superficie del mineral en forma de partículas puntuales y liberadas. Según el análisis químico por espectrofotometría de absorción atómica el contenido de hierro disminuyó de 0.70% a 0.147% y bajo la consideración de que sólo el hierro libre y en forma de óxido e hidróxido puede ser removido en el proceso de lixiviación, es posible concluir que el 80% del hierro presente en el mineral se encuentra en forma de estos compuestos y no formando parte de las fases cristalinas del mineral.

4.1.6. Microscopía electrónica de barrido (MEB) y Espectroscopía de energía dispersiva (EDS).

La morfología del mineral fue analizada mediante la técnica de MEB. La principal característica observada fue la presencia de partículas de geometría hexagonal con dimensiones de 1 a 5 μm , como se muestra en la figura 4.6.

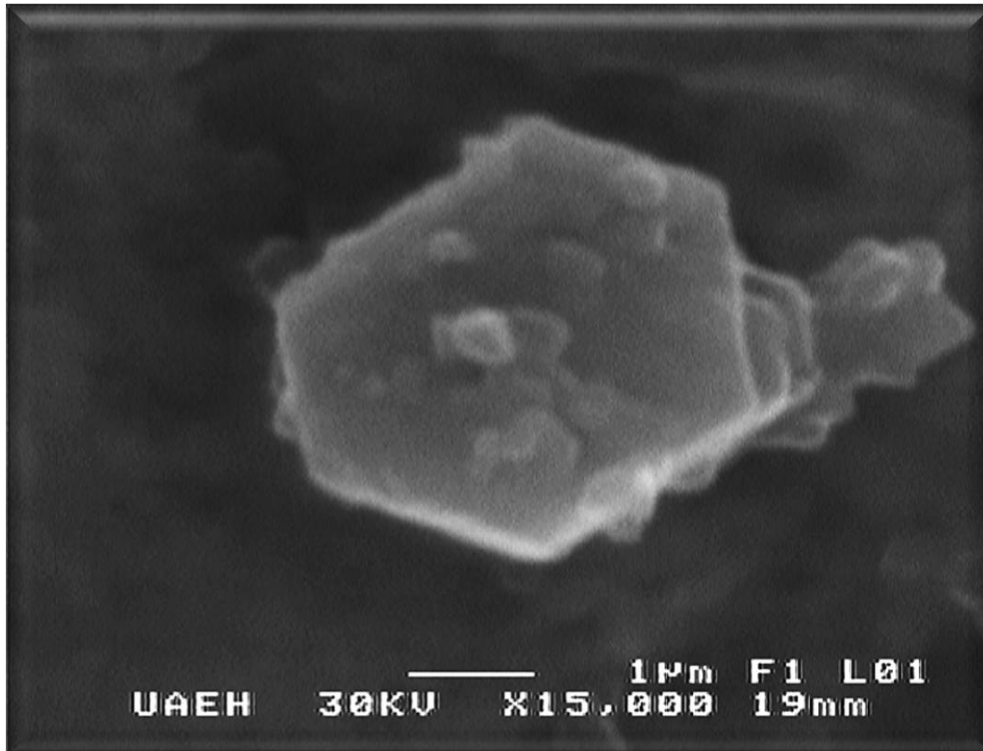


Figura 4.6. Imagen del microscopio electrónico de barrido mostrando la morfología del mineral caolín natural.

Estas partículas tienden a apilarse en forma de “hojas”, como se puede observar en las figuras 4.7. De acuerdo a lo reportado en la literatura [7], esta geometría corresponde con la presencia de cristales de caolinita.

El análisis por EDS (figura 4.8) determinó que los principales constituyentes del mineral son O, Si y Al, el Fe como impureza; con la presencia de S en niveles de traza. Confirmando con esto los análisis; químico y mineralógico.

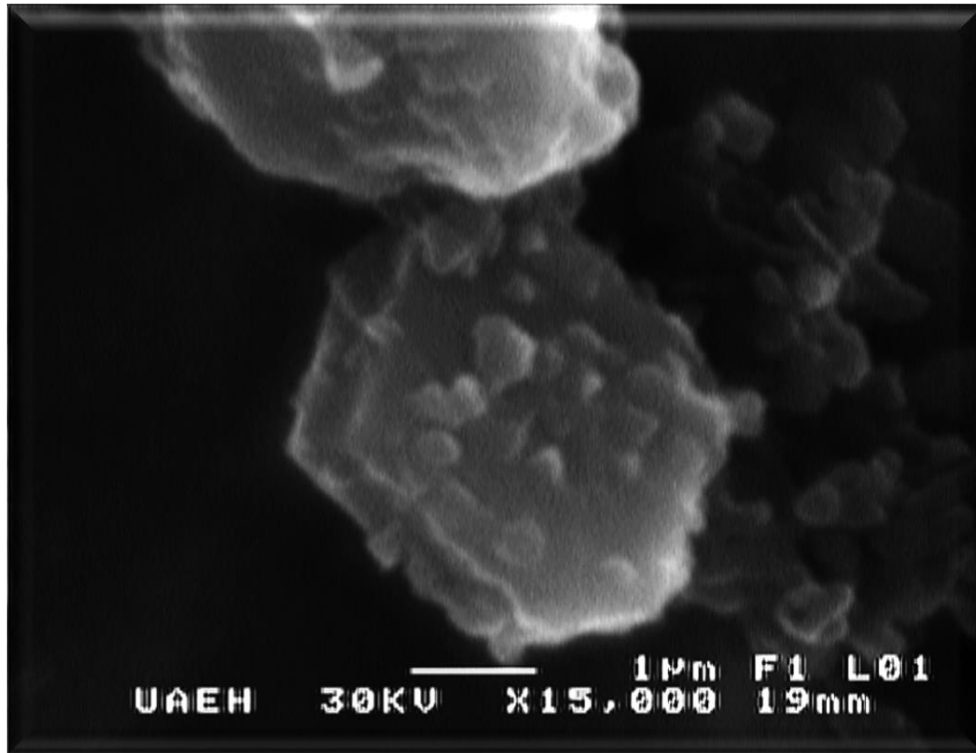


Figura 4.7. Imagen del microscopio electrónico de barrido mostrando la morfología y acomodo de placas de caolinita.

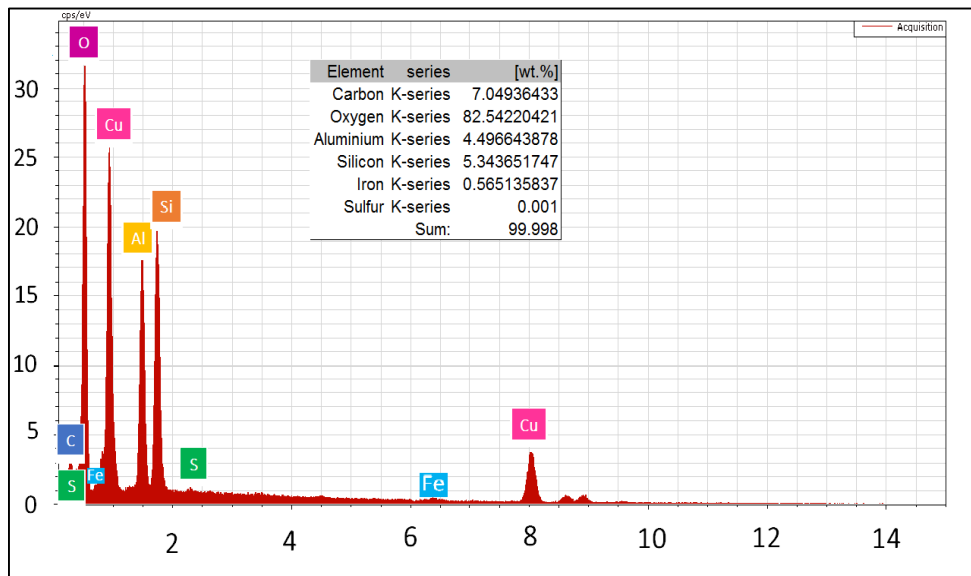


Figura 4.8 Imagen del análisis por espectroscopía de energía dispersiva (EDS) del mineral caolín natural.

4.1.7. Análisis de tamaño de partícula.

El análisis de tamaño de partícula por difracción de rayo láser realizado al mineral caolín utilizado como alimentación en los experimentos de lixiviación mostrado en la figura 4.9, muestra dos poblaciones principalmente, la menor con un promedio entre 1.5 y 6 μm , y la que representa el mayor porcentaje del volumen con un tamaño promedio de 31.5 μm .

Estos resultados son atribuidos al hecho que el mineral por su propiedad higroscópica y por su forma laminar tiende a formar cúmulos dando como resultado diferentes tamaños de partícula; la segunda población (minoritaria) corresponde a partículas que no lograron formar dichos cúmulos y se encuentran dispersas en la solución, esto fue observado por microscopía electrónica de barrido.

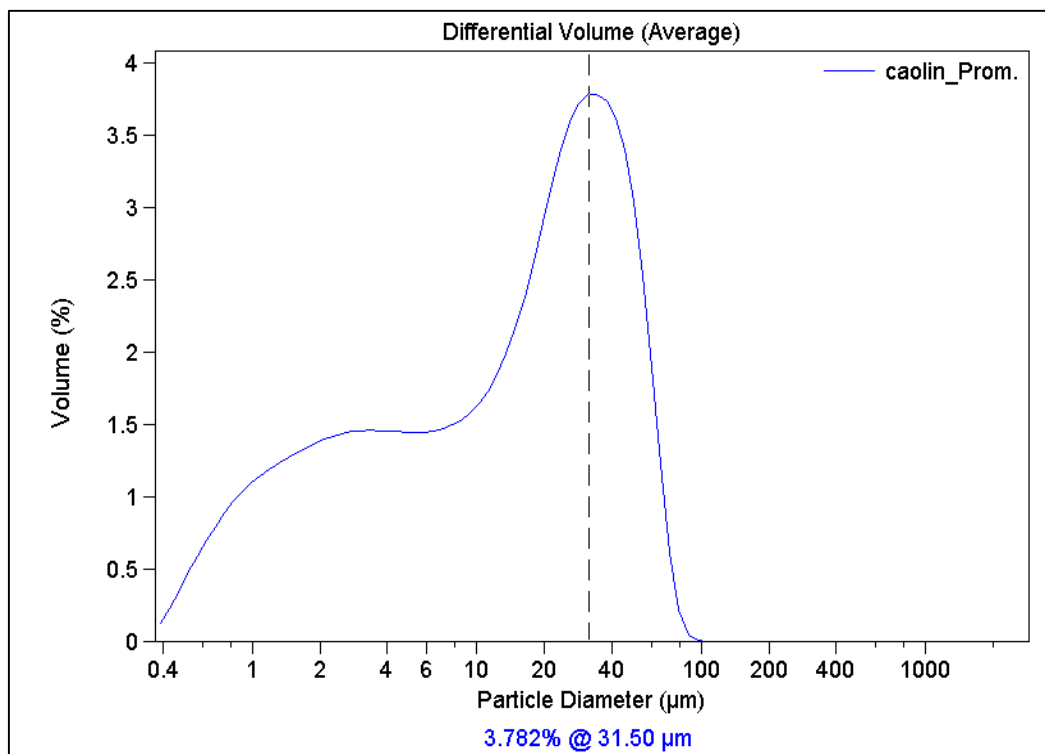


Figura 4.9. Distribución de tamaño de partícula del mineral caolín natural.

4.2. Lixiviación con soluciones de ácido oxálico.

En el presente apartado se muestran los resultados obtenidos por lixiviación y cinética del mineral caolín con soluciones de ácido oxálico.

4.2.1. Extracción de hierro de una arcilla caolinítica por lixiviación para la obtención de caolín con alto índice de blancura.

Una muestra de mineral caolinítico fue lixiviado con ácido oxálico, se realizó el estudio de las variables principales del proceso de lixiviación: tiempo (0 a 120 min), temperatura (25 °C - 100 °C) y la concentración de ácido (0.01 a 0.50 M).

4.2.1.1. Efecto de la concentración de ácido oxálico.

En la figura 4.10, se presentan la disolución de hierro (%) en función del tiempo (minutos) a 100 °C, utilizando diversas concentraciones de ácido oxálico (0.01, 0.10 y 0.50 M), se observa que la disolución del hierro se incrementa conforme aumenta la concentración de ácido oxálico, en el rango de 0 a 120 minutos. Obteniéndose un porcentaje de disolución del 98 % en un tiempo de 2 h.

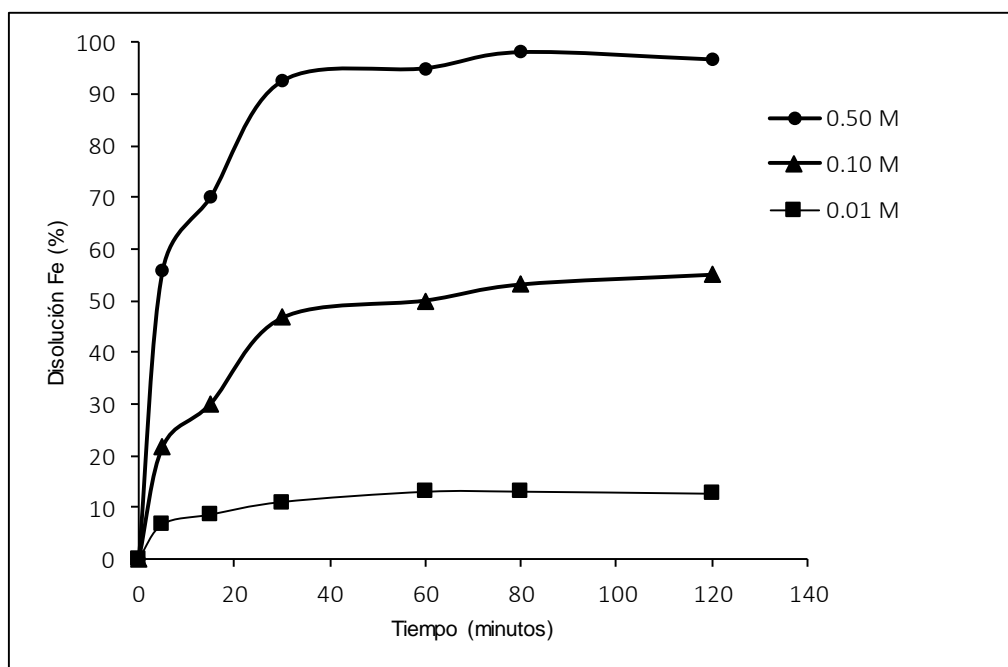


Figura 4.10. Extracción de hierro del mineral caolín a 100 °C en función del tiempo a diferentes concentraciones de ácido oxálico.

Este comportamiento se atribuye al hecho que al aumentar la concentración de ácido aumenta la concentración de oxalato y de iones de hidrógeno. Es decir, con el aumento en la cantidad de oxalato se propicia la formación de bioxalato (ver ecuación 35), que es la especie responsable de la extracción de hierro y el aumento en los iones hidrógeno lo cual tiene una influencia directa en el pH. Eso coincide con lo reportado por Ambikadevi y Lalithambika (2000) [23], que reportaron que el ácido oxálico es el mejor ácido para la disolución de hierro (el cual a diferencia de este trabajo se encontraba en forma de goetita y hematita) de un mineral caolínico y que al incrementar la concentración de ácido (0.05-0.15) aumenta la eficiencia de disolución de hierro (máximo 80 % de disolución de hierro a 100 °C, 90 minutos, blancura de 80%) [23].

4.2.1.2. Efecto de la temperatura de reacción

En la figura 4.11, se presenta el porcentaje de la disolución de hierro en función del tiempo, a una concentración de ácido oxálico 0.5 M, a diversas temperaturas (25 °C - 100 °C).

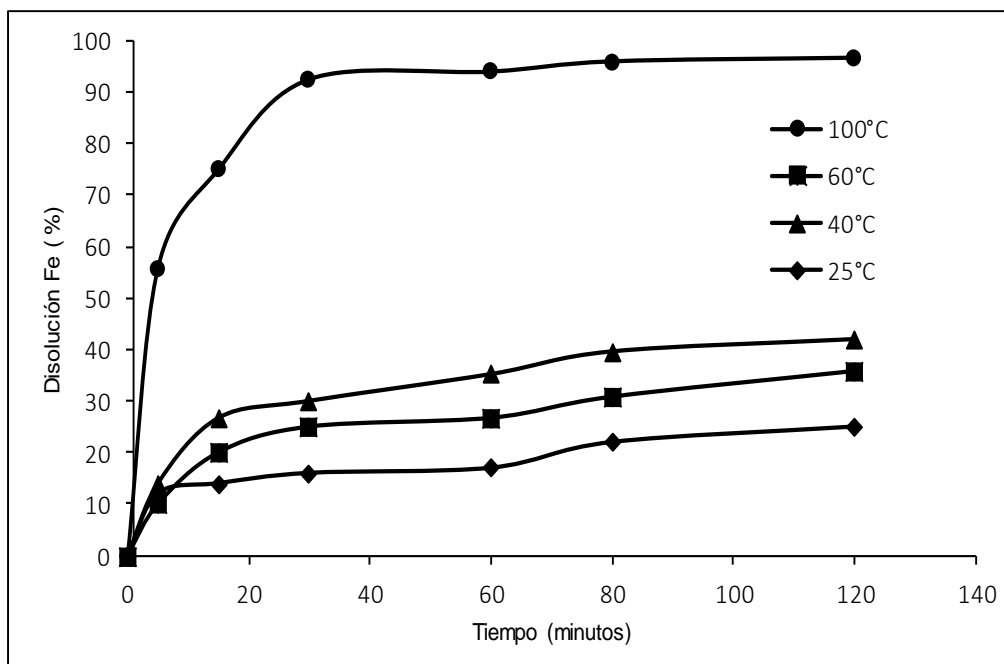


Figura 4.11. Extracción de hierro del mineral caolín con ácido oxálico 0.50 M en función del tiempo a diferentes temperaturas.

Se observa que la extracción de hierro se incrementa conforme aumenta la temperatura, en el rango de 0 a 120 minutos. Es decir, el proceso de disolución de hierro con ácido oxálico tiene que ser activado térmicamente para ser eficiente. Lo cual, por otro lado, es un indicador que el sistema presenta un control químico. Resultados parecidos en cuanto al comportamiento han sido reportados por diversos autores como Mandal y Banerjee [63] y Lee y col [26].

4.2.1.3. Índice de blancura

En la Tabla 4.4, se presentan los resultados obtenidos de índice de blancura con respecto a la disolución de hierro y del tiempo.

Tabla 4.4. Índice de blancura Vs. porcentaje de disolución de hierro.

tiempo (min)	Índice de blancura (%)	disolución Fe (%)
0	87.70	0.00
5	90.00	55.87
15	91.00	75.00
30	92.00	92.52
45	92.20	93.35
60	92.50	94.00
90	92.80	96.00
120	93.00	96.71

En la figura 4.12 se muestran los resultados de la tabla anterior obtenidos bajo las siguientes condiciones experimentales: concentración de ácido oxálico 0.50 M, 100 °C, pH 1.5, en un tiempo de 120 minutos.

Se puede observar que el índice de blancura aumenta en la misma forma en que aumenta la disolución de hierro del mineral; obteniéndose un máximo índice de blancura del 93.55%. Lo que confirma lo reportado por otros investigadores [13,23,27-29,33,39,42]: a un menor porcentaje de óxidos de hierro, el índice de blancura aumenta.

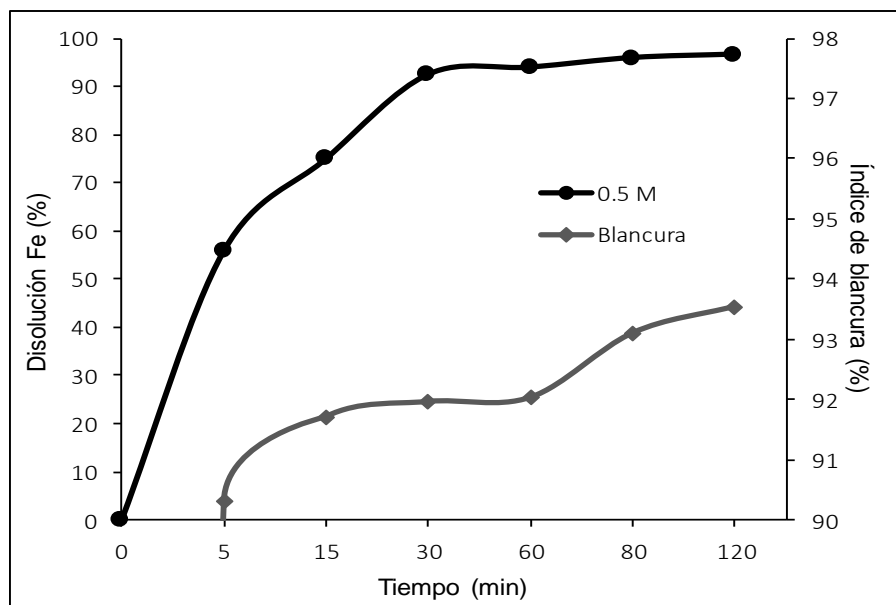


Figura 4.12. Extracción de hierro, así como el índice de blancura obtenido a una concentración de ácido oxálico 0.50 M, temperatura 100 °C.

4.2.1.4. Conclusiones parciales

1.- Fue posible blanquear arcillas caoliníferas provenientes del municipio de Agua Blanca de Iturbide, Hgo. México, obteniendo porcentajes de extracción de hierro de 98% y un índice de blancura de 93.55 %, bajo las siguientes condiciones experimentales: concentración 0.50 M y a 100 °C, en un tiempo de 2 h.

2.- Se observó que la concentración del ácido oxálico y la temperatura influyen notoriamente en los porcentajes de disolución y en el índice de blancura del mineral estudiado.

4.2.2. Tratamiento estadístico del blanqueamiento de caolín por remoción de hierro.

En el presente apartado se realizó un tratamiento estadístico de la disolución de hierro de un mineral caolinítico utilizando soluciones de ácido oxálico como agente lixivante. La base de este proceso es la solubilización de hierro férrico y su reducción a hierro ferroso para mejorar su remoción. Los experimentos de lixiviación

a presión atmosférica se realizaron bajo un diseño estadístico factorial 2⁴. La variable respuesta fue el porcentaje de hierro disuelto.

4.2.2.1. Diseño factorial

Los experimentos de lixiviación fueron realizados de acuerdo a un diseño estadístico factorial (ANOVA) del tipo 2⁴, con dos réplicas. Las variables estudiadas fueron la concentración de ácido oxálico (0.35 y 0.50 M), temperatura (75 °C y 100 °C), tiempo de lixiviación (2 y 4 h) y pH (1.5 y 2.5). La variable respuesta fue el porcentaje de hierro disuelto. Los factores y niveles investigados se muestran en la Tabla 4.5 y el tratamiento de los experimentos factoriales en la Tabla 4.6.

Tabla 4.5. Factores y niveles utilizados en el ANOVA

Factores		Niveles	
		-	+
A	Temperatura (°C)	75	100
B	H ₂ C ₂ O ₄ (M)	0.3	0.5
C	Tiempo (h)	2	4
D	pH	1.50	2.50

Tabla 4.6. Tratamiento del diseño factorial completo.

Experimentos	a	b	c	d	Etiquetas	a	b	c	d	Combinaciones	Disolución Fe (%)
1	-	-	-	-	-1	0	0	0	0	a1b1c1d1	69.98
2	+	-	-	-	a	1	0	0	0	a2b1c1d1	68.55
3	-	+	-	-	b	0	1	0	0	a1b2c1d1	87.00
4	+	+	-	-	ab	1	1	0	0	a2b2c1d1	75.00
5	-	-	+	-	c	0	0	1	0	a1b1c2d1	71.70
6	+	-	+	-	ac	1	0	1	0	a2b1c2d1	76.06
7	-	+	+	-	bc	0	1	1	0	a1b2c2d1	74.98
8	+	+	+	-	abc	1	1	1	0	a2b2c2d1	75.70
9	-	-	-	+	d	0	0	0	1	a1b1c1d2	52.00
10	+	-	-	+	ad	1	0	0	1	a2b1c1d2	64.00
11	-	+	-	+	bd	0	1	0	1	a1b2c1d2	76.70
12	+	+	-	+	abd	1	1	0	1	a2b2c1d2	74.27
13	-	-	+	+	cd	0	0	1	1	a1b1c2d2	73.55
14	+	-	+	+	acd	1	0	1	1	a2b1c2d2	73.91
15	-	+	+	+	bcd	0	1	1	1	a1b2c2d2	97.00
16	+	+	+	+	abcd	1	1	1	1	a2b2c2d2	71.41

Los resultados obtenidos del análisis de varianza (ANOVA) en términos del porcentaje de hierro disuelto fueron analizados con el fin de conocer el efecto estadístico de las variables investigadas, así como sus interacciones.

La Tabla 4.7, presenta el análisis de varianza con los resultados obtenidos a partir de los experimentos de lixiviación. Este análisis mostró que la variable temperatura (b), pH (d) y la combinación temperatura-tiempo (bc), tienen una influencia significativa sobre el porcentaje de disolución de hierro. La concentración de ácido en este rango de estudio no tuvo efecto importante.

Tabla 4.7. Resultado del análisis de varianza del diseño factorial 2⁴.

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Suma de cuadrados ajustados	Cuadrados medios ajustados	F calculada	F teórica $\alpha=0.05$	Obs.
Efectos principales	4	400.87	400.87	100.217	6.34	0.034	NS
Concentracion	1	2.04	2.04	2.04	0.13	0.734	NS
Temperatura	1	209.49	209.49	209.49	13.24	0.015	**
Tiempo	1	70.53	70.53	70.53	4.46	0.088	NS
pH	1	118.81	118.81	118.81	7.51	0.041	**
Interacciones de No. De factores	6	310.57	310.57	51.76	3.27	0.107	NS
Concentracion*Temperatura	1	6.26	6.26	6.26	0.40	0.557	NS
Concentracion*Tiempo	1	2.04	2.04	2.04	0.13	0.734	NS
Concentracion*pH	1	0.00	0.00	0.00	*	*	NS
Temperatura*Tiempo	1	241.67	241.67	241.67	15.28	0.011	**
Temperatura*pH	1	16.89	16.89	16.89	1.07	0.349	NS
Tiempo*pH	1	43.71	43.71	43.71	2.76	0.157	NS
Error residual	5	79.09	79.09	15.82			
Total	15	790.53					

** Altamente significativos
NS= No significativos

Las figuras 4.13, y 4.14, muestran las gráficas de: efectos principales y efectos normales, respectivamente, en donde se puede observar que la concentración no presenta influencia en este rango (0.35 a 0.50 M), si bien las variables restantes si lo hacen. La temperatura es la principal con (95%), seguido de pH (10%) y, finalmente, la combinación temperatura-tiempo (5%).

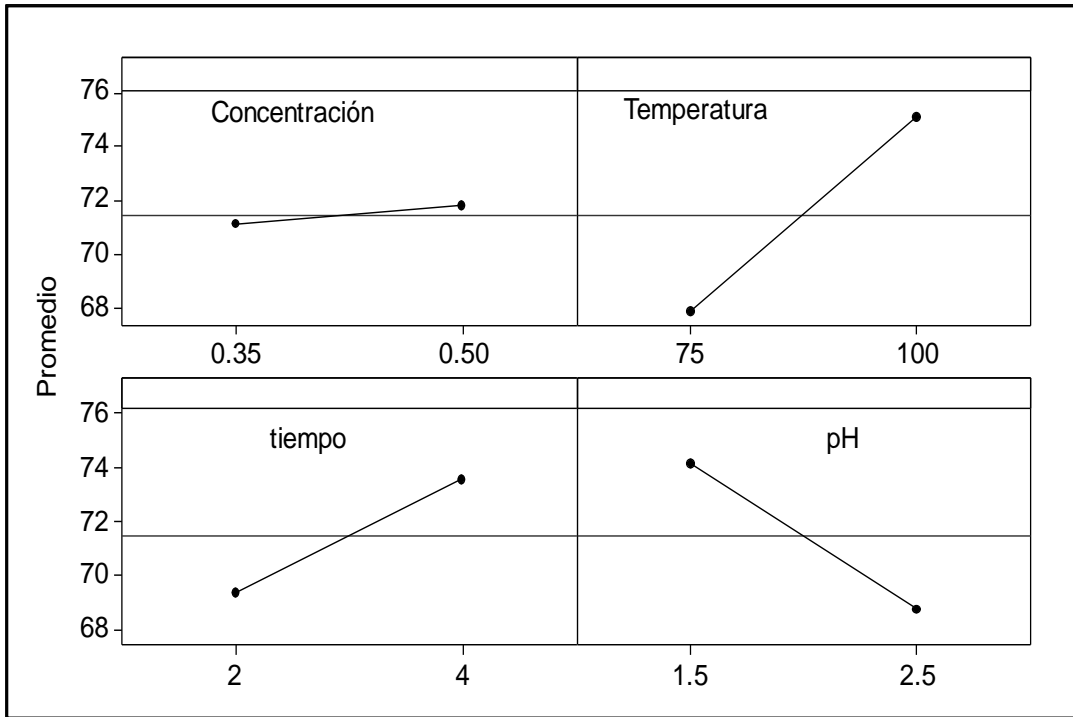


Figura 4.13. Gráfica de efectos principales para la disolución de hierro (%).

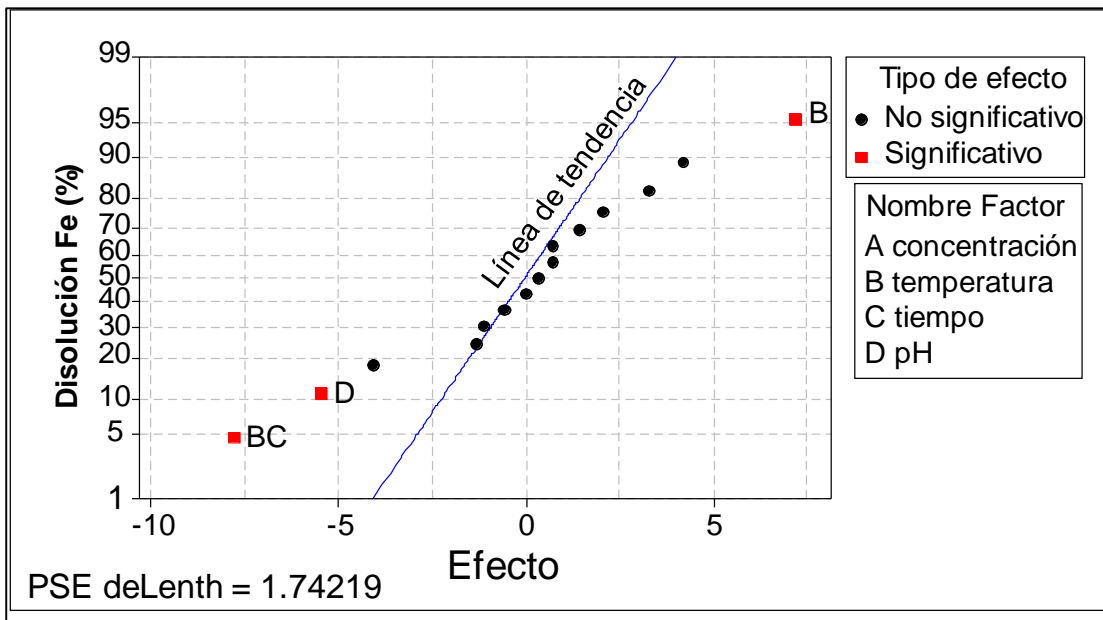


Figura 4.14. Gráfica de efectos normales.

4.2.2.2. Efecto de la temperatura

La figura 4.15 muestra el efecto de la temperatura sobre la disolución de hierro y es más notorio en tiempos de 2 h; la figura 4.16, muestra el aumento en la disolución de hierro con respecto al efecto combinado temperatura-tiempo, siendo mayor a 100 °C. Este resultado se atribuye a la etapa de disolución no reductiva, que es un proceso de desorción simple. Implica la desorción de los iones férricos complejados sobre la superficie y su transferencia a la solución ácida, el mecanismo de disolución no reductora remueve solo los sitios más reactivos de la superficie de óxido. El número de estos últimos se incrementa al disminuir el pH y aumentar la temperatura [32]. Pero, a temperaturas inferiores a 80 °C, no es una vía operativa y la velocidad de disolución no es proporcional a lo largo de toda la superficie del óxido de hierro.

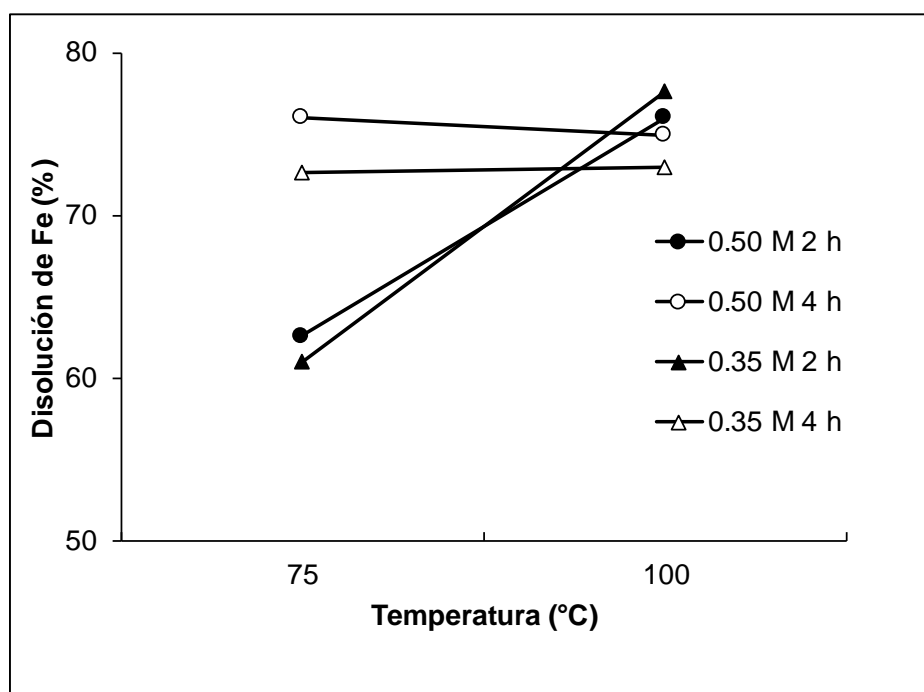


Figura 4.15. Efecto de la temperatura sobre la disolución de Fe.

Por lo tanto, la disolución de hierro con ácido oxálico tiene que ser térmicamente activado para ser eficiente. Que por otro lado, es un indicador de que el sistema exhibe un control químico.

Esta tendencia coincide con otros estudios realizados en óxidos de hierro sintéticos y minerales caoliníticos reportados [40,63].

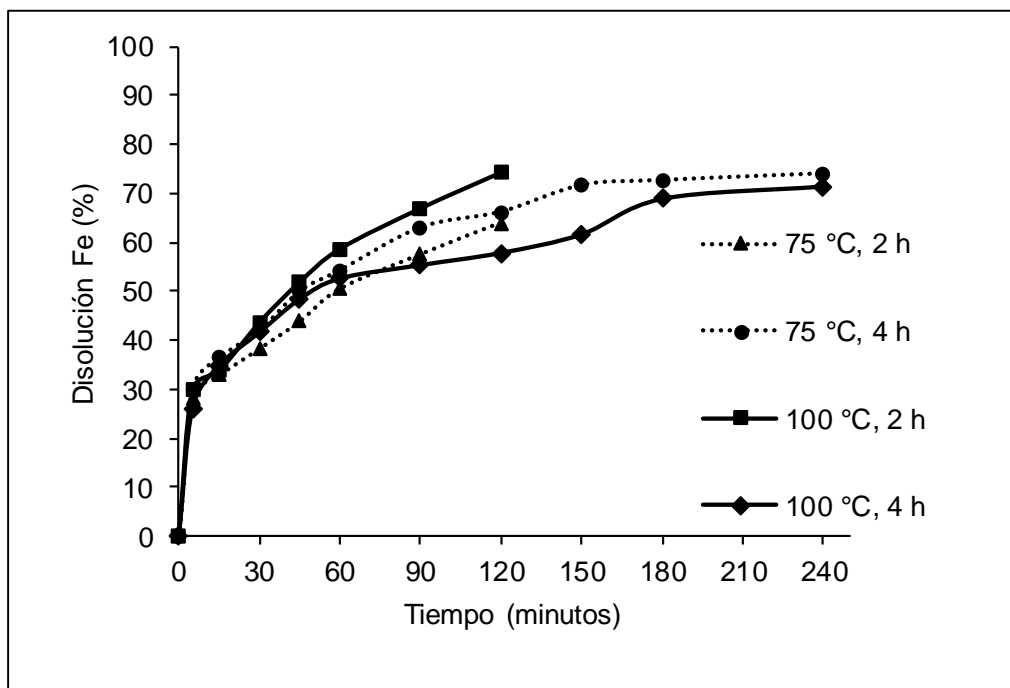


Figura 4.16. Efecto de la temperatura-tiempo sobre la disolución de Fe. 0.50 M, pH 2.5.

4.2.2.3. Efecto de la concentración

Los resultados del diseño factorial no muestran un efecto significativo sobre la concentración de ácido oxálico. Los resultados pueden explicarse de la manera siguiente: según la relación estequiometría (oxalato/óxido de hierro) de 5:1 según la ecuación (35); una concentración de 0.50 M representa un exceso alrededor de 12 veces de la estequiometría requerida de oxalato, esto podría causar la formación gradual de una capa pasivante de oxalato de hierro $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_{(s)}$ con respecto del tiempo y que es favorecida por la presencia de Fe(II) soluble producido por el proceso de disolución, la cual puede acumularse cerca de la interfase de reacción [32]; y como se muestra en la figura 4.16, la relación temperatura-tiempo es el factor que tiene influencia en el porcentaje de disolución de hierro, a un tiempo de 2 h a

75 °C y 100 °C, los porcentajes son 64% y 74%, respectivamente, mientras que a un tiempo de 4 h los porcentajes son 71% y 74%, respectivamente.

4.2.2.4. Efecto del pH

Las figuras 4.17 y 4.18, muestran que el pH tiene un efecto significativo sobre la disolución de hierro, este efecto es más evidente en un tiempo de 2 h.

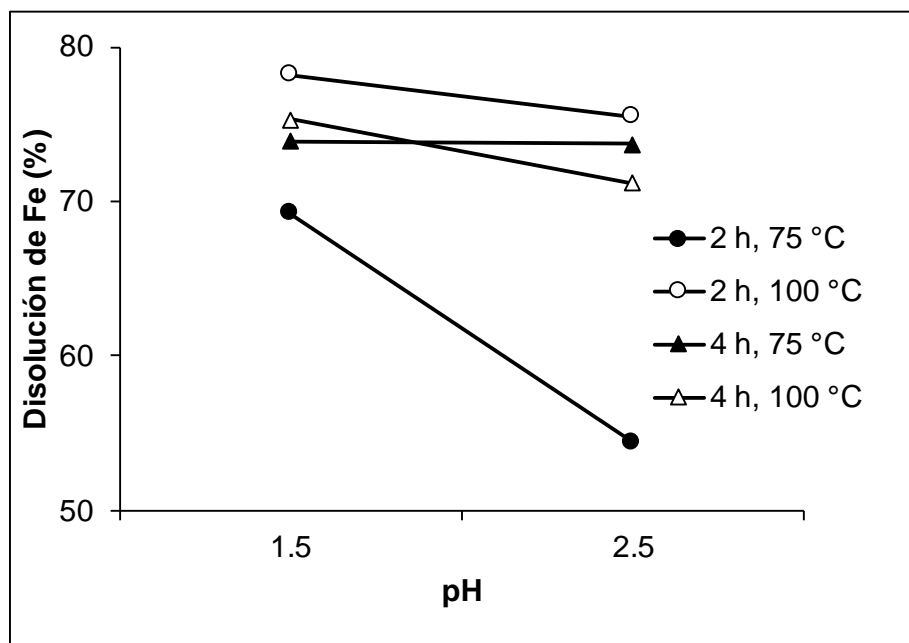


Figura 4.17. Efecto del pH sobre la disolución de Fe.

Para explicar mejor el comportamiento del pH sobre la disolución de hierro, se desarrolló un diagrama de estabilidad y distribución de especies (figura 4.18) por medio del programa libre Medusa.

Como ya se ha descrito, la especie responsable de la disolución de hierro son los iones bioxalato ($HC_2O_4^-$) acuerdo con la ecuación 35. Como se muestra en la figura 4.19, la distribución de los tres complejos formados con Fe y ácido oxálico 0.35 M (es decir $Fe(C_2O_4)^+$ y $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$, de donde el complejo formado $FeH(C_2O_4)^-$ es el responsable de la extracción de Fe del mineral caolinítico, en el intervalo de pH 1-1.5. Al aumentar el pH la cantidad de complejo $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$ aumenta lo que provoca una disminución en el porcentaje de hierro extraído.

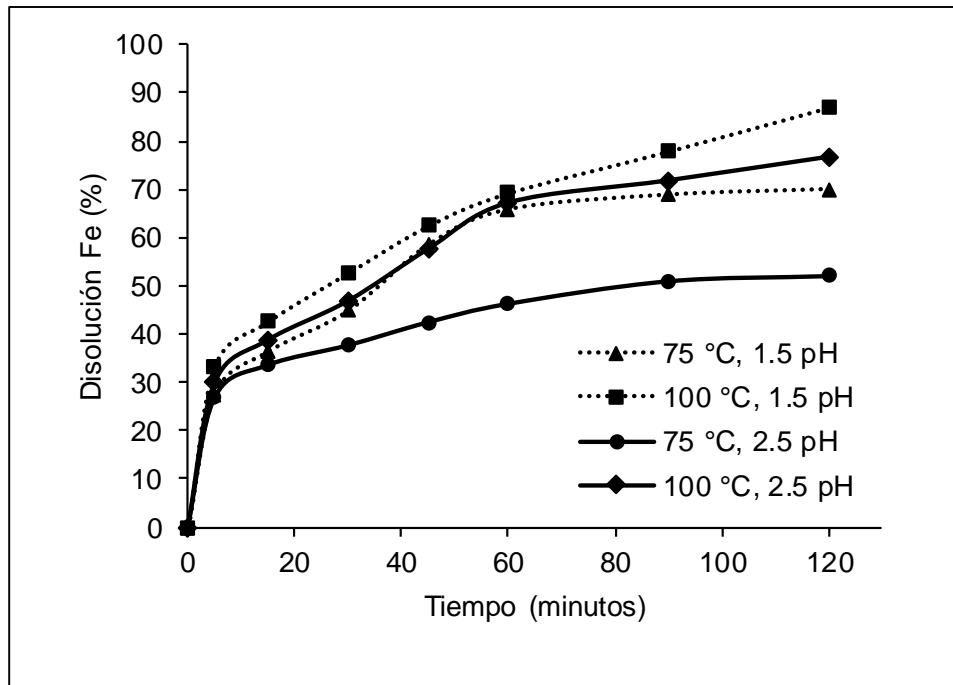


Figura 4.18. Efecto del pH sobre la disolución de Fe. 2 h, 0.35 M.

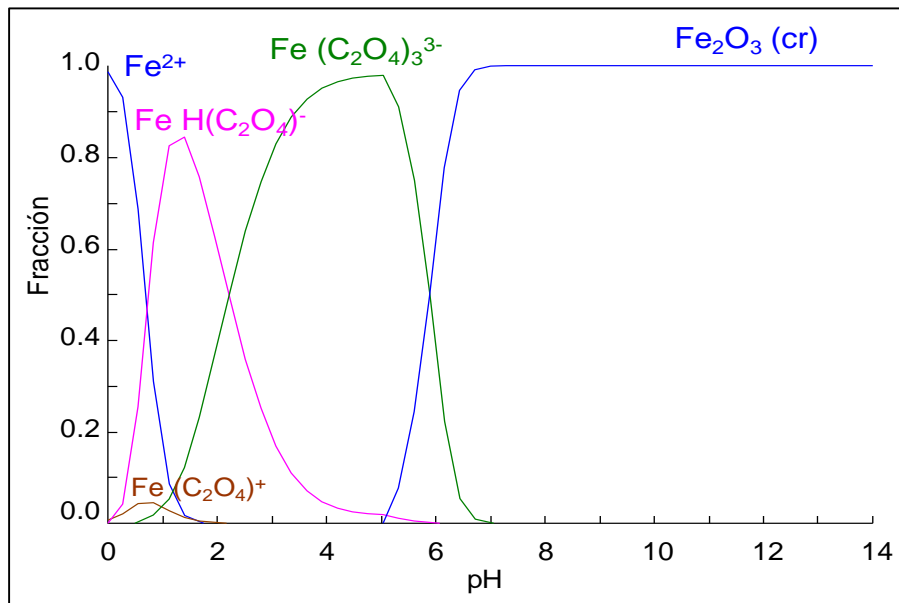


Figura 4.19. Diagrama de especies de Fe^{2+} y ácido oxálico 0.35 M.

Esto se podría explicar de la siguiente manera: al aumentar la cantidad de complejo $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$, el mecanismo de disolución se ve obstaculizado por la presencia de dicho compuesto, lo cual provoca pasivación debido a la formación de

este sólido en la superficie del mineral o se rige por precipitación a partir de la solución y esto explica la razón por la cual la disolución de Fe es mayor en el intervalo de pH 1.5.

4.2.2.5. Conclusiones parciales

1.- De acuerdo al diseño factorial fue posible determinar los efectos principales y su interacción en las variables estudiadas, encontrando que la temperatura y el pH influyen drásticamente en el proceso de disolución de hierro, y la interacción temperatura tiempo en un menor grado.

2.- Se observó que la concentración de ácido mostró un ligero efecto esto debido a la formación de $Fe(C_2O_4)_{(s)}$ lo que provoca un mecanismo de pasivación debido a la formación de este complejo en la superficie de óxido de hierro o se rige por su precipitación a partir de la solución.

3.- Los mejores resultados se obtuvieron en las siguientes condiciones experimentales: la eliminación de 97% de hierro, 100 °C, 0.35 M de ácido oxálico, pH 1.5 en un tiempo de 2h.

4.2.3. Cinética de lixiviación de hierro de una arcilla caolinítica utilizando ácido oxálico.

En el presente apartado se realizó el estudio cinético de la lixiviación de hierro de la arcilla caolinítica. Se estudiaron el efecto de las variables: concentración de ácido y temperatura, para determinar el orden de reacción, así como la energía de activación del sistema.

4.2.3.1. Efecto de la concentración

Con el fin de observar el efecto de la concentración de ácido oxálico en los rangos de 0.01-0.50 M, los experimentos se realizaron en el rango 25 °C - 100 °C. En la figura 4.20, se puede observar que al aumentar la concentración de ácido oxálico aumenta la velocidad de disolución de hierro. También se ve que la

velocidad de lixiviación de hierro en 0.50 M es superior a 0.01 M; donde los porcentajes de disolución de hierro fueron 96% y 19%, respectivamente.

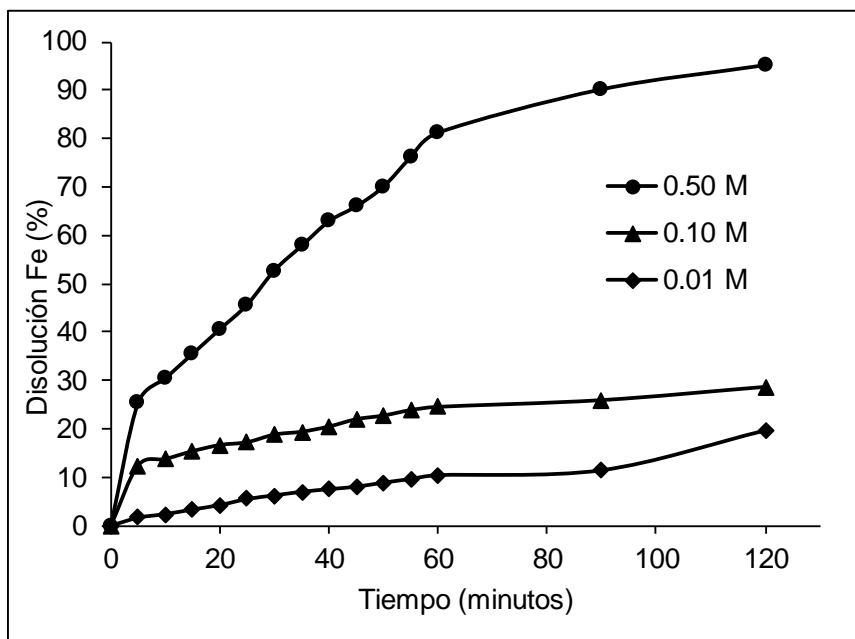


Fig. 4.20. Efecto de la concentración de ácido oxálico sobre la disolución de Fe de la arcilla caolinítica (0.01, 0.10 y 0.50 M) 100 °C.

El comportamiento encontrado en este estudio está acorde con otros estudios [26-28,32,41,57] en los que se reportó la disolución de hematita sintética y partículas de goethita por ascorbato, malonato, oxalato y hierro (II). En estos estudios, la velocidad de disolución era proporcional a la concentración de las especies reductoras en la superficie del sólido a disolver. Por el otro lado Lee y col. [26], estudiaron la disolución de hematita, óxido de hierro sintético (que contiene hidróxido de hierro y oxi-hidróxidos) y un mineral arcilloso. La fase mineral es crítica en la determinación de la velocidad de reacción; la hematita es lenta para disolverse mientras que la goetita y lepidocrocita se pueden disolver fácilmente. La disolución se ve afectada por la concentración de oxalato, el pH de la solución, y la temperatura.

4.2.3.2. Efecto de la temperatura

Con el fin de estudiar el efecto de la temperatura durante el estudio cinético, se realizaron diversos experimentos en el rango de temperaturas de 25 °C - 100 °C en soluciones de ácido oxálico 0.50 M. Curvas típicas de disolución se muestran en la figura 4.21. En esta figura, se puede observar que la velocidad de disolución es muy sensible a la temperatura. También se puede observar que la disolución de hierro era muy lenta a temperaturas en el intervalo de 25 °C - 60 °C, pero está aumenta por encima de 60 °C. Se ha informado que una reacción de disolución razonable sólo puede lograrse a temperaturas superiores a 80 °C [40]. Esto significa que la disolución de hierro con ácido oxálico tiene que ser activada térmicamente para mejorar su eficiencia.

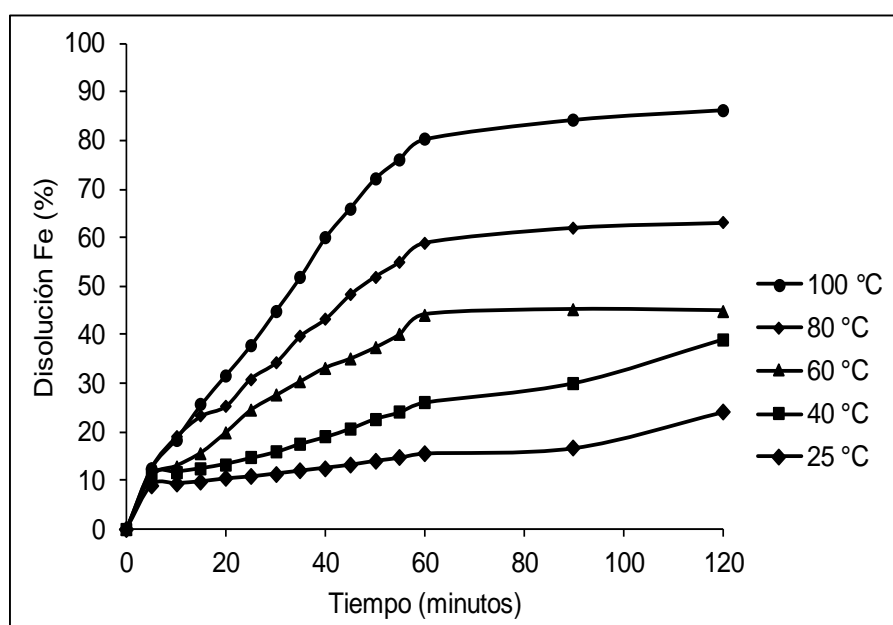


Fig. 4.21. Efecto de la temperatura sobre la disolución de Fe de la arcilla caolinítica (25 °C – 100 °C) 0.50 M ácido oxálico.

4.2.3.3. Estudio cinético

Los resultados obtenidos durante el estudio cinético de disolución de hierro sobre el efecto de la concentración de ácido oxálico y la temperatura en el rango de

25 °C - 100 °C, fueron tratados con el modelo de núcleo sin reaccionar para reacciones heterogéneas tanto para el control difusivo como para el control químico.

4.2.3.3.1. Orden de reacción

El análisis de los datos cinéticos se llevaron a cabo utilizando las ecuaciones 12 y 17. Las constantes de velocidad aparente, K_d y K_T , y los coeficientes de regresión se calcularon de cada uno de los datos de cada concentración mostrados en la figura 4.20.

Al graficar la ecuación del control difusivo (Ec. 17), produce líneas rectas con coeficientes de regresión lineal (R^2) inferior a 0.97, mostrando una ligera variación de la linealidad.

Se realizó un gráfico a partir del modelo $1-(1-x)^{1/3}$ Vs. tiempo (figura 4.22), que produce líneas rectas con un coeficiente de regresión lineal global (R^2) igual a 0.98. Estos valores de los coeficientes de regresión muestran que la disolución de hierro se adecua de mejor manera a un control por reacción química en el intervalo de temperatura estudiado, mostrado por la ecuación 12.

Las pendientes de la gráfica 4.22 se calcularon de acuerdo con el modelo de $1-(1-X)^{1/3}$, se obtuvo una gráfica de $\log K_T$ Vs. $\log [Ox]$. La línea recta obtenida tiene una pendiente igual al orden de reacción $n = 0.29 \text{ s}^{-1}$, y se muestra en la figura 4.23.

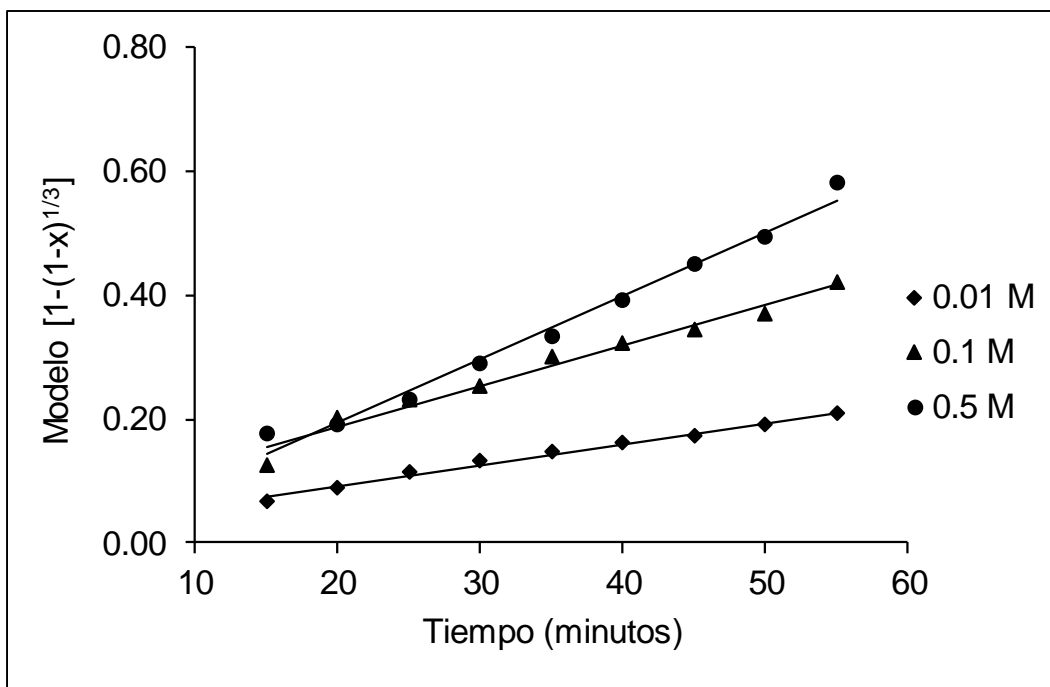


Fig. 4.22. Gráfica de $1-(1-X)^{1/3}$ Vs. tiempo para la disolución de Fe a diferentes concentraciones de ácido oxálico (0.01, 0.10 y 0.50 M), 100 °C.

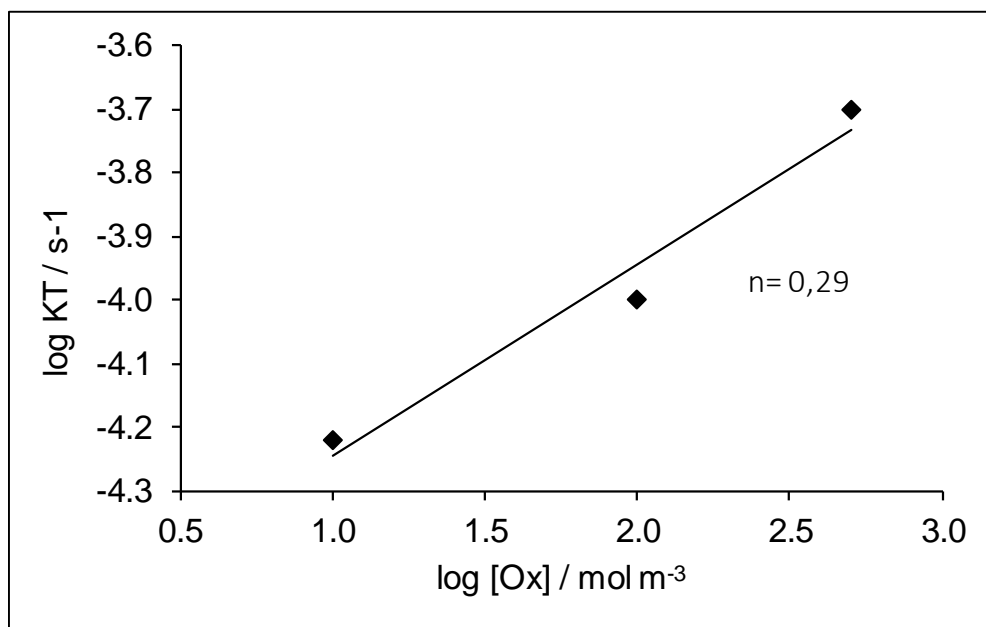


Figura 4.23. Gráfica de K_T Vs. $\log [Ox]$ mostrando el orden de reacción $n=0.29\ s^{-1}$

4.2.3.3.2. Energía de activación

Las constantes aparentes de velocidad, K_d y K_T , y los coeficientes de regresión se calcularon a partir de los gráficos de cada temperatura mostrados en la figura 4.21. Los resultados de la Tabla 4.8 muestran que la disolución de hierro en el intervalo de temperatura de 25 °C - 100 °C se ajustan a un control por reacción química. Se realizó un gráfico a partir del modelo $1-(1-x)^{1/3}$ Vs. tiempo (figura 4.24), que produce líneas rectas con un coeficiente de regresión lineal global (R^2) igual a 0.98.

Tabla 4.8. Valores de K_d y K_T y coeficientes de regresión lineal para cada temperatura. 0.50 M concentración ácido oxálico, relación sólido-líquido 10 g L⁻¹.

Temperatura °C	K_d ($\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$)	R^2	K_T ($\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$)	R^2
25	0.50	0.986	1.20	0.988
40	1.40	0.984	3.50	0.994
60	4.80	0.985	10.20	0.979
80	5.80	0.970	12.60	0.985
100	7.00	0.970	15.50	0.981

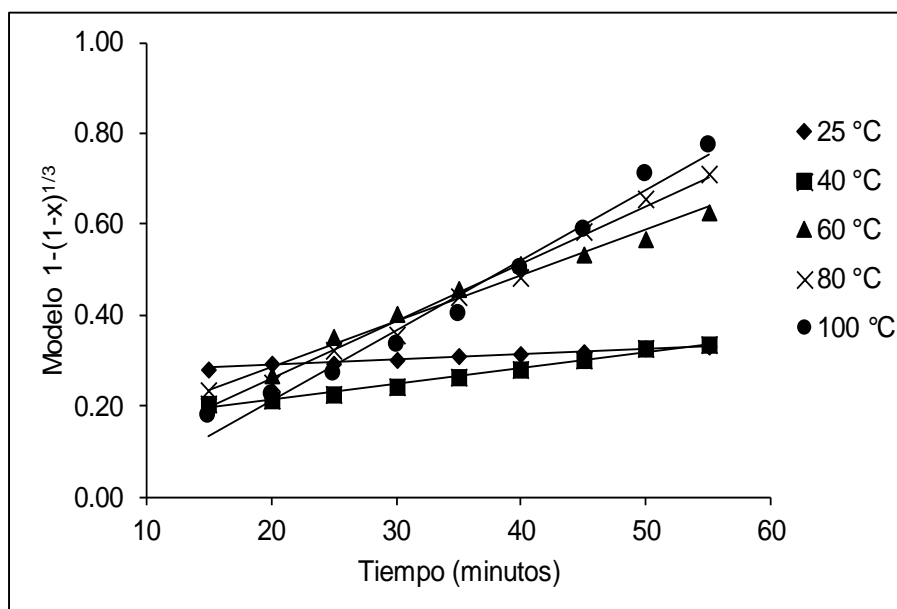


Figura 4.24. Gráfico de $1-(1-X)^{1/3}$ Vs. tiempo para la disolución de Fe a diferentes temperaturas (25 °C - 100 °C) concentración de ácido oxálico 0.50 M.

Se realizó un gráfico de la variación de $\ln K_T / [\text{Ox}]^n$ vs. $1/T$ (T en grados K) donde T es la temperatura en el intervalo de 25 °C - 100 °C, se obtiene una línea recta mostrada en la figura 4.25. Parece haber un cambio en la pendiente de la gráfica correspondiente a una disminución en la energía de activación del proceso de lixiviación. La linealidad se ajusta mejor para el rango de temperatura de 25 °C - 60 °C. La energía de activación para la disolución del óxido de Fe por oxalato fue de $50.32 \text{ kJ mol}^{-1}$ en este intervalo de temperatura, el coeficiente de regresión R^2 fue 0.99. Este resultado confirmó que la disolución de hierro a partir de arcilla de caolín se controla mediante reacción química.

El resultado puede explicarse como sigue: La reacción es controlada por disolución no reductiva a alta temperatura, que elimina sólo los sitios más reactivos de la superficie de óxido por iones hidrógeno en la solución [32]. Se ha demostrado que la disociación del ácido oxálico depende fuertemente de la temperatura de reacción y su aumento mejora la actividad de las especies. Esto es debido al hecho de que el ácido oxálico no está completamente disociado a bajas temperaturas.

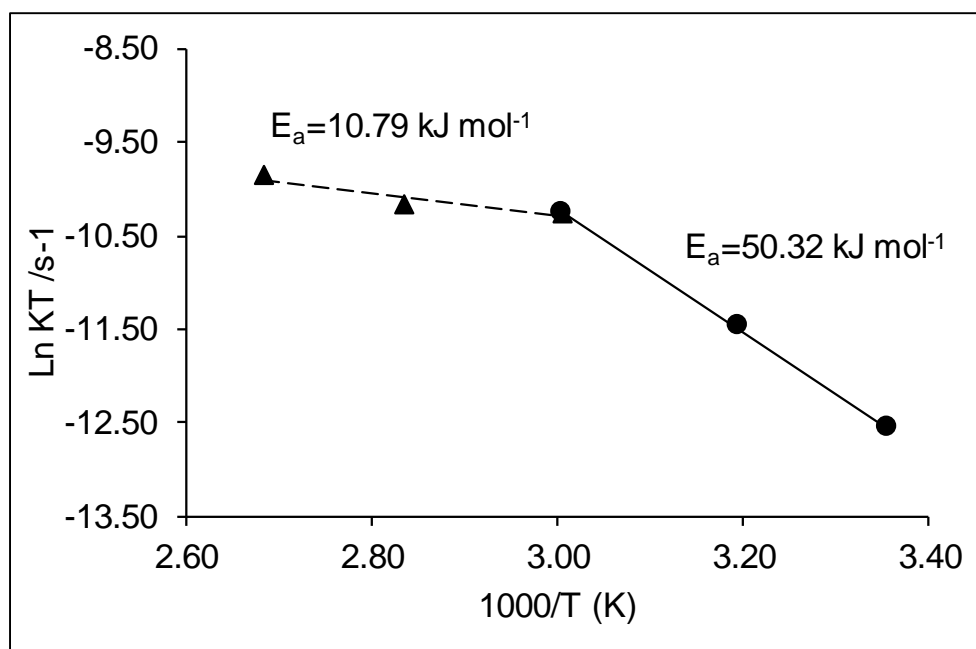


Figura 4.25. Dependencia de K_T vs temperatura (ácido oxálico 0.50 M)

Por encima de este rango de temperatura (25 °C - 60 °C), la energía de activación parece disminuir dramáticamente por el giro brusco la linealidad. Tomando los últimos 3 puntos de la gráfica (60 °C, 80 °C y 100 °C) para el cálculo de la energía de activación, se obtuvo un valor de 10.79 kJ mol⁻¹, con un coeficiente de regresión de R² 0.99.

Esto podría ser causado por la formación gradual de una capa de pasivación de oxalato de hierro $Fe(C_2O_4)_2^{2-}$ con respecto del tiempo, lo que se ve favorecida por la presencia de Fe (II) soluble producido durante el proceso de disolución, que puede ser acumulado cerca la interfaz de reacción [26].

4.2.4. Conclusiones parciales

1. Se observó que el aumento en la concentración de ácido oxálico aumenta la velocidad de disolución de hierro de la arcilla caolinítica. La velocidad de lixiviación de hierro 0.50 M es superior a 0.01 M; donde las extracciones de hierro fueron de 96% y 19%, respectivamente.

2. Se apreció que la disolución de hierro es muy lenta en el intervalo de temperaturas 25 °C - 60 °C, pero la disolución aumenta por encima de 60 °C. Esto debido al hecho que el ácido oxálico no está completamente dissociado a bajas temperaturas. Confirmando lo reportado por varios investigadores en el sentido que el ácido oxálico tiene que ser activado térmicamente para ser eficiente

3. Para la cinética de lixiviación hierro de la arcilla caolinítica usando ácido oxálico, el orden del proceso es de 0.29 s⁻¹. La energía de activación para la disolución de óxidos de Fe por oxalato fue 50.32 kJmol⁻¹ en éste intervalo de temperaturas (25 °C – 60 °C). El coeficiente de regresión R² fue de 0.99. Este resultado confirmó que la disolución de hierro es controlada mediante reacción química.

4. Por encima de este rango de temperatura, la energía de activación parece disminuir dramáticamente por un giro brusco en la linealidad. Un valor de 10.79 kJ mol⁻¹ se obtuvo, con un coeficiente de regresión R² 0.99. Esto indica un cambio en

la etapa controlante del proceso, que cambia a un control por difusión a través de una capa de productos inerte, en el rango de temperatura de 60 °C - 100 °C.

4.3. Lixiviación con soluciones de ácido fosfórico.

En el presente apartado se muestran los resultados obtenidos por lixiviación y cinética del mineral caolín con soluciones de ácido fosfórico.

4.3.1. Blanqueo de caolín por lixiviación con soluciones de ácido fosfórico.

Se realizó un estudio para el blanqueo del mineral caolín, el cual se llevó a cabo utilizando soluciones de ácido fosfórico como reactivo de lixiviación para el proceso de disolución de hierro. Se estudió el efecto de los principales parámetros: concentración de ácido (0.10 M, 0.50 M, 1 M y 3 M), temperatura (25 °C - 100 °C) y pH (1, 2 y 3).

4.3.1.1. Efecto de la concentración

Con el fin de observar el efecto de la concentración de ácido fosfórico a 0.10, 0.50, 1.0 y 3.0 M, se realizaron experimentos en el intervalo de temperatura 25 °C-100 °C, pH 1. Los resultados en la figura 4.26, demostraron que el aumento en la concentración de ácido fosfórico aumenta la velocidad de disolución de hierro. También se observó que el porcentaje de lixiviación de hierro a 1.0 M es superior a 0.10 M; donde las disoluciones fueron 98.65% y 19.81%, respectivamente. Por otra parte, se puede ver que las curvas correspondientes a 1.0 M y 3.0 M muestran un comportamiento similar tanto en tendencia como en porcentaje de disolución de hierro. Por lo tanto, se puede concluir que en este rango de concentración ya no tiene ningún efecto.

Esta tendencia es similar con otro estudio [42], donde se reportó alta eficiencia de remoción de hierro, pero a diferencia de este trabajo se llevó a cabo en arenas de cuarzo utilizando ácido fosfórico.

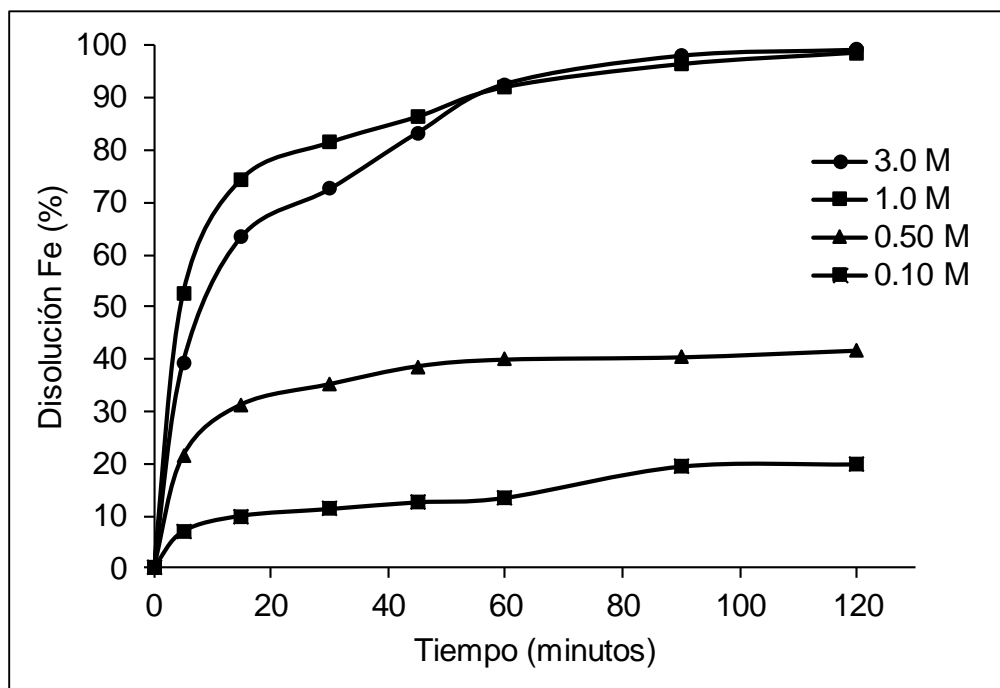


Figura 4.26. Efecto de la concentración de ácido fosfórico sobre la disolución de Fe de la arcilla caolinítica a 100 °C.

4.3.1.2. Efecto de la temperatura

Con el fin de estudiar el efecto de la temperatura sobre la disolución de hierro, varios experimentos se llevaron a cabo en el intervalo de temperaturas de 25 °C - 100 °C en soluciones de ácido fosfórico 3.0 M, a pH constante de 1. Las curvas típicas de disolución se muestran en la figura 4.27. En esta figura, se puede observar que la velocidad de disolución es muy sensible a la temperatura. También se puede observar que la disolución de hierro es muy lenta a temperaturas en el intervalo de 25 °C - 60 °C, pero la disolución aumenta por encima de ésta. Esto indica que una velocidad de reacción razonable sólo puede lograrse a temperaturas superiores a 60 °C. Con lo que se concluye que la disolución de hierro usando ácido fosfórico puede ser activada térmicamente para mejorar su eficiencia.

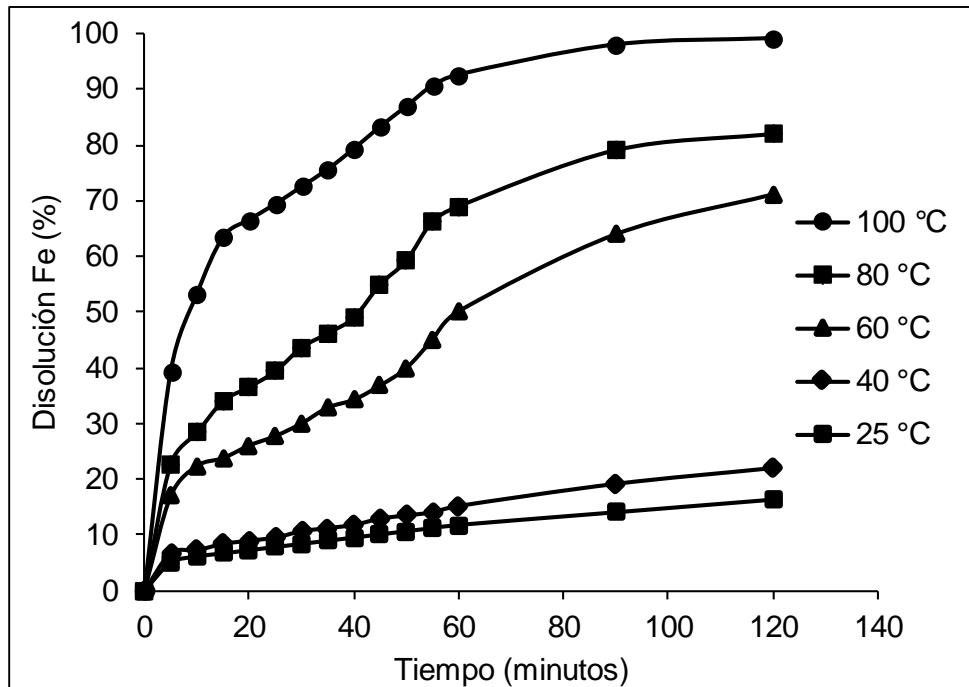


Figura 4.27. Efecto de la temperatura sobre la disolución de Fe de la arcilla caolinítica, concentración de ácido fosfórico 3.0 M, pH 1.

4.3.1.3. Efecto del pH

El efecto del pH se estudió a través de una serie de experimentos realizados a 100 °C, en una solución de ácido fosfórico 3.0 M y con valores de pH que varían entre 1 y 3. Los resultados se presentan en la figura 4.28. La velocidad de disolución de hierro se ve afectada significativamente por el pH.

Los mejores resultados de lixiviación se obtuvieron a un pH= 1, mientras que en las soluciones menos ácidas la velocidad de disolución disminuyó.

Para explicar mejor el comportamiento del pH sobre la disolución de hierro, se desarrolló un diagrama de estabilidad y distribución de especies (figura 4.29) por medio del programa libre Medusa.

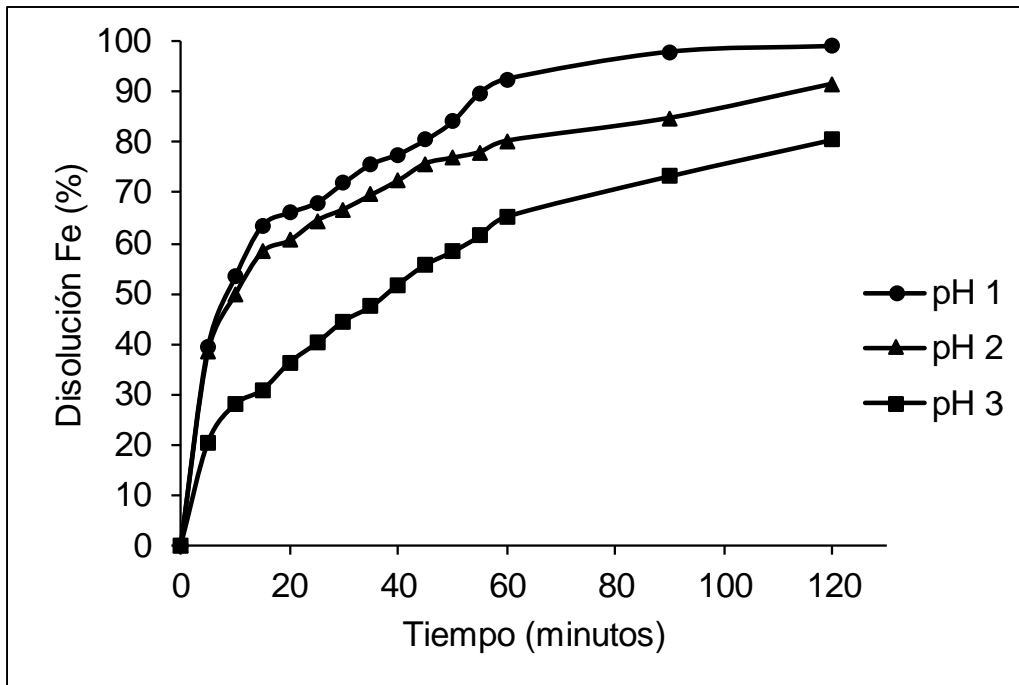


Figura 4.28. Efecto del pH sobre la disolución de Fe de la arcilla caolinítica, concentración ácido fosfórico 3.0 M, 100 °C.

Cuando el mineral se añade a la solución de ácido fosfórico, el pH afecta a la especiación en la solución. En las soluciones de fuertemente ácidas (pH 1), los iones de hierro II o hierro III se complejan como $FeH_2PO_4^{2+}$ o como $FeH_2PO_4^+$ según las ecuaciones 41 y 42, respectivamente. Cuando el pH aumenta la cantidad de estos iones complejados en solución comienza a disminuir, mientras que a valores de pH superiores a 2.0 la mayoría de los iones de hierro se encuentran complejados en forma de $[FePO_4 \cdot 2H_2O]$, que son fosfatos terciarios insolubles en agua y tienden a precipitar. De lo anterior se deduce que la complejación de los iones de hierro debe estar en soluciones de fuertemente ácidas. Esto se ha encontrado experimentalmente en el intervalo de pH de 1-1.5.

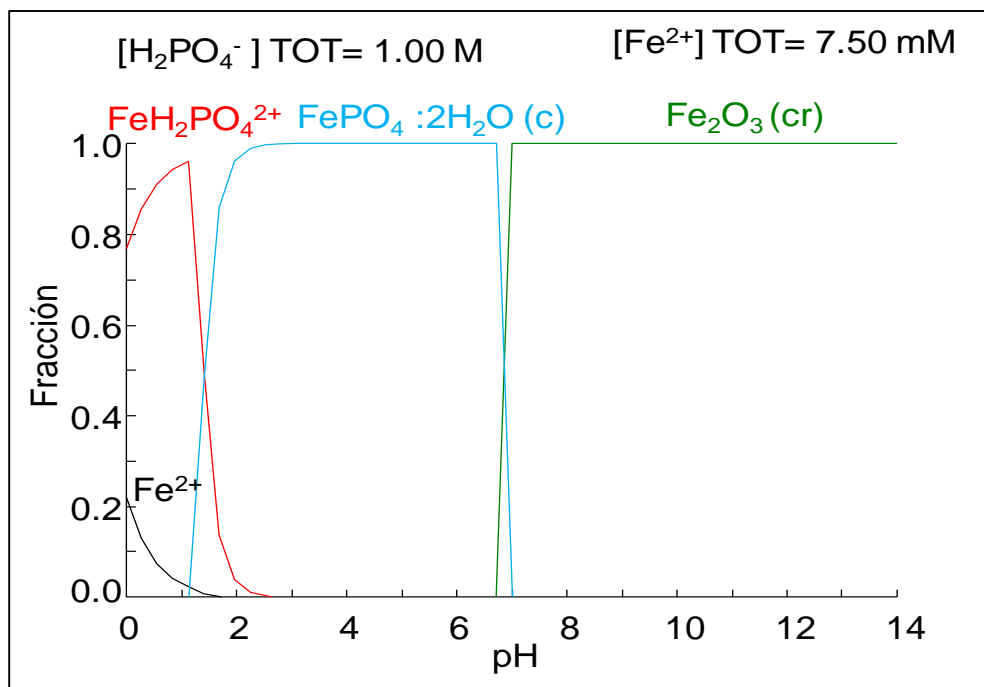


Figura 4.29. Diagrama de especies de Fe (7.5 mM) con ácido fosfórico 1.0 M.

4.3.1.4. Índice de blancura

En la Tabla 4.9 y figura 4.30, se muestran los resultados obtenidos de índice de blancura con respecto al porcentaje de hierro extraído obtenidos a una concentración de ácido fosfórico de 1.0 M, a la temperatura de 100 °C.

Tabla 4.9. Índice de blancura Vs. porcentaje de disolución.

tiempo (min)	Disolución Fe (%)	Índice de blancura (%)
0	0	87.70
5	52.54	90.00
15	74.49	91.00
30	81.43	92.00
45	86.38	92.20
60	92.06	92.50
90	96.45	92.80
120	98.65	93.00

Se puede observar que el índice de blancura es directamente proporcional a la disolución de hierro del mineral; obteniéndose un máximo índice de blancura del 93% en un tiempo de 2 h. Lo que confirma que a un menor porcentaje de óxidos de hierro, el índice de blancura aumenta.

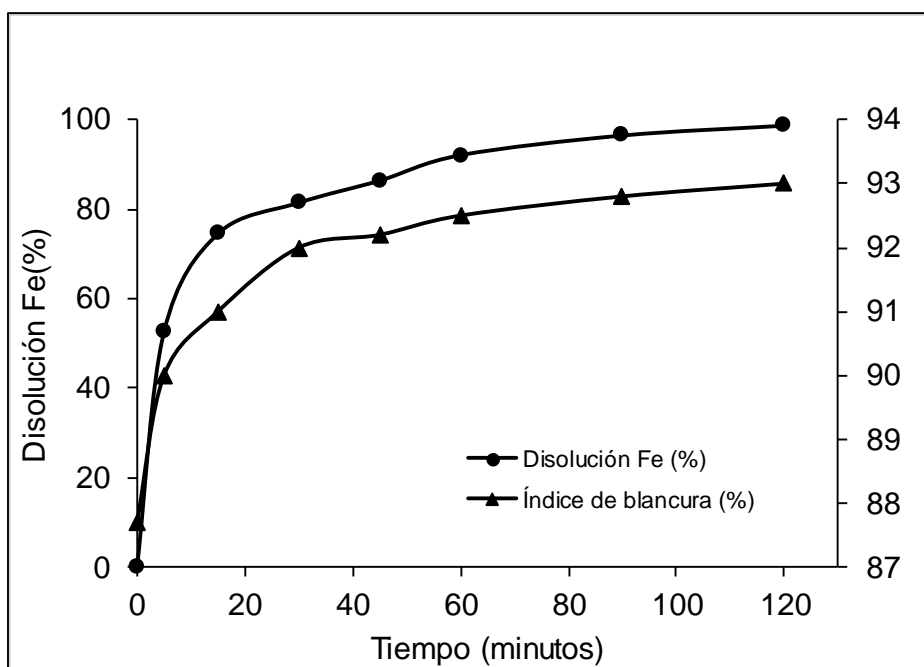


Figura 4.30. Extracción de hierro, así como el índice de blancura obtenido a una concentración de ácido fosfórico 1.0 M, temperatura 100 °C.

4.3.1.5. Conclusiones parciales

1.- Los resultados en este estudio mostraron que el ácido fosfórico es uno de los mejores reactivos de lixiviación en la purificación de las impurezas de hierro de arcillas caoliníticas, debido a las propiedades mismas del H_3PO_4 (muy soluble en agua, actúa como un agente quelante y disocia a un pH relativamente bajo = 2.12).

2.- Se observó que la velocidad de lixiviación está muy influenciada por el pH y la temperatura de reacción.

3.- El ácido fosfórico tiene que ser activado térmicamente para ser eficaz por encima de 60 °C.

4.- La velocidad de disolución disminuye con el aumento de pH, esto debido a la formación de complejos de $[\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, que tienden a precipitar.

5.- El porcentaje óptimo de la disolución de hierro fue 98.65% con un índice de blancura de 93%, en las condiciones de temperatura 100 °C, la relación de sólido-líquido 10%, 2 h, pH 1 y concentración de ácido fosfórico 1 M.

4.4. Cinética de lixiviación de hierro de arcillas caoliníticas utilizando ácido fosfórico.

En el presente apartado se realizó la cinética de lixiviación de la arcilla caolinítica utilizando soluciones de ácido fosfórico.

4.4.1. Efecto de la concentración

Con el fin de observar el efecto de la concentración de ácido fosfórico en el intervalo de 0.10, 0.50, 1.0 y 3.0 M, se realizaron experimentos en el rango de temperatura de 25 °C - 100 °C, el pH obtenido a cada una de las concentraciones de ácido se mantuvieron constante. Los resultados mostraron que el aumento de la concentración de ácido oxálico aumenta la velocidad de disolución de hierro de la arcilla caolinítica (figura 4.31).

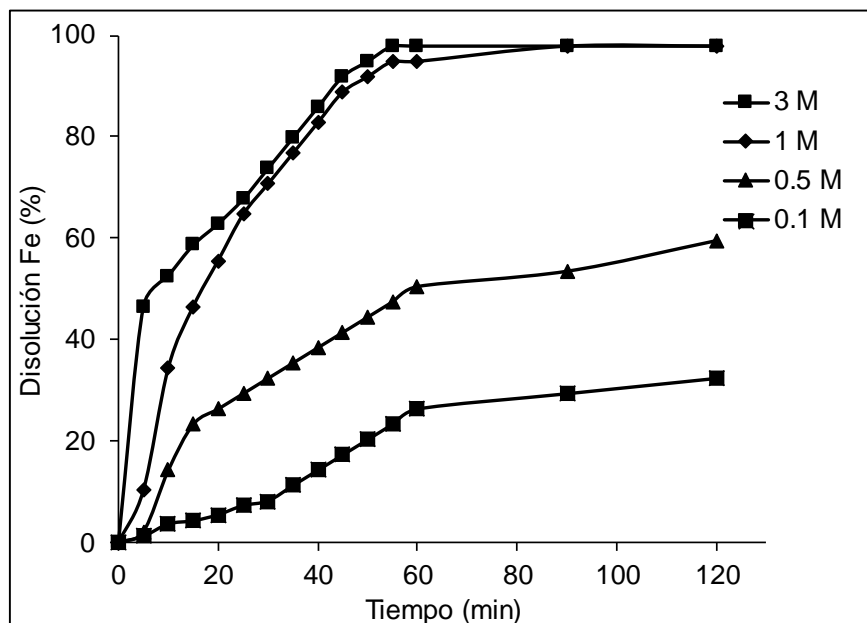


Figura 4.31. Efecto de la concentración de ácido fosfórico sobre la disolución de Fe de la arcilla caolinítica (0.1, 0.50, 1.0 y 3.0 M) 100 °C.

4.4.2. Efecto de la temperatura

Con el fin de estudiar el efecto de la temperatura durante el estudio cinético, se realizaron diversos experimentos en el rango de temperaturas 25 °C - 100 °C en soluciones de ácido fosfórico 3.0 M. Curvas típicas de disolución se muestran en la figura 4.32.

Nuevamente se puede observar que la velocidad de disolución es muy sensible a la temperatura. Así mismo, la disolución de hierro es muy lenta a temperaturas en el intervalo de 25 °C - 60 °C, pero la disolución aumenta por encima de esta última temperatura. Con lo que se concluye que la disolución de hierro usando ácido fosfórico tiene que ser activada térmicamente para mejorar su eficiencia.

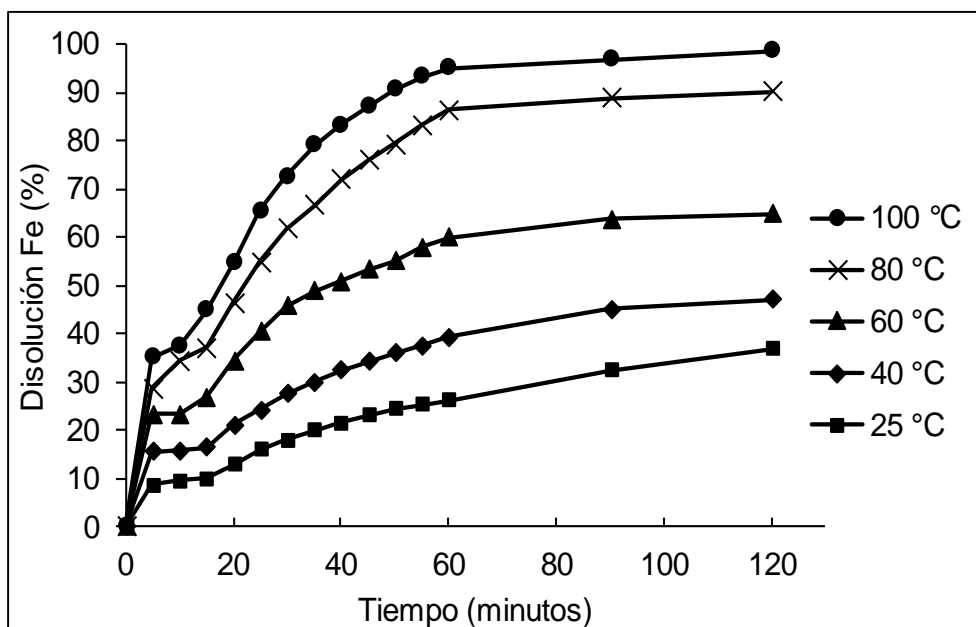


Figura 4.32. Efecto de la temperatura sobre la disolución de Fe de la arcilla caolinítica (25 °C – 100 °C) 3.0 M ácido fosfórico.

4.4.3. Estudio cinético

Los resultados obtenidos durante el estudio cinético de extracción de hierro donde se evaluó el efecto de la concentración de ácido fosfórico y la temperatura en el rango de 25 °C - 100 °C fueron tratados con el modelo de núcleo sin reaccionar

para reacciones heterogéneas tanto para el control químico como para el difusivo; ecuaciones 12 y 17, respectivamente.

4.4.3.1. Orden de reacción

El análisis de los datos cinéticos se llevaron a cabo utilizando las ecuaciones 12 y 17. Las constantes de velocidad aparente, K_d y K_T , y los coeficientes de regresión se calcularon de cada uno de los datos de concentración mostrado en la figura 4.31. Al graficar la ecuación 12 (control químico) produce líneas rectas con coeficientes de regresión lineal (R^2) inferior a 0.98, mostrando una ligera variación de la linealidad. Se realizó un gráfico a partir del modelo $1-2/3x-(1-x)^{2/3}$ Vs. tiempo (figura 4.33), que produce líneas rectas con un coeficiente de regresión lineal global (R^2) igual a 0.99. Estos valores de los coeficientes de regresión muestran que la disolución de hierro se adecua de mejor manera a un control por difusión a través de una capa de productos inertes en el intervalo de temperatura estudiado, mostrado por la ecuación 17.

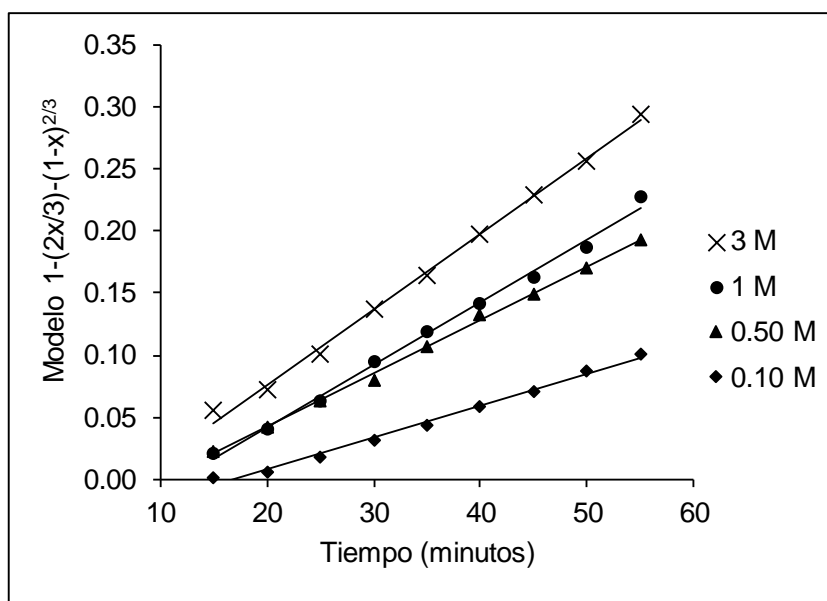


Figura 4.33. Gráfica de $1-2/3x-(1-x)^{2/3}$ Vs. tiempo para la disolución de Fe a diferentes concentraciones de ácido fosfórico (0.1, 0.5, 1.0 y 3.0 M) 100 °C.

Las pendientes de la gráfica 4.33 se calcularon de acuerdo con el modelo de $1-2/3x-(1-x)^{2/3}$, se obtuvo una gráfica de $\log K_T$ Vs. $\log [PO_4^{3-}]$. La línea recta

obtenida tiene una pendiente igual al orden de reacción $n = 0.285 \text{ s}^{-1}$, y se muestra en la figura 4.34.

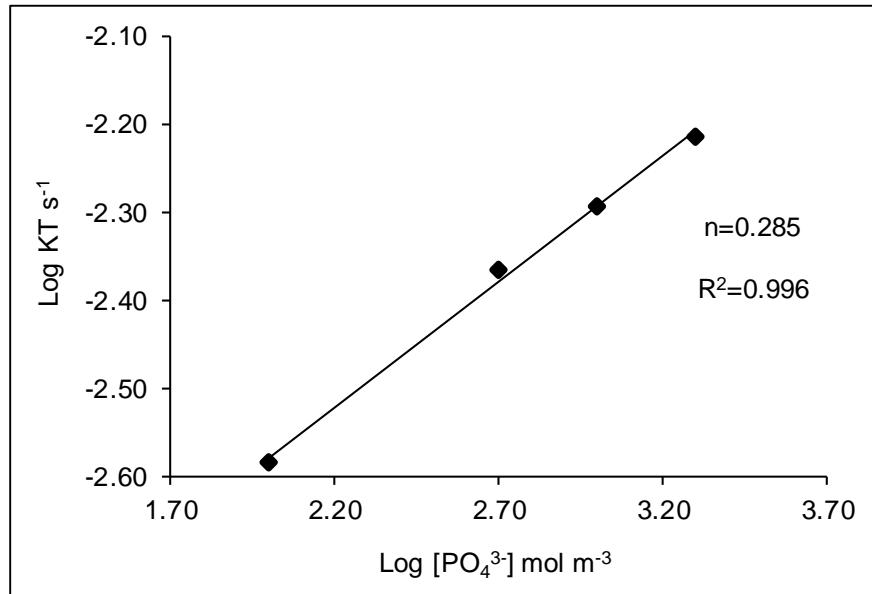


Figura 4.34. Gráfica de $\log K_T$ Vs. $\log [\text{PO}_4^{3-}]$ mostrando el orden de reacción $n=0.285 \text{ s}^{-1}$.

4.4.3.2. Energía de activación

Las constantes aparentes de velocidad, K_d y K_T , y los coeficientes de regresión se calcularon a partir de los datos de cada temperatura mostrados en la figura 4.32. Los resultados de la Tabla 4.10 muestran que la disolución de hierro en el intervalo de temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ - $100 \text{ }^\circ\text{C}$ se ajustan al modelo de difusión a través de una capa de productos inertes.

Se realizó un gráfico a partir del modelo $1-2/3x-(1-x)^{2/3}$ Vs. tiempo (figura 4.35), que produce líneas rectas con un coeficiente de regresión lineal global (R^2) igual a 0.99. Es importante mencionar que los resultados obtenidos a partir de la gráfica de efecto de la temperatura también se analizaron mediante el modelo de control

químico (Ec. 12) y los datos no se adaptan bien a este modelo. Por lo tanto, se puede descartar que la etapa controlante es la reacción química.

Tabla 4.10. Valores de K_d y K_T y coeficientes de regresión lineal para cada temperatura. Concentración de ácido fosfórico 3.0 M.

Temperatura/°C	$K_d \times 10^{-3}/s^{-1}$	R^2	$K_T \times 10^{-3}/s^{-1}$	R^2
25	2.70	0.995	6.70	0.980
40	3.30	0.999	7.60	0.992
60	4.30	0.990	9.20	0.981
80	5.40	0.993	11.80	0.993
100	6.00	0.997	13.40	0.997

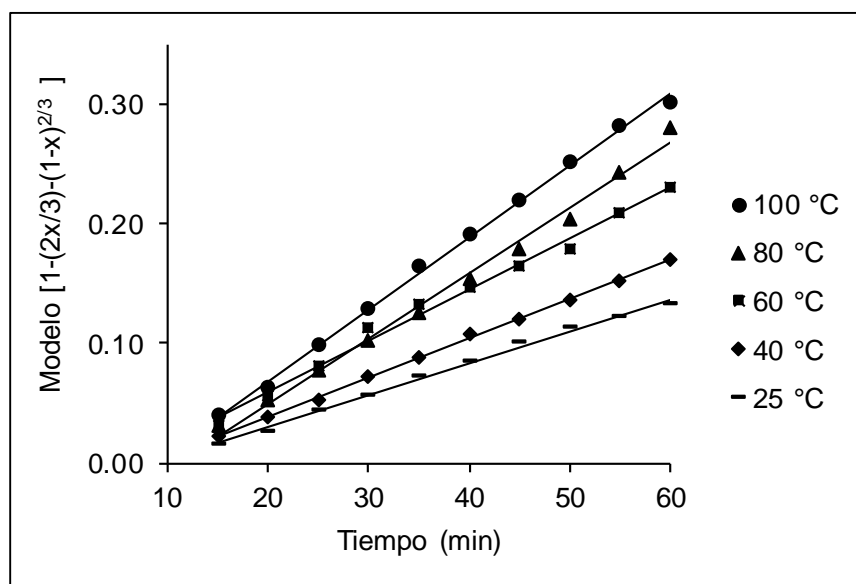


Figura 4.35. Gráfico de $1-2/3x-(1-x)^{2/3}$ Vs. tiempo para la disolución de Fe a diferentes temperaturas (25 °C - 100 °C) concentración de ácido fosfórico 3.0 M.

Las constantes de velocidad aparente, K_d , para la disolución de hierro se calculó a partir de las pendientes del gráfico anterior. Se realizó un gráfico que muestra la variación de $\ln K_d / [PO_4^{3-}]^n$ frente a $1/T$ (T en grados K) donde T es la

temperatura en el intervalo 25 °C – 100 °C y que produce una línea recta que se muestra en la figura 4.36. El coeficiente de regresión lineal (R^2) fue de 0.99.

La energía de activación aparente calculada a partir de la gráfica de Arrhenius fue 10.18 kJ mol⁻¹. Este resultado confirmó que la disolución de hierro a partir de la arcilla caolinítica muestra un control por difusión a través de una capa de productos inerte. De hecho, esta baja energía esta considera dentro del rango especificado para el control por difusión a través de una capa de productos (por debajo de 20 kJ mol⁻¹) [14].

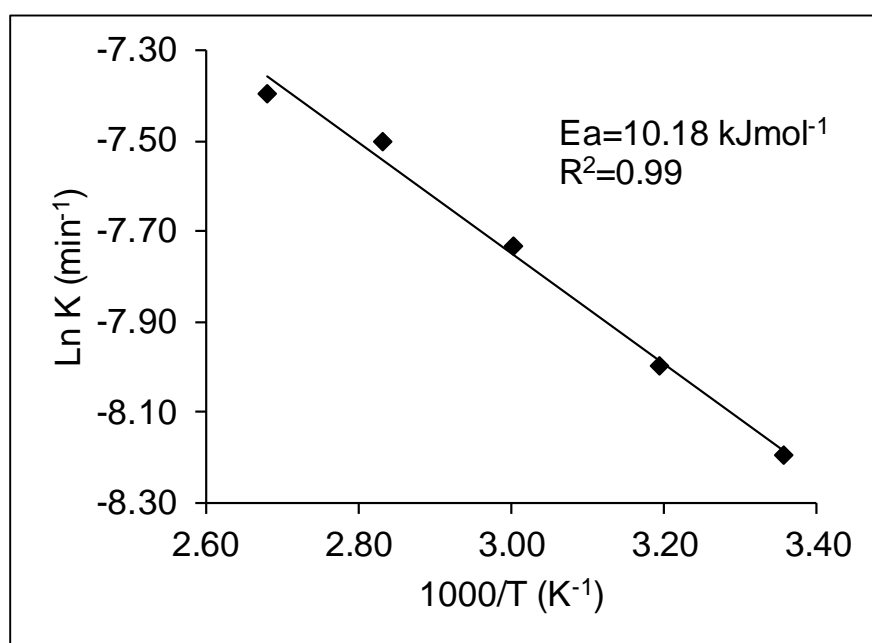


Figura 4.36. Gráfica de disolución de hierro de la arcilla caolinítica (25 °C – 100 °C), concentración de ácido fosfórico 3.0 M.

4.4.4. Conclusiones parciales

1.- Los resultados mostraron que la temperatura y la concentración de ácido fosfórico determinan la cinética de la reacción.

2.- El efecto de la temperatura sobre la disolución de hierro es muy significativo sólo a 100 °C.

3.- La disolución de hierro aumentó con la concentración de ácido fosfórico y la temperatura.

4.- Los datos cinéticos mostraron que la disolución de hierro de la arcilla caolinítica es controlada por difusión a través de una capa de productos inerte.

5.- El orden de reacción es de 0.285 s⁻¹. La energía de activación del proceso fue de 10.18 kJ mol⁻¹.

4.5. Comparativo del uso de ácido oxálico y ácido fosfórico en la remoción de hierro para el blanqueo de una arcilla caolinítica.

En el presente apartado se presenta el estudio comparativo del uso de ácido oxálico y ácido fosfórico como agentes lixiviantes en la remoción de hierro para el blanqueo de la arcilla caolinítica. En ambos casos se comparó el efecto de la concentración: oxálico (0.01, 0.1 y 0.5 M) y fosfórico (0.1, 0.5 y 1 M)) y el pH oxálico (1.5 y 2.5) y fosfórico (1 y 3), en el rango de temperatura 25 °C - 100 °C en un tiempo de 2 h.

4.5.1. Efecto de la concentración

El efecto de la concentración de ambos ácidos sobre el porcentaje de disolución de hierro a 100 °C durante 2 h, se muestra en la figura 4.37. Se observa que los porcentajes de disolución de hierro aumentan conforme aumenta la concentración en ambos ácidos, pero los porcentajes de disolución de hierro son diferentes: el porcentaje de disolución con ácido fosfórico es mayor (98%) que (97%) del ácido oxálico.

Los resultados encontrados en este estudio concuerdan con otros estudios [23,26-27,33,40,42]. En todos, el comportamiento es de la misma manera, aumento

en el porcentaje de disolución al incrementar la concentración de la solución lixiviante.

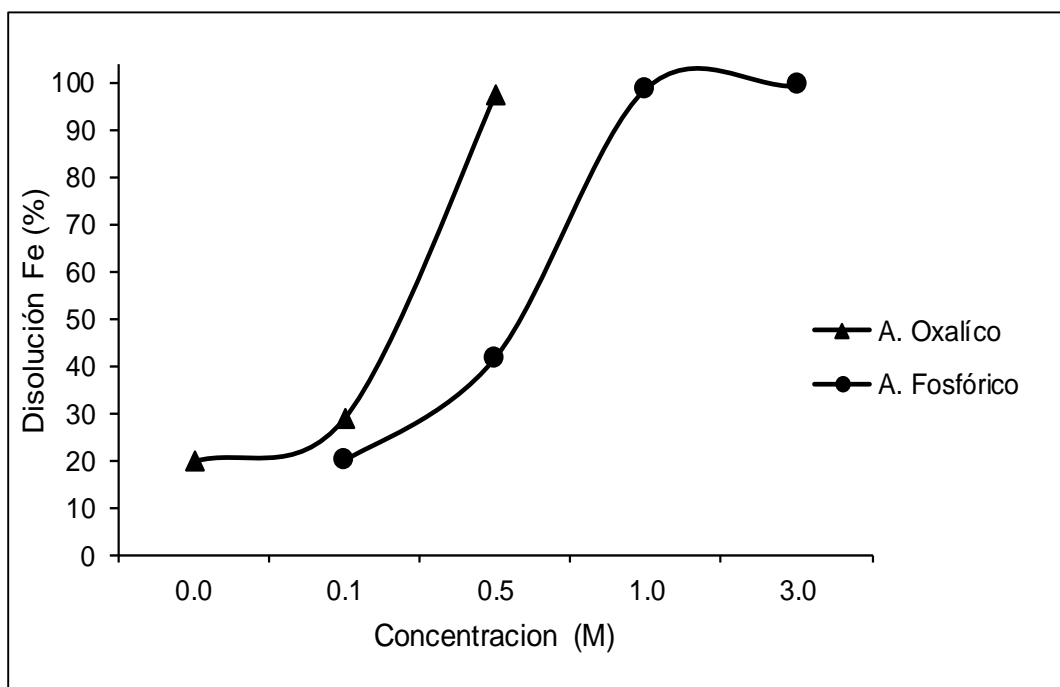


Figura 4.37. Efecto de la concentración de los ácidos oxálico y fosfórico sobre la disolución de hierro, pH 1.5 y 1, respectivamente. 100 °C.

4.5.2. Efecto de la temperatura

Con el fin de estudiar el efecto de la temperatura sobre el porcentaje de disolución de hierro se realizaron diversos experimentos en el intervalo de temperatura de 25 °C - 100 °C con soluciones 0.5 M de ácido oxálico y 1.0 M de ácido fosfórico, con un pH constante de 1.5 y 1, respectivamente. Las curvas típicas de disolución se muestran en la figura 4.38. En esta figura se puede observar que el porcentaje de disolución es muy sensible a la temperatura. También muestra que la disolución de hierro es muy lenta a temperaturas en el intervalo de 25 °C-60 °C, pero el porcentaje de disolución aumenta por encima de esta última temperatura.

Esto indica que una velocidad de reacción razonable sólo puede lograrse a temperaturas superiores a 80 °C. También indica que la disolución de hierro utilizando ambos ácidos tiene que ser activada térmicamente para ser eficiente, este comportamiento es similar a otros estudios reportados [23,26-28,33,40,42].

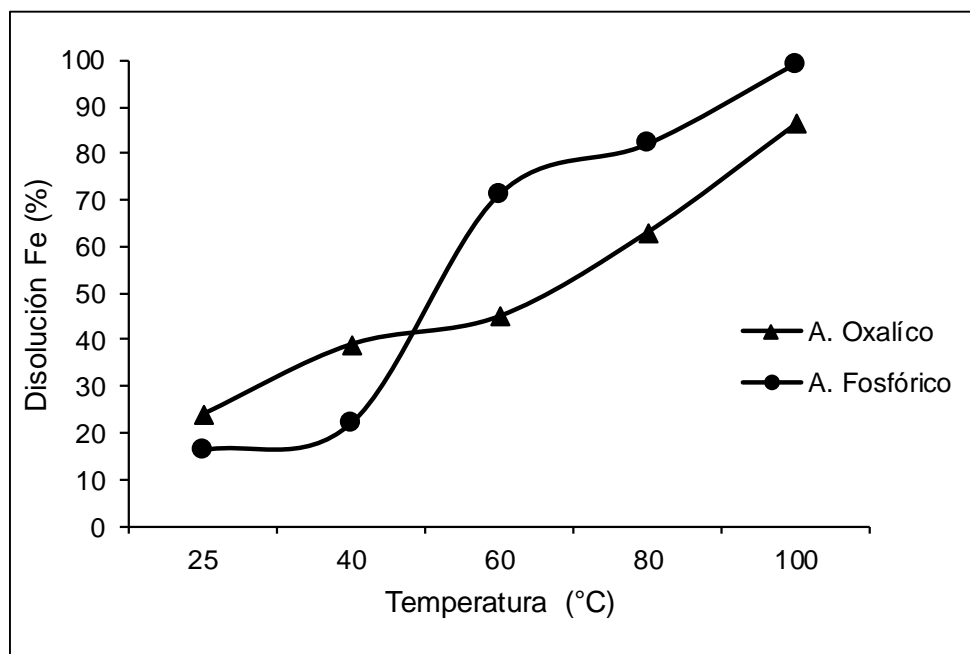


Figura 4.38. Efecto de la temperatura sobre la disolución de Fe, concentración 0.50 M y 1.0 M y pH 1.5 y 1, ácido oxálico y ácido fosfórico, respectivamente.

4.5.3. Efecto del pH

El efecto del pH se estudió a través de una serie de experimentos realizados a 100 °C, en soluciones de ácido oxálico (0.5 M) y ácido fosfórico (1.0 M) y con valores de pH de 1.5 y 2.5 y 1 y 3, respectivamente. Los resultados se presentan en la figura 4.39. El porcentaje de disolución de hierro se ve afectado significativamente por el pH. El porcentaje de disolución óptima se observó a pH 1.5 y 1, respectivamente.

En ambos casos, el pH afecta a la especiación en solución. En soluciones fuertemente ácidas (1-1.5), los iones de hierro están complejados como: $Fe(C_2O_4)_2^{2-}$ (ácido oxálico) y $FeH_2PO_4^+$ (ácido fosfórico).

Cuando se incrementa el valor de pH, la cantidad de iones responsables de la disolución empieza a disminuir, y para valores de pH superiores a 1.5, la mayoría los iones de hierro se encuentran formando este complejo $\text{FeC}_2\text{O}_4(\text{s})$ (ácido oxálico) y $[\text{FePO}_4 : 2\text{H}_2\text{O}]$ (ácido fosfórico), que tiende a precipitar. De lo anterior se deduce que la complejación de los iones de hierro debe estar en soluciones fuertemente ácidas. Esto se ha encontrado experimentalmente a valores de pH entre 1.5 y 1, respectivamente.

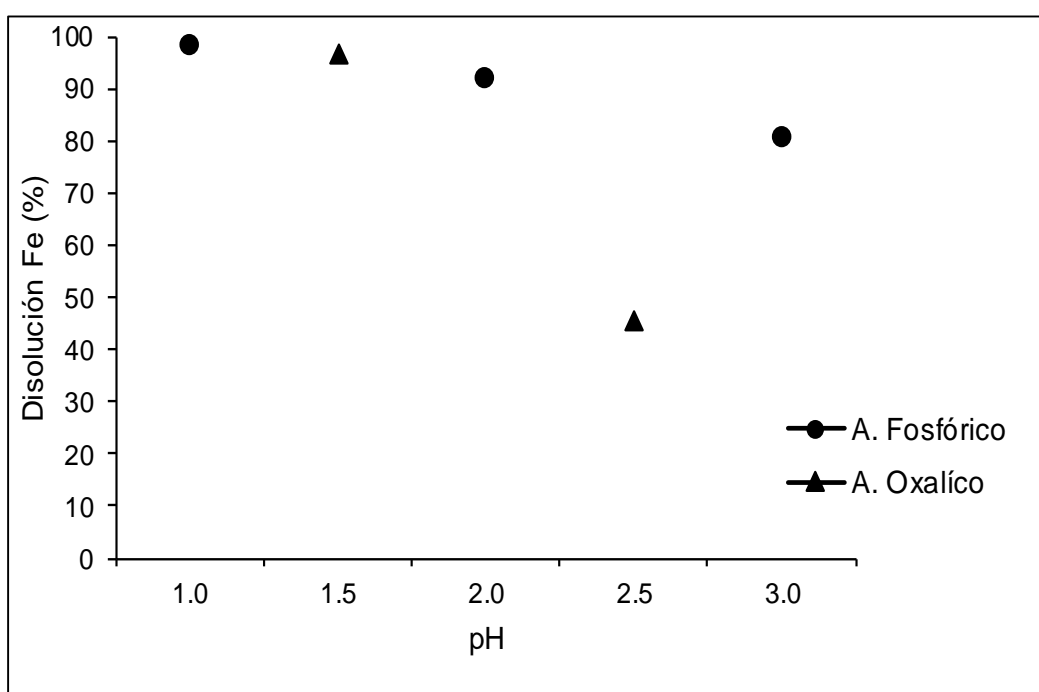


Figura 4.39. Efecto del pH sobre la disolución de Fe del mineral caolinítico, concentración 0.50 M y 1.0 M, ácido oxálico y ácido fosfórico, respectivamente. 100 °C.

4.5.4. Índice de blancura

En lo que respecta al índice de blancura se muestra la tabla comparativa 4.11., con los porcentajes de disolución de hierro y su relación directa con el color para ambos medios ácidos. En la figura 4.38 de la misma manera se representan estos

valores, los experimentos se realizaron a una concentración de ácido oxálico 0.50 M y ácido fosfórico 1.0 M, 100 °C.

Tabla 4.11. Comparativo de índice de blancura: ácido oxálico Vs. ácido fosfórico.

tiempo (min)	Disolución Fe (%)		Índice de blancura (%)	
	A. Oxálico	A. Fosfórico	A. Oxálico	A. Fosfórico
0	0	0	87.70	87.70
5	55.87	52.54	90.32	90.00
15	75.00	74.49	91.72	91.00
30	92.52	81.43	91.97	92.00
45	93.35	86.38	92.00	92.20
60	94.00	92.06	92.40	92.50
90	96.00	96.45	93.11	92.80
120	96.71	98.65	93.55	93.00

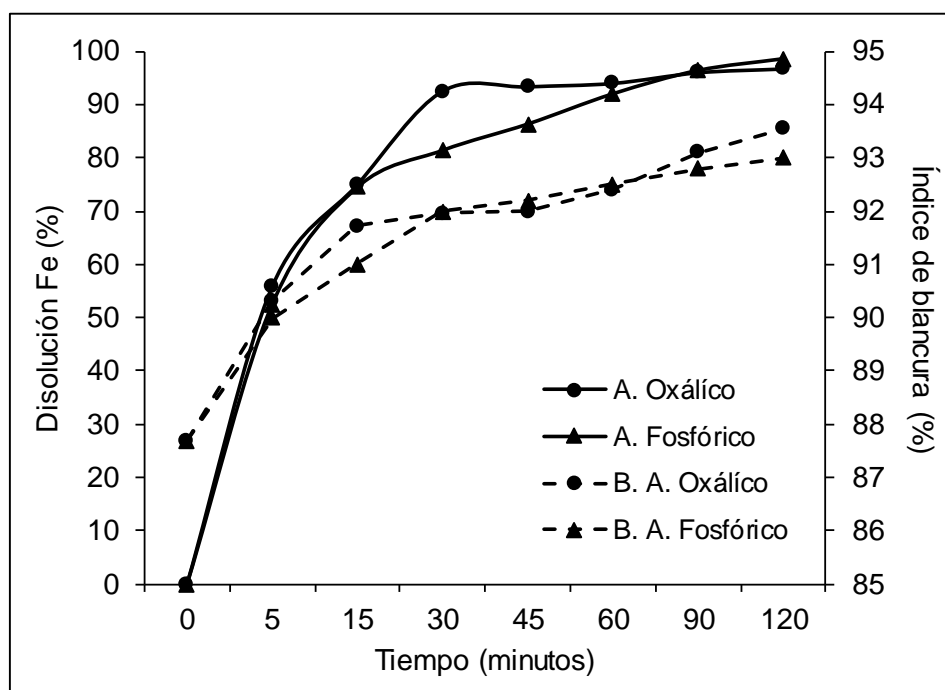


Figura 4.40. Extracción de hierro, así como el índice de blancura obtenido a una concentración de ácido oxálico 0.50 M y ácido fosfórico 1.0 M, 100 °C.

4.5.5. Conclusiones parciales

1.- Ambos ácidos son excelentes reactivos de lixiviación en la purificación de las impurezas de hierro de la arcilla caolinítica.

2.- Las variables estudiadas: concentración, temperatura y el pH afectan significativamente a la disolución de hierro.

3.- Los dos ácidos deben ser activados térmicamente para ser eficiente sobre 60 °C.

3.- El porcentaje de disolución disminuye a medida que se aumenta el pH, esto debido a la formación de complejos que tienden a precipitar.

4.- El porcentaje óptimo de la disolución de hierro fue del 97% (ácido oxálico) y 98% (ácido fosfórico) en las condiciones experimentales: temperatura 100 °C, 120 minutos, pH 1.5 y 1, concentración 0.5 M y 1.0 M, ácido oxálico y ácido fosfórico, respectivamente.

CONCLUSIONES GENERALES

CONCLUSIONES GENERALES

Durante este estudio se caracterizó y benefició el mineral caolín proveniente del municipio de Agua Blanca de Iturbide, Hidalgo (México).

La caracterización mineralógica efectuada por difracción de rayos x reveló la naturaleza de las fases cristalinas presentes en el mineral, muestra que está constituida principalmente por la especie caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), con menores contenidos de sílice en forma de cuarzo (SiO_2) y tridimita (SiO_2). El hierro que se considerado como impureza, fue identificado como magnetita (Fe_3O_4), hematita (Fe_2O_3), óxido titano-ferroso (Fe_2TiO_4) y greigita (Fe_3S_4).

La composición química inicial, mostró que los óxidos de silicio representan el 54.30%, seguido de los óxidos de aluminio con 43.10%, el contenido de hierro es 0.70% reportado como hematita, además de otros óxidos no ferrosos que son característicos de esta arcilla.

Los resultados del análisis químico del mineral beneficiado presentan una gran similitud con respecto a los iniciales, sin embargo, en los contenidos de hierro si hay diferencia, ya que disminuyeron aproximadamente un 80% respecto al porcentaje inicial.

Físicamente se observó por medio de microscopía óptica que el mineral presenta un tamaño de partícula heterogéneo. Se aprecian pequeños puntos rojos adsorbidos en la superficie del mineral en forma de partículas puntuales y liberadas, que pueden ser compuestos de hierro en forma de óxido e hidróxido, también muestra pequeñas partículas que pueden ser cuarzo diseminadas por todo el mineral.

Las micrografías obtenidas de la microscopía electrónica de barrido mostraron la presencia de partículas planas de geometría hexagonal con dimensiones de 1-5 μm , los cuales tienden a apilarse, esta geometría corresponde, según la literatura, a la presencia de cristales de caolinita.

En cuanto a la lixiviación del mineral caolinítico con soluciones de ácido oxálico, las principales variables estudiadas: concentración de ácido, temperatura y pH tienen una gran influencia en el porcentaje de disolución de Fe.

Por medio de análisis estadístico se logró establecer los parámetros óptimos de lixiviación para el ácido oxálico, siendo los siguientes: eliminación de 97% Fe, índice de blancura 93.50%, 100 °C, 0.35 M de ácido oxálico, pH 1,5 en un tiempo de 2h.

De acuerdo al estudio cinético de lixiviación se determinó el orden de reacción del proceso 0.29 s^{-1} . Una energía de activación de $50.32 \text{ kJ mol}^{-1}$ en el intervalo de temperatura (25 °C - 60°C). Este resultado confirmó que la disolución de hierro es controlada mediante reacción química. Por encima de este rango de temperatura, la energía de activación fue de $10.79 \text{ kJ mol}^{-1}$. Esto indica un cambio en la etapa controlante del proceso, que pasa a ser control por difusión a través de una capa de productos inerte, en el rango de temperatura de 60 °C - 100 °C.

En lo que respecta a la lixiviación del mineral caolinítico con soluciones de ácido fosfórico. Se determinó que el ácido fosfórico es un excelente reactivo de lixiviación, debido a sus propiedades, como alta solubilidad en agua, presenta tres protonaciones, una de ellas en medio ácido, además que se pueden utilizar las soluciones residuales de la lixiviación (previo estudio), para la fabricación de cerámicos especiales [37].

Los mejores resultados de lixiviación con ácido fosfórico en donde se obtuvo disolución de hierro del 98.65%, índice de blancura de 90%, fueron bajo las siguientes condiciones experimentales: temperatura 100 °C, concentración de ácido fosfórico 1 M, pH 1 en un tiempo de 2 h.

De acuerdo al estudio cinético de lixiviación, se determinó que la disolución de hierro es controlada por difusión a través de una capa de productos inerte. El orden de reacción fue de 0.285 s^{-1} y la energía de activación del proceso de $10.18 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Los resultados muestran que ambos ácidos son excelentes reactivos de lixiviación en la purificación de las impurezas de hierro del mineral caolín. Los cuales presentan una tendencia similar: deben ser activados térmicamente para ser eficientes, sobre 60 °C y el porcentaje de disolución disminuye a medida que se aumenta el pH, esto debido a la formación de complejos que tienden a precipitar.

El mineral ya beneficiado, por sus características, puede ser utilizado en industrias como la del papel, pintura, cemento, cerámica, hule y plástico (ver anexo 1 [64]), en algunos casos previa clasificación de tamaño y pruebas reológicas (por ejemplo viscosidad). Con lo cual se daría un impulso al desarrollo de la actividad económica del municipio y del estado de Hidalgo, proporcionando por consecuencia beneficios económicos y sociales a la comunidad.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] S. Mathur, «Kaolin flotation,» *Journal of colloid and interface science*, pp. 153-158, 2002.
- [2] J. Duke, «Clay brightness by flotation,» *US Pat 2*, pp. 894, 628, 1959.
- [3] E. Cundy, «Processing of clay,» *US Pat. 3*, pp. 257, 450, 1969.
- [4] S. Guggenheim, «Definition of clay and clay minerals. Joint report of the AIPEA and CMS nomenclature committees,» *Clays minerals*, vol. 43, pp. 255-256, 1995.
- [5] E. Kelly y D. Spottiswood, *Introducción al procesamiento de minerales*, México: Limusa, pp. 530, 1990.
- [6] W. M. Carty, *Science of whitewares*, New York: The American Ceramic Society, 1998.
- [7] C. S. Hurlbut, *Manual de Mineralogía de Dana*, 3 ed., Reverte, S.A, pp. 279-282, 1984.
- [8] Y. Hu y X. Liu, «Chemical composition and surface property of kaolins,» *MineralsEngineering*, vol. 16, p. 1279–1284, 2003.
- [9] F. Kelly, «Kaolin utilization in paper and paperboard grows beyond traditional U.S., U.K Deposits,» *Pulp & Paper*, vol. 77, n° 9, p. 34, 2003.
- [10] A. La Rosa Cabrera, «Minerales no–metálicos I,» de *Serie memorandum N° 8*, Lima-Peru, 1965.
- [11] J. González y M. d. C. Ruiz, «Bleaching of kaolins and clays by chlorination of iron and titanium,» *Applied clay science*, vol. 33, pp. 219-229, 2006.
- [12] V. Ambikadevi y S. Gopalakrishna, «Iron stain removal by bleaching and leaching techniques,» *In proceedings of 10th Kerala Science Congress*, pp. 445-448, 1997.
- [13] P. Raghavan, A. Chandrasekhar, Sathy y A. Demodaran, «Value addition of paper coating grade kaolins by the removal of ultrafine colouring impurities,» *International Journal of mineral processing*, vol. 50, pp. 307-316, 1997.

