



"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"

# XXII CIME 2013



## ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE DISOLUCIÓN DE HIERRO DE UNA ARCILLA CAOLINÍTICA MEDIANTE EL USO DE TIOSULFATO DE SODIO Y ÁCIDO CÍTRICO

Patricia N. Olvera Venegas<sup>(1)</sup>, Leticia E. Hernández Cruz<sup>(1)</sup>, Gretchen T. Lapidus<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup>Universidad 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, C.P. 42184 Hidalgo, México. Correo electrónico: pattytolvera@gmail.com

<sup>(2)</sup>Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, depto. Ing. de Procesos e Hidráulica, Av. San Rafael Atlixco no.186, Col. Vicentina C.P. 09340 del. Iztapalapa, México

### RESUMEN

En el presente trabajo se estudió la cinética de disolución de hierro de una arcilla caolinítica proveniente del ejido El Carbonero, mina La Guadalupe en el municipio de Huyacocotla, Veracruz (México), mediante el uso de tiosulfato como agente reductor y ácido cítrico como agente complejante. Se determinó experimentalmente la naturaleza de la reacción y el efecto de parámetros tales como, temperatura y concentración del tiosulfato de sodio. El mineral se cribó en seco, obteniéndose tamaños de partícula entre -100 +250 mallas. Posteriormente, se caracterizó mediante difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de energías dispersivas (EDS) y espectrofotometría de Absorción atómica (AA). Se llevaron a cabo los experimentos de lixiviación, manteniendo constante la concentración de ácido cítrico a 0.9 M y pH=3, variando la temperatura (60, 75 y 90 °C) y la concentración de tiosulfato de sodio (0.1, 0.3, 0.5 M) dependiendo del parámetro estudiado. Se determinó que la velocidad de disolución de hierro aumenta con dichas variables.

Palabras clave: Arcilla caolinítica, óxidos de hierro, cinética.

### ABSTRACT

In the present work, the kinetics of dissolution of iron of kaolinitic clay from Ejido El Carbonero, La Guadalupe mine in Huyacocotla, Veracruz (Mexico), was investigated using thiosulfate as the reducing agent and citric acid as the complexing agent. The nature of the reaction and the effect of parameters such as temperature and concentration of sodium thiosulfate were studied experimentally. The ore was dry screened, obtaining a fraction with particle sizes between -100 +250 mesh. This was later characterized by X-ray diffraction (XRD), energy dispersive spectroscopy (EDS) and atomic absorption spectrophotometry (AA). Leaching experiments were conducted,



# XXII CIME 2013



maintaining constant the concentration of 0.9 M citric acid at pH = 3, varying the temperature (60, 75 and 90 ° C) and the concentration of sodium thiosulfate (0.1, 0.3, 0.5 M). The dissolution rate of iron was found to increase with these variables.

**KEY WORDS:** Kaolinitic clay, iron oxides, kinetics.

## INTRODUCCIÓN

La arcilla caolinítica es un aluminio silicato hidratado ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) y es una materia prima básica en la manufactura de cerámica, porcelana, producción de papel, pigmentos y rellenos. La arcilla se forma por la descomposición mecánica y química de las rocas; también depende de las condiciones atmosféricas y geológicas de la deposición, así como del grado de alteración de la arcilla. Los hidróxidos de hierro, usualmente de la forma Fe(III), son comúnmente precipitados o adsorbidos en la superficie de la arcilla o mezclados como una fase separada, hacen que la mayor parte del caolín sea inutilizable para su aplicación comercial debido a la blancura insuficiente y a la reducción de refractariedad de los productos. Por lo anterior, la calidad del caolín es medida en términos del contenido de hierro (Hosseini y col., 2007). Sus concentraciones pueden reducirse por procesos de lixiviación convencionales, donde se hace uso principalmente de dióxido de azufre, ditionito de sodio o tiourea y también de ácidos orgánicos comerciales como lo son el ácido cítrico y el ácido oxálico (Musial y col., 2011). La disolución de hierro ha sido descrita por varios modelos. Panias y colaboradores (Panias y col., 1996) han revisado las investigaciones existentes y sugirieron un mecanismo de disolución de los óxidos de hierro en ácidos orgánicos. El mecanismo comprendió tres procesos: (1) la adsorción del ligando de la solución a la superficie del óxido de Fe sólido, (2) la disolución no reductiva y (3) la disolución reductiva que consiste de un periodo de inducción y autocatalítico. Por otra parte, Taxiarchou y colaboradores (Taxiarchou y col., 1997) investigaron la cinética de disolución de la hematita en soluciones de ácido oxálico, el estudio indicó que la disolución de hierro fue significativamente dependiente de la temperatura y el pH de la solución madre, pero no fue afectado por la concentración de oxalato. Mandal y colaboradores (Mandal y col., 2004) estudiaron la cinética de disolución de hierro a partir de una arcilla y determinaron que la velocidad de disolución incrementa con el aumento de la temperatura. Lee y colaboradores (Lee y col., 2006) también estudiaron la cinética de disolución de hematita en ácido oxálico y encontraron que la disolución de hematita fue mejor descrito por el control de conversión progresiva. Hasta la fecha, no se han reportado trabajos en donde se describa el estudio cinético de la disolución de hierro mediante el uso de la combinación de un agente complejante y un agente reductor. Por tal razón, en el presente trabajo se



# XXII CIME 2013



determinó experimentalmente la naturaleza de la reacción y el efecto de los parámetros temperatura de trabajo y concentración del tiosulfato de sodio en la velocidad de disolución de los óxidos de hierro de una arcilla caolinítica utilizando como agente complejante al ácido cítrico y como agente reductor al tiosulfato de sodio.

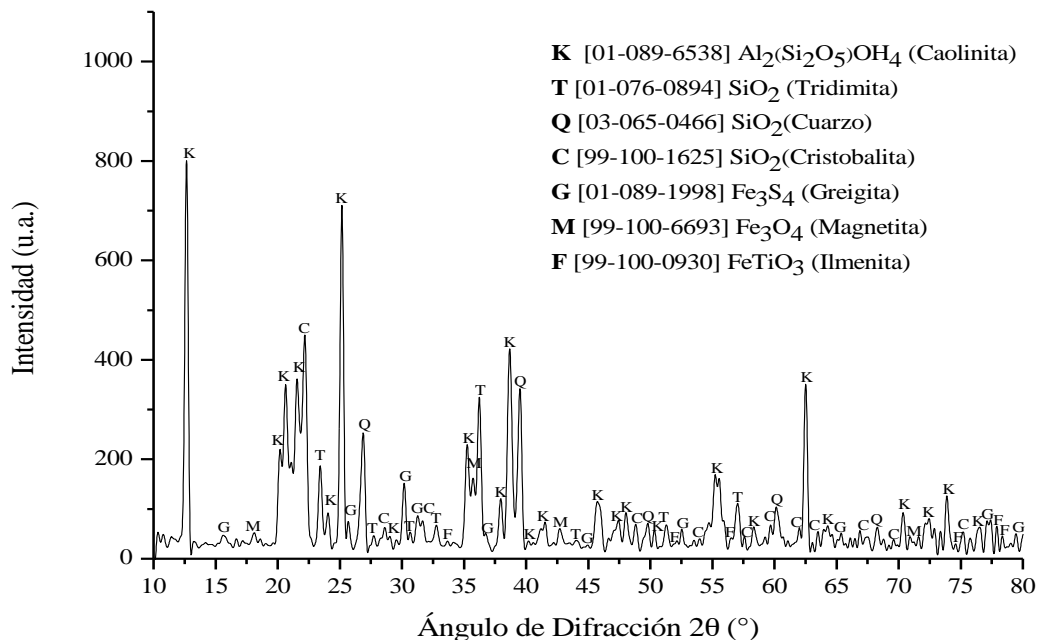
## DESARROLLO EXPERIMENTAL

La arcilla caolinítica proveniente de la mina la Guadalupe, ejido el carbonero en Huayacocotla Veracruz, México fue previamente reducida de tamaño y tamizada en seco, obteniéndose muestras de tamaño de entre -100 +250 mallas. Se tomaron muestras representativas de la arcilla tamizada y se caracterizó para conocer su composición química mediante difracción de rayos X (DRX) (XRD, GBC MMA) y espectroscopia de energías dispersivas (EDS) (SEM-EDS, JEOL JSM-6300). Los experimentos de lixiviación se llevaron a cabo en un reactor de vidrio de capacidad de 1 L, para la agitación y control de la temperatura se utilizó una parrilla de calentamiento y agitación con una barra magnética. Todos los experimentos se condujeron a 0.9 M de ácido cítrico, 5% en peso de la arcilla caolinítica y se varió la concentración de tiosulfato de sodio (0.1, 0.3 y 0.5 M). Se ajustó el pH a 3 con hidróxido de amonio y se midió continuamente con un pH-metro en la fase líquida (Corning Pinnacle 545 pH-meter). Todos los reactivos fueron de grado analítico (JT Baker). Las soluciones se prepararon utilizando agua desionizada (15 $\Omega$ ) y se alcanzó la temperatura deseada en el reactor (60, 75 y 90 °C) antes de agregar los sólidos. Se tomaron alícuotas a intervalos de tiempos preestablecidos, se centrifugaron para separar las fases y se analizó su contenido de hierro de la fase líquida utilizando espectrofotometría de absorción atómica (Perkin Elmer 2380).

## RESULTADOS

La velocidad a la que un precursor de hierro se disuelve puede tener un efecto significativo sobre el tipo y las propiedades de la fase final (Lee, 2005). Por tal razón, se llevó a cabo la caracterización química de la arcilla caolinítica. La figura 1 muestra su difractograma, en el cual se identificaron picos característicos de la fase caolinita ( $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)\text{OH}_4$ ) y de algunas impurezas como son la cristobalita ( $\text{SiO}_2$ ), tridimita ( $\text{SiO}_2$ ), cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ), greigita ( $\text{Fe}_3\text{S}_4$ ) y magnetita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Se pudo corroborar la presencia de algunos de estos compuestos por EDS (Tabla I), como son la sílice ( $\text{SiO}_2$ ) y la alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), los cuales son compuestos inherentