

DECOLORACIÓN DE ARCILLAS CAOLINÍFERAS POR LIXIVIACIÓN PARA LA OBTENCIÓN DE CAOLÍN CON ALTO ÍNDICE DE BLANCURA

HERNÁNDEZ HERNÁNDEZ R. A.¹, *LEGORRETA GARCÍA F.¹, HERNÁNDEZ
CRUZ L.E.¹, MATA MUÑOZ P.F.¹, OLVERA VENEGAS P. N.¹, MARTÍNEZ
LUÉVANOS., A.²

¹Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo,
Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales.
Carretera Pachuca – Tulancingo, Km 4.5 s/n, Mineral de la Reforma, Hgo.,
México., C.P. 42184.

²Universidad Autónoma de Coahuila
Blvd. V. Carranza y González Lobo s/n; Saltillo, Coah., México. C. P. 25280
felegorreta@hotmail.com

ABSTRACT

Beige kaolin clays were crushed and sieved. The mineral was characterized by X-ray diffraction and chemically analyzed by atomic absorption spectrophotometry. The material below 37 microns was leached with oxalic acid. A study of main variables of the leaching process in different ranges was realized: time (0 to 120 min), temperature (25 to 100°C) and acid concentration (0.01 to 0.5 M). Crystallographic analysis of the initial sample indicates the presence of kaolinite, iron oxides in the form of magnetite and iron-titanium oxides. By this method it was possible to obtain iron extraction percentages over 40% and whiteness index above to 90%.

Keywords: clays, kaolin, leached, oxalic acid.

RESUMEN

Arcillas caoliníferas de color beige fueron trituradas y tamizadas. El mineral fue caracterizado por difracción de rayos X y químicamente analizado por espectrofotometría de absorción atómica. El material inferior a 37 micrómetros fue lixiviado con ácido oxálico. Se realizó un estudio de las variables principales del proceso de lixiviación en diferentes rangos: tiempo de (0 a 120 min), temperatura (25 a 100°C) y la concentración del ácido (0.01 a 0.50 M). El análisis cristalográfico de la muestra inicial indica la presencia de caolinita, óxidos de hierro en forma de magnetita y óxidos de hierro-titanio. Utilizando éste método fue posible obtener porcentajes de extracción de hierro mayores de 40% e índices de blancura superiores al 90%.

Palabras clave: arcillas, caolín, lixiviación, ácido oxálico.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, el caolín es uno de los minerales más utilizados en la industria cerámica como materia prima dadas sus diversas aplicaciones en artículos de cerámica, refractarios, cemento, fibra de vidrio, etc., además es utilizado ampliamente en otras industrias como la de pintura, papel, pesticidas, farmacéuticos y cosméticos. En términos generales, se denomina caolín al mineral con alto contenido de caolinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Los principales yacimientos de este mineral alrededor del mundo se encuentran localizados en el sureste de Estados Unidos, Brasil, Francia, Reino Unido, Alemania y China (1).

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 (2 - 4). Por ejemplo, cantidades tan bajas como 0.4% de hierro (férrico) pueden ser suficientes para dar color a los depósitos de arcillas y reducir su refractariedad y blancura.

En muchos depósitos de arcillas caoliníferas la pigmentación roja o amarilla, se debe principalmente a la asociación de óxidos, hidróxidos y óxidos hidratados de hierro férrico, tal como hematina (rojo) y magnetita (rojizo café). Estos óxidos e hidróxidos se encuentran como capas, en granos individuales o como partículas finas muy discretas por todo el mineral (2).

Algunas propiedades físicas y químicas específicas del caolín dependen de su fuente geográfica y los métodos de procesamiento, tanto físicos como químicos (1, 6), dentro de los cuales se encuentra la lixiviación, la cual se basa en la remoción o reducción de los óxidos de hierro, dando como resultado concentrados caoliníticos que pueden ser competitivos hasta con caolines más finos, de mayor pureza que los caolines chinos (1, 6). La lixiviación de hierro de la arcilla roja de caolín es importante por las siguientes razones: (a) Se le puede encontrar aplicación en la producción de materiales refractarios; (b) es posible recuperar elementos tales como níquel, cobalto y cromo; (c) puede ser aprovechada para producir alúmina por procesos como el Bayer, o para producir anhídros cloroaluminio (7).

Algunos trabajos previos han reportado la lixiviación de caolín con varios reactivos químicos, tales como el ácido oxálico y otros ácidos orgánicos (7-9), en presencia de un medio fermentado, biolixiviación (4, 5, 10), etc., y todos ellos con la finalidad de reducir el contenido de hierro. Incluso en algunos se ha podido observar que se ha prestado considerable atención a los estudios de mecanismo con minerales sintéticos, tales como hematita, goetita y magnetita haciendo caso omiso de las

complejas interacciones que se pueden establecer en la disolución del hierro de los minerales industriales, como bauxita, caolín, sílice y arenas feldespáticas (8).

Razón por la cual en este trabajo se presenta el estudio de la lixiviación de arcillas caoliníferas con la finalidad de obtener las condiciones experimentales, tales como temperatura y concentración de ácido oxálico, que permitan obtener un mineral de caolín de alta blancura, con bajo contenido de hierro, y por consecuencia con mejores propiedades físicas y químicas para su uso en las diferentes industrias.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Materiales y reactivos

Se utilizó un mineral caolinítico proveniente del municipio de Agua Blanca de Iturbide, Hgo. (México) con contenido de óxido de hierro de 1.60% y un índice de blancura de 87.80%, el cual fue previamente sometido a una etapa de reducción de tamaño y clasificación; para lo cual, previamente se recolectaron muestras de tamaño de partícula promedio de 35 μm para emplearse en los experimentos de lixiviación. Como agente lixivante se utilizó ácido oxálico (Aldrich, grado reactivo). El sistema de lixiviación empleado consistió en una manta de calentamiento, un reactor de vidrio Pyrex de 500 mL con un refrigerante y agitación magnética. Se usó una centrífuga marca Cole Parmer, Mod. 345 para la separación sólido-líquido de las muestras recolectadas. La cuantificación de hierro disuelto o extraído fue determinada por espectrofotometría de absorción atómica (Perkin Elmer Co., Mod. 2380). El mineral lixiviado se caracterizó por difracción de rayos X (INEL mod. Equinox 2000)

Metodología para la Lixiviación del caolín

Los experimentos de lixiviación de caolín, para extraer al hierro, se realizaron en un reactor de vidrio de 500 mL que contenía la solución lixivante de ácido oxálico a la concentración deseada y a la temperatura previamente establecida; al alcanzarse la temperatura se adicionaron 40 gramos de muestra de caolín y a continuación se agitó con una barra magnética el sistema. Se tomaron 6 alícuotas a diferentes intervalos de tiempo durante el proceso de lixiviación (2 h) de 10 mL. Cada alícuota se centrifugó y del líquido clarificado se tomó otra alícuota de 5 mL para determinar el contenido de hierro mediante espectrofotometría de absorción atómica. En todos los experimentos se utilizó una relación sólido-líquido de 10 g de caolín-100 mL de solución lixivante. Se realizaron dos réplicas de dichos experimentos. Las variables de estudio fueron la concentración de ácido oxálico (0.01, 0.10 y 0.50 M) y la temperatura (25, 40, 60 y 100°C). En la tabla 1 se proporcionan las condiciones experimentales de lixiviación.

Tabla 1. Condiciones experimentales de la lixiviación del caolín.

Experimento	Concentración (a)	Temperatura (b)	Tiempo
	M	°C	h
1	0.01	25	2
2	0.10	25	
3	0.50	25	
4	0.01	40	
5	0.10	40	
6	0.50	40	
7	0.01	60	
8	0.10	60	
9	0.50	60	
10	0.01	100	
11	0.10	100	
12	0.50	100	

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se muestra el difractograma del mineral de estudio con tamaño promedio de 35 μm , en donde se pudo identificar que la caolinita, así como el sílice, en forma de cuarzo y tridimita, son los componentes mayoritarios. El hierro se considera como impureza y está presente como magnetita (Fe_3O_4), óxidos titano-ferrosos (Fe_2TiO_4) y greigita (Fe_3S_4).

Es importante hacer esta identificación ya que en diversos trabajos (2, 7, 8, 11) se ha reportado la disolución de la magnetita y greigita usando ácido oxálico. En este sentido, Cornell and Schindler (15), reportaron que la disolución de la hematita es mucho más lenta que para la magnetita y otros óxidos de hierro hidratados tales como la goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$) y la lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$); y plantean el uso de diferentes productos químicos y condiciones experimentales para explicar el mecanismo de disolución de la hematita y la magnetita.

La reducción del hierro férrico a hierro ferroso produce un gran aumento en el grado de disolución, debido a la mayor facilidad de enlace del Fe (II)-O en comparación con el enlace Fe (III)-O (16). Baumgartener en 1983 lo atribuyó al hecho de la relación carga-radio que es más pequeña cuando la superficie de la especie metálica se encuentra en su forma de valencia más baja, lo cual se traduce en un debilitamiento de los enlaces metal-oxígeno dentro de la red (17).

Por su parte Stone y Morgan en 1987 demostraron que la fase amakinite-Fe (II) es más soluble que la fase hematita-Fe (III) en un amplio rango de pH. Su modelo de disolución reductiva involucra las reacciones químicas de superficie siguientes: difusión de las moléculas reductoras a la superficie del óxido, la reacción química de superficie con la formación del complejo de y la esfera interna o el complejo de esfera exterior, la liberación de productos orgánicos oxidados liberación de iones metálicos reducidos.

Una vez que el complejo de la superficie se ha formado el mecanismo de disolución varía en función del tipo de mineral de hierro que se trate. En el caso de la magnetita, donde tanto los iones férricos y ferrosos están presentes en la superficie el mecanismo implica la disolución reductiva de iones Fe (III) de la superficie, y un proceso autocatalítico atribuible a la formación de oxalato ferroso (15, 16).

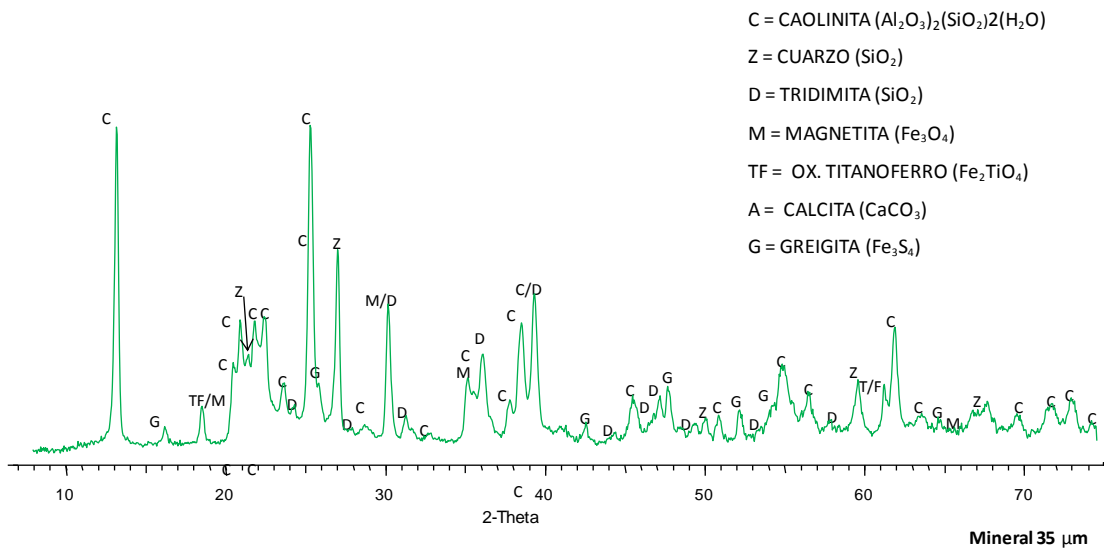


Figura 1. Diffractograma del mineral de estudio con tamaño promedio de partícula 35 µm.

Por otra parte, se seleccionó el ácido oxálico como agente lixivante, dado que diversos autores (2, 7,8, 10) han demostrado que este ácido es el más eficiente para la disolución de hierro en minerales arcillosos. Además, al ser un compuesto orgánico, no es agresivo al medio ambiente.

De acuerdo con el diagrama de Pourbaix para el sistema Fe-oxalato, (Figura 2), el hierro es soluble en ácido oxálico en el rango de pH de 0 a 9, aproximadamente, formando tres complejos: dioxalato férrico, Fe(C₂O₄)₂, dioxalato ferroso, Fe(C₂O₄)₂⁻², y trioxalato férrico, Fe(C₂O₄)₃⁻³ (Ayala Pérez y colab.(12)).

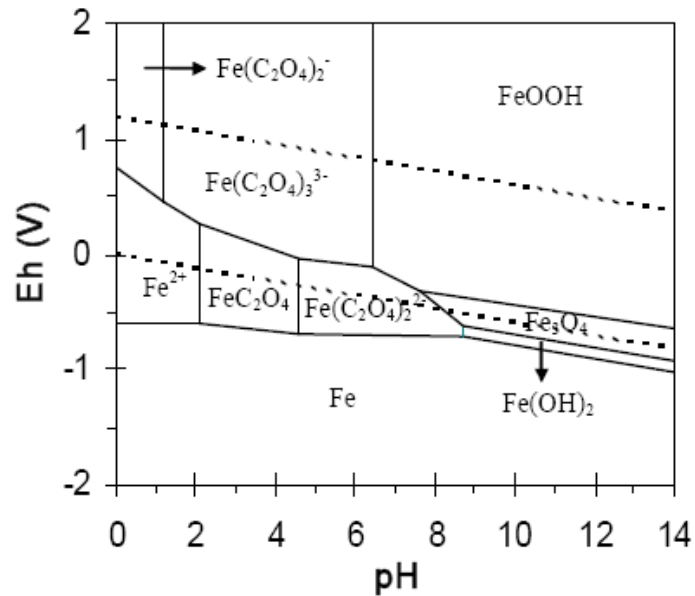


Figura 2. Diagrama de Pourbaix para el sistema hierro-oxalato (12).

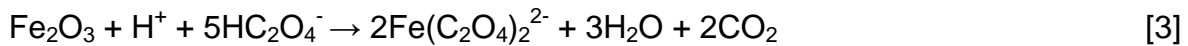
En solución, el ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) se disocia liberando el ion bioxalato (HC_2O_4^-):



Por su parte, el bioxalato formado se disocia liberando el ion oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$):



De estas especies, se considera que el bioxalato es el responsable de la disolución del hierro [12]:



Por tanto, las condiciones en el medio lixivante deben ser tales que favorezcan la prevalencia del ion HC_2O_4^- . Razón por la cual en este estudio de lixiviación se realizó la evaluación de los factores temperatura y concentración de ácido oxálico, obteniendo los resultados que a continuación se presentan. Cabe hacer mención que sólo se muestran los resultados de la concentración y temperatura más representativos.

En la Figura 3 se presentan la disolución de hierro (%) en función del tiempo 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 máximo de disolución del 43% en un tiempo de 2 horas.

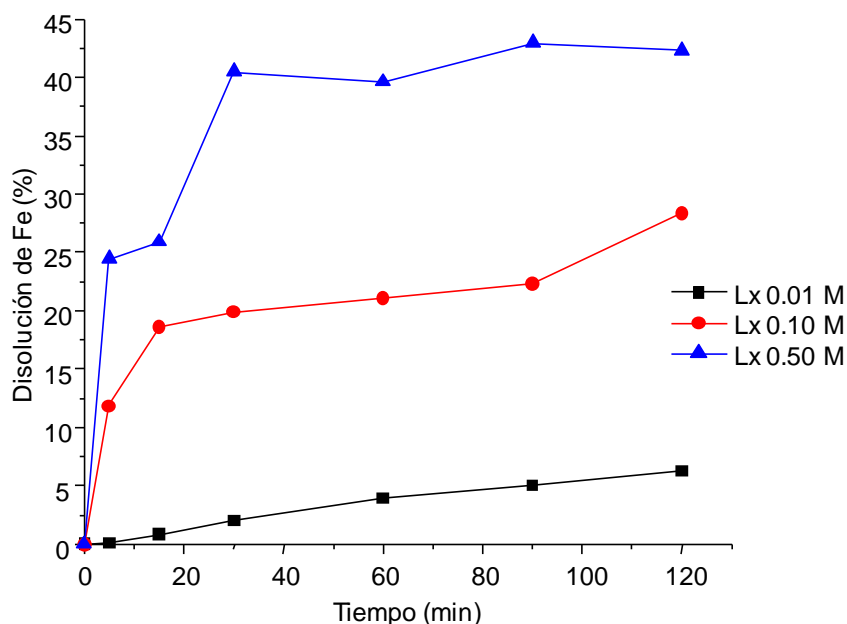


Figura 3. Extracción de hierro del mineral caolín a 100°C en función del tiempo a diferentes concentraciones de ácido oxálico.

Este comportamiento se atribuye a 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 reacción 2), 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 en 2000 que encontraron que el ácido oxálico fue 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 caolinítico y que al incrementar la concentración de ácido (0.05-0.15) aumenta la eficiencia de disolución de hierro (2).

En la Tabla 2 se muestran los resultados del porcentaje de hierro extraído, así como el índice o porcentaje de blancura obtenido a una concentración de ácido oxálico de 0.50 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% en un tiempo de 2 horas. Lo que confirma que a un menor porcentaje de óxidos de hierro, el índice de blancura aumenta.

Tabla 2. Porcentaje de hierro disuelto y el índice de blancura obtenidos a una concentración de ácido oxálico de 0.50 M, a 100°C.

Concentración (M)	Tiempo (min)	Fe disuelto (%)	Índice de blancura (%)
0.50	5	24.44	90.32
	15	25.88	91.72
	30	40.48	91.97
	60	39.64	92.04
	90	42.41	93.11
	120	42.93	93.55

En la Figura 4, 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, 40, 60 y 100°C).

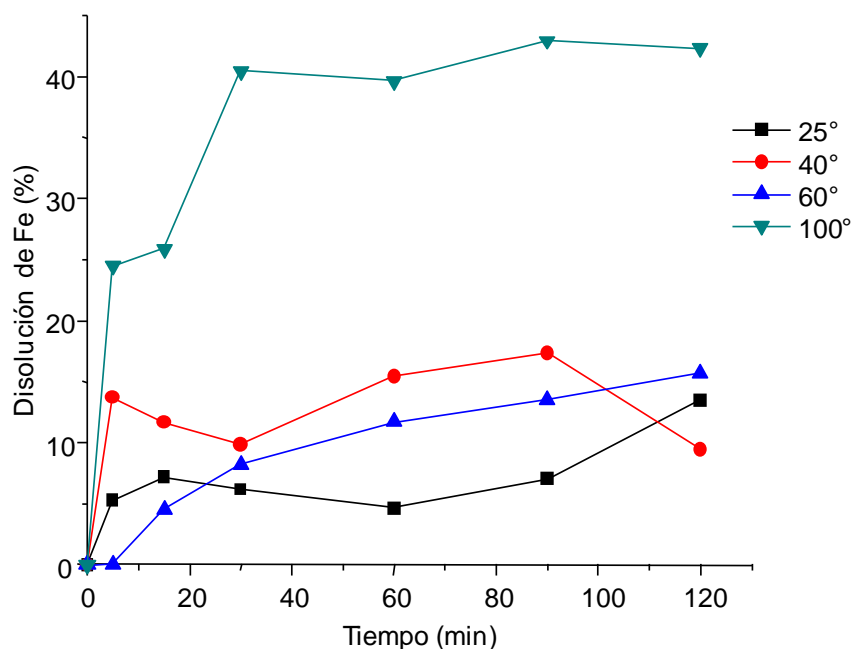


Figura 4. Extracción de hierro del mineral caolín con ácido oxálico 0.50 M en función del tiempo a diferentes temperaturas.

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 que sea eficiente. Lo cual, por otro lado, es un indicador de que el sistema presenta un control químico. Resultados parecidos para otros minerales caoliníticos han sido reportados por diversos autores como Mandal y Banerjee, (14) y Lee y col, (15).

CONCLUSIONES

En este trabajo se encontró que al utilizar ácido oxálico como agente lixivante a una concentración 0.50 M y a 100°C, en un tiempo de 2 horas fue posible decolorar arcillas caoliníferas provenientes del municipio de Agua Blanca de Iturbide, Hgo (México), obteniendo porcentajes de extracción de hierro de 43% y un índice de blancura de 93%. Se pudo observar 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.

Como trabajo futuro se hará un diseño factorial donde se estudiaran más a detalle éstas variables (concentración-temperatura), así como también el efecto del tiempo, pH y porcentaje de sólidos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo del Consejo de Ciencia y Tecnología del Estado de Hidalgo por los apoyos recibidos mediante el proyecto FOMIX No. 97367.

REFERENCIAS

1. Murray, H. H.: "Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview", Applied Clay Science., vol. 17, pp. 207-221, (2000).
2. Ambikadevi., V.R., Lalithambika., M. "Effect of organic acids on ferric iron removal from iron-stained kaolinite", Applied Clay Science., vol.16, pp. 133-145, (2000).
3. Chandrasekhar, Sathy, Ramaswamy, S., "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).
4. Eun-You L., Kyung-Suk C., "Microbial removal of Fe (III) impurities from clay using dissimilatory iron reducers", Bioscience and bioengineering, Vol. 87, No.3., pp. 397-399, (1999).
5. Lee Eun-Young, Cho Kyung-Suk., Ryu Hee Wook. 2002. "Microbial Refinement of Kaolin by iron-reducing bacteria". Applied Clay Science., Vol. 22, pp. 47-53, (2002).
6. Saikia, N.J., Bharali, D.J., Sengupta, P., Bordoloi, D., Goswamee, R.L., Saikia, P.C., Borthakur, P.C., "Characterization, beneficiation and utilization

- of a kaolinite clay from Assam, India, *Applied Clay Science*, Vol. 24, pp. 93-103, (2003).
7. Veglio F., Toro L., "Process development of kaolin pressure bleaching using carbohydrates in acid media". *Mineral processing*, Vol. 41, pp. 239-255, (1994).
 8. Veglio, F., Passariello, B., Toro, L., Marabini, A. M., "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. Res.*, Vol. 35, pp. 1680-1687, (1996).
 9. Groudev, S. N., "Biobeneficiation of mineral raw materials". *Miner Metall. Process.*, Vol. 16, no.4., 19-28, (1999).
 10. De Mesquita, L.M.S., Rodríguez, T., Gomes, S.S., "Bleaching of brazilian kaolins using organic acids and fermented médium". *Miner. Eng.*, Vol. 9, No.9, pp. 965-971, (1999).
 11. Sung Oh Lee, Tam Tran, Byoung Hi Jung, Seong Jun Kim, Myong Jun Kim "Dissolution of iron oxide using oxalic acid". *Science Direct Hydrometallurgy*, No. 87., pp 91-99, (2007)
 12. Ayala Perez G., Z., Vargas Rodríguez Y., C., Córdoba Tuta E., M., "Beneficio de una arcilla caolinítica de la region de barichara (santander) para la fabricación de refractarios". *Dyna* No. 164, pp. 29-38, (2010).
 13. Mandal, S. K. and Banerjee, P. C. "Iron leaching from China clay with oxalic acid: effect of different physicochemical parameters", *Int. J. Miner. Process*, Vol. 74., pp., 263-270, (2004).
 14. Lee, S. O., Tran, T., Park, Y. Y., Kim, S. J. and Kim, M. J. "Study on the kinetics of iron oxide leaching by oxalic acid", *Int. J. Miner. Process*, Vol. 80., pp., 144-152, (2006).
 15. Cornell, R.M., Schindler, P.W., "Photochemical dissolution of goethite in acid/oxalate solution", *Clays Clay Miner.*, Vol., 35., No., 5., pp., 347-352, (1987).
 16. Baumgartener, E.; Blesa, M. A.; Marinovich, H. A.; Maroto, A. J. G., "Heterogeneous electron transfer as a pathway in the dissolution of magnetite in oxalic acid solutions"., *Inorg. Chem.*, Vol., 22., pp., 2224-2226, (1983).
 17. Waite, D.; Morel, F. M. M. "Photoreductive dissolution of colloidal iron oxide: Effect of citrate". *J. Colloid Interface Sci.*, Vol., 102., No.1., pp., 1211-137. (1984).
 18. Stone, A. T.; Morgan, J. J., "Reductive dissolution of metal oxides In *Aquatic Surface Chemistry*; Stumm, W., Ed.; Wiley: New York, (1987).