- [14] G. M. Harris, *Cinética química*, Barcelo: Reverté, pp. 1-53, 1973.
- [15] O. Levenspiel, de *Chemical reaction engineering*, 2 ed., New York, John Wiley, 1972.
- [16] S. R. Logan, *Fundamentos de cinética química*, Madrid: Addison. Wesley Iberoamericana, pp. 18., 1996.
- [17] Y. S. Hong y M. E. Wadsworth, *Cinética de los procesos de la metalurgia extractiva*, México: Trillas, pp. 19, 148-149, 168-170, 1986.
- [18] J. Arnau y R. Bono, *Diseños experimentales: prácticas*, Barcelona: Edicions Universitat Barcelona, 1997.
- [19] S. Patterson y H. Murray, *Industrial minerals and rocks*, S. Lefond, Ed., New York: AIME, pp. 519-585, 1975.
- [20] A. Avgustinik, «Cerámica,» de *Cerámica*, Barcelona, Reverté, S.A., 1983.
- [21] A. Norton, «Cerámica Fina,» de *Cerámica Fina*, Barcelona, Omega, 1983.
- [22] H. Murray, «Industrial clays case study,» *Min. Miner*, nº 64, pp. 1-9, 2002.
- [23] V. R. Ambikadevi and M. Lalithambika, "Effect of organic acids on ferric iron removal from iron-stained kaolinite.," *Appl. Clay Sci.*, vol. 16, pp. 133-145, 2000.
- [24] S. Chandrasekhar y S. Ramaswamy, «Influence of mineral impurities on the properties of kaolin and its thermally treated products,» *Applied Clay Science*, vol. 21, nº 3-4, pp. 133-142, 2002.
- [25] L. Eun-You y C. Kyung-Suk, «Microbial removal of Fe (III) impurities from clay using dissimilatory iron reducers,» *Bioscience and bioengineering*, vol. 87, nº 3, pp. 397-399, 1999.
- [26] S. Lee, T. Tran, B. Jung, S. Kim y M. Kim, «Dissolution of iron oxide using oxalic acid.,» *Hydrometallurgy*, vol. 87, pp. 91-99, 2007.
- [27] A. Martínez-Luévanos, M. G. Rodríguez-Delgado, A. Uribe-Salas, F. R. Carrillo-Pedroza and J. G. Osuna-Alarcón, "Leaching kinetics of iron from low grade kaolin by oxalic acid solutions.," *Applied Clay Science*, vol. 51, pp. 473-477, 2011.

- [28] F. Veglio y L. Toro, «Factorial experiments for the development of kaolin bleaching process,» *Int. J. Miner. Process.*, vol. 39, pp. 87-99, 1993.
- [29] L. Yan, S. Song, H. Nan, Y. Cheng, X. Li, Q. Kong y Y. Dai, «Development of Superconducting High Gradient Magnetic Separator for Beneficiation of Kaolin Clay,» *Proceedings of the Second World Congress on Non-Metallic Minerals*, pp. 17-21, 1978.
- [30] S. Shoumkov, Z. Dimitrov y L. Brakalov, «High gradient magnetic treatment of kaolin,» *Intercaram*, vol. 36, pp. 26-38, 1987.
- [31] L. Besraa, D. Senguptaa, S. Royb y P. Ay, «Flocculation and dewatering of kaolin suspensions in the presence of polyacrylamide and surfactants,» *International Journal of Mineral Processing*, vol. 66, pp. 203-232, 2002.
- [32] D. Panias, M. Taxiarchou, I. Paspaliaris, and A. Kontopoulos, "Mechanisms of dissolution of iron oxides in aqueous oxalic acid solutions," *Hydrometallurgy*, vol. 42, pp. 257-265, 1996.
- [33] F. Veglio, B. Passariello, L. Toro and A. M. Marabini, "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.*, vol. 35, p. 1680.1687, 1996.
- [34] L. de Mesquita, T. Rodrigues y S. Gomes, «Bleaching of Brazilian kaolins using organic acid and fermented medium,» *Miner. Eng.*, vol. 9, pp. 965-971, 1996.
- [35] S. Groudev, «Biobeneficiation of minerals raw materials,» *Miner. Metall. Process*, vol. 16, nº 4, pp. 19-28, 1999.
- [36] O. Borggaard, «Selective extraction of amorphous iron oxides by EDTA from Danish sandy loam,» *J. Soil Sci.*, vol. 30, pp. 727-734, 1979.
- [37] S. Arun, Y. Wagh y Y. Seung, «Chemically Bonded Phosphate Ceramics:III, Reduction Mechanism and Its Application to Iron Phosphate Ceramics,» *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 86, nº 11, pp. 1850-1855, 2003.
- [38] L. Liu, H. Gao y L. Zhang, «Techniquial study on highly pure quartz sand,» *Nonmet. Ores*, vol. 4, pp. 39-41, 1996.
- [39] N. J. Saikia, D. J. Bharali, P. Sengupta, D. Bordoloi, R. L. Goswamee, P. C. Saikia y P. C. Borthakur, «Characterization, beneficiation and utilization of a

- kaolinite clay from Assam, India,» *Applied Clay Science*, vol. 24, pp. 93-103, 2003.
- [40] S. Lee, T. Tran, Y. Park, S. Kim and M. Kim, "Study on the kinetics of iron oxide leaching by oxalic acid.," *Int. J. Miner. Process.*, vol. 80, pp. 144-152, 2006.
- [41] Taxiarchou, M. Taxiarchou, D. Panias, I. Douni, I. Paspaliaris and A. Kontopoulos, "Dissolution of hematite in acidic oxalate solutions.," *Hydrometallurgy*, vol. 44, pp. 287-299, 1997.
- [42] Z. Zhizhen, L. Jingsheng, L. Xiaoxia, H. Houquan, Z. Lifen y X. Tiantian, «High efficiency iron removal from quartz sand using phosphoric acid,» *International Journal of Mineral Processing*, n° 114, pp. 30-34, 2012.
- [43] N. Valverde, «Investigations on the rate of dissolution of ternary oxide systems in acidic solutions,» *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, vol. 81, n° 4, pp. 380-384, 1977.
- [44] A. E. Regazzoni y E. Matijevic, «Interactions of metal hydrous oxides with chelating agents. VI. Dissolution of a nickel ferrite in EDTA solutions.,» *Natl. Assoc. Corrosion Eng.*, vol. 40, n° 5, pp. 257-261, 1984.
- [45] R. M. Sellers y W. J. Williams, «High-temperature dissolution of nickel chromium ferrites by oxalic acid and nitrilotriacetic acid.,» *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, vol. 77, pp. 265-274, 1984.
- [46] I. G. Godchev y N. A. Kipriyanov, «Regular kinetic features of the dissolution of metal oxides in acidic media,» *Russ. Chem. Rev.*, vol. 53, n° 11, pp. 1039-1061, 1984.
- [47] N. Valverde y C. Wagner, «Considerations on the kinetics and the mechanism of the dissolution of metal oxides in acidic solutions,» *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, vol. 80, n° 4, pp. 330-333, 1976.
- [48] I. G. Gorichev y N. A. Kipriyanov, «Kinetics of the dissolution of oxide phases in acids.,» *Russ. J. Phys. Chem.*, vol. 55, n° 11, pp. 1558-1568., 1981.
- [49] D. A. Vermilyea, «The dissolution of ionic compounds in aqueous media,» *J. Electrochem. Soc.*, vol. 113, n° 10, pp. 1067-1070, 1966.
- [50] M. A. Blesa y A. J. Maroto, «Dissolution of metal oxides,» *J. Chim. Phys.*, vol. 83, n° 11/12, pp. 757-764, 1986.

- [51] R. Cornell y P. Schindler, «Photochemical Dissolution of Goethite in Acid/Oxalate Solution,» *Clays Clay Miner.*, vol. 35, nº 5, pp. 347-352, 1987.
- [52] E. C. Baumgartner, M. A. Blesa, H. A. Marinovich y A. J. Maroto, «Heterogeneous electron transfer as a pathway in the dissolution of magnetite in oxalic acid solutions,» *Inorg. Chem.*, nº 22, pp. 2224-2226, 1983.
- [53] M. A. Blesa, H. A. Marinovich,, E. C. Baumgartner y A. J. Maroto, «Mechanism of dissolution of magnetite by oxalic acid-ferrous ion solutions,» *Inorg. Chem.*, nº 26, pp. 3713-3717, 1987.
- [54] T. D. Waite y F. M. Morel, «Photoreduction dissolution of colloidal iron oxide: effect of citrate,» *J. Colloid Interface Sci.*, nº 102, pp. 121-137, 1984.
- [55] H. E. Rueda y R. L. Grassi, «Adsorption and dissolution in the system goethite/aqueous EDTA.,» *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 1, nº 106, pp. 243-246, 1985.
- [56] R. Torres, M. Blesa and E. Matijevic, "Interaction of metal hydrous oxides with chelating agents.," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 2, p. 134, 1990.
- [57] M. Blesa, H. Marinovich, E. Baumgartner y A. Maroto, «Mechanism of Dissolution of Magnetite by Oxalic Acid - Ferrous Ion Solutions,» *Inorg. Chem.*, vol. 26, pp. 3713-3717, 1987.
- [58] F. Al-Sogair, H. M. Marafie, N. M. Shuaib, H. B. Youngo y M. S. El-Ezaby, «Interaction of phosphate with iron (III) in acid medium, equilibrium and kinetic studies,» *J. Coord. Chem.*, vol. 55, nº 9, pp. 1097-1109, 2002.
- [59] B. Welz, Atomic absorption spectroscopy, Michigan: Verlag Chemie, 1976.
- [60] R. JENKINS y R. L. SNYDER, Introduction to X-ray Powder Diffractometry, I. John Wiley & Sons, Ed., New York, pp. 47-62, 1996.
- [61] G. González Mancera y . M. E. Noguez Amaya, Principios de microscopía electrónica de barrido y microanálisis por rayos X característicos, UNAM, Facultad de Química. 2006.
- [62] P. Capilla, J. Artigas y J. Pujol, Fundamentos de colorimetría, Valencia: Universitat de València, 2002.

[63] S. Mandal y P. Banerjee, «Iron leaching from China clay with oxalic acid: effect of different physico-chemical parameters,» *International Journal of mineral processing*, vol. 74, pp. 263-270, 2004.

[64] <http://www.quiminet.com/articulos/que-es-el-caolin-4174.htm>. Activa junio 2013.

GLOSARIO.

1. Adsorción.- Es una operación unitaria en la cual átomos, iones o moléculas son atrapados o retenidos en la superficie de un material.
2. Alícuotas.- La alícuota es una parte que se toma de un volumen (alícuota líquida) o de una masa (alícuota sólida) iniciales, para ser usada en una prueba de laboratorio, cuyas propiedades físicas y químicas, así como su composición, representan las de la sustancia original. Normalmente las alícuotas son el resultado de repartir un volumen inicial en varias partes iguales. Se suele medir en mililitros (mL) o gramos (g).
3. Complejación.- Son reacciones en las que un metal o ion central se une o compleja con sustancias llamadas ligandos, formando complejos o compuestos de coordinación.
4. Desorción.- La operación unitaria contraria a la adsorción se denomina desorción. Esta operación se realiza para la regeneración del lecho sólido colmatado de soluto, y para la recuperación del soluto adsorbido, si éste es económicamente interesante.
5. Disociación.- Es un proceso general en el cual complejos, moléculas y/o sales se separan en moléculas más pequeñas, iones o radicales, usualmente de manera reversible.
6. Energía de activación.- energía mínima que deben poseer las entidades químicas -átomos, moléculas, iones o radicales- para producir una reacción química. La energía de activación representa una barrera energética que tiene que ser sobrepasada para que la reacción tenga lugar.
7. Feldespatos.- Son un grupo de minerales formados por silicatos dobles de aluminio y de calcio, sodio, potasio, algunas veces de bario o mezclas de esas bases.
8. Filosilicatos.- Son una subclase de los silicatos que incluye minerales comunes en ambientes muy diversos y que presentan, como rasgo común, un hábito hojoso (phyllon = hoja) o escamoso derivado de la existencia de una exfoliación basal perfecta.

9. Floculación.- Es un proceso químico mediante el cual, con la adición de sustancias denominadas floculantes, se aglutinan las sustancias coloidales presentes en el agua, facilitando de esta forma su decantación y posterior filtrado.
10. Fusibilidad.- es la facilidad con que un material puede derretirse o fundirse. Es la propiedad que permite obtener piezas fundidas o coladas.
11. Glauconitas.- La glauconita es un mineral del grupo de los silicatos, subgrupo filosilicatos y dentro de ellos pertenece a las micas
12. Higroscópico.- Son higroscópicos todos los compuestos que atraen agua en forma de vapor o de líquido de su ambiente.
13. Ionización.- Es el fenómeno químico o físico mediante el cual produce iones, estos son átomos o moléculas cargadas eléctricamente debido al exceso o falta de electrones respecto a un átomo o molécula neutra.
14. Ligando.- Los ligandos son iones o moléculas que rodean a un metal, formando un compuesto de coordinación.
15. Meteorización.- es la desintegración, descomposición y disgregación de una roca en la superficie terrestre o próxima a ella como consecuencia de su exposición a los agentes atmosféricos y físico-químicos, con la participación de agentes biológicos.
16. Orden de reacción.- Es el parámetro que permite conocer la dependencia de la velocidad de la reacción con las concentraciones de los reactivos.
17. Protonación.- es la adición de un protón (H^+) a un átomo, molécula, o ion.
18. Topoquímicamente.- En la frontera de lo estático y lo dinámico están aquellos fenómenos lentos que tienen lugar en cristales y que se conocen con el nombre genérico de topoquímica.

ANEXO 1

ESPECIFICACIONES PARA CAOLÍN EN LAS DIFERENTES INDUSTRIAS

Especificaciones de caolín, grado recubrimiento para papel [64].

Tipo de producto	Blancura	Tamaño de la partícula %-2μ	Viscosidad @ 10 RPM, disco No. 3
No. 1			
Recubrimiento Standard	87-88	90-94%	500 cpe @ 70% sol
Premium	89-91	90-94%	500 cpe @ 70% sol
No. 2			
Recubrimiento Standard	86-87	80-84%	400 cpe @ 70% sol
Premium	88-90	80-84%	400 cpe @ 70% sol
Alto brillo			
Standard	86-88	95-98%	700 cpe @ 70% sol
Premium	89-90	98-100%	700 cpe @ 70% sol
Delaminado			
Standard	87-89	78-82% *	300 cpe @ 67% sol
Premium	89-90	78-82% *	300 cpe @ 67% sol
Calcinado **			
Alta opacidad	80-85	78-80%	500 cpe @ 50% sol
Standard	90-92	84-86%	500 cpe @ 50% sol
Premium	92-94	90-94%	500 cpe @ 50% sol

* Tamaño de la partícula delaminada inexacto debido al aspecto de la proporción

** También usado para relleno de papel, pintura y pigmento plástico

Especificaciones para caolín grado relleno para papel [64].

Tipo de producto	Blancura	Tamaño de la partícula % -2 μ	Viscosidad @ 10 RPM, disco No. 3
Relleno lavado en agua			
Standard	82-84	60-70%	400 cpe @ 70% sol
Premium	84-85	60-65%	400 cpe @ 70% sol
Relleno flotando en aire			
Standard	76-79	50-60%	400 cpe @ 70% sol
Premium	79-83	50-60%	400 cpe @ 70% sol

Especificaciones para caolín grado cerámico [64].

Tipo de producto	Blancura sin hornear	Tamaño de la partícula % -2 μ	Azul de metileno C.E.C. o % de óxido de fierro
Alta resistencia	78-83	55-65%	9-12 meq
Loza para baño	75-80	menos de 60%	menos de 0.5%
Fibra de vidrio	Ninguno	menos de 70%	menos de 0.5%

Especificaciones para caolín en las diferentes industrias [64].

PINTURAS	REFRACTARIOS	CEMENTO
Blancura y brillo superior a 83% Granulometría (100% pasando la malla 325) Abrasividad muy baja Tamaño de partícula que le de alto poder cubriente.	Alto contenido de sílice Bajo contenido de impurezas (óxidos de fierro, compuestos alcalinos y alcalinotérreos) Cono pirométrico superior a 35.	Se requiere que al quemar de color blanco. Gran cantidad de caolín destinado al cemento se usa tal cual es extraído y simplemente molido.

Especificaciones para caolín en la industria del plástico [64]

	Promedio del tamaño de partículas (m)	Área de superficie	Densidad	Dureza Mohs	Ratio del aspecto
Caolín	0.2 - 1.0	10 – 20	2.6	2.0 - 2.5	Medio
Carbonato de Calcio:					
Molido	5-15	1 - 5	2.7	3.0 - 3.5	Bajo
Precipitado	0.1 - 1.0	5 - 20	2.6	2.5 - 3.0	Bajo
Sílice:					
Molido	2 - 6	1-2	2.65	7.5	Bajo
Ahumado	0.04 - 0.05	50 –150	1.8 - 2.2	--	Bajo
	50 -75	--	0.1 . 0.7	5-6	Bajo
Alúmina	1-1.5	5	2.4	2-3	Bajo
Hidratada					
Mica	--	30	2.9	2.0 - 2.5	Alto
Talco	1 -1.5	6-10	2.8	1.5	Medio
Wollastonita	--	1	2.8 - 2.9	4.5 - 5.0	Alto

Tabla 5: Análisis químico típico y propiedades físicas de los caolines usados en plásticos [64].

Análisis químicos	Translink 445 (%)	Translink 555
Al₂O₃	44.6	44.6
SiO₂	52.3	52.3
Na₂O	0.1-0.2	0.1-0.2
TiO₂	1.7-1.9	1.7-1.9
CaO	0.03	0.03
Fe₂O₃	0.5-0.8	0.5-0.8
MgO	0.04	0.04
K₂O	0.1-0.2	0.1-0.2
LOI	0.3	0.3
Propiedades físicas		
Promedio tamaño de partículas (m)	1.4	0.8
Absorción de aceite (lb/l 00lb)	55-65	95-110
Brillo (GE)	90-92	90-92
Peso específico (lft3)	2.63	2.63
Densidad de la masa (lb/ft 3)		
Suelto	16	11
Apisonado	31	19
Valor de la masa/volumen (lb/Gal)	21.9	21.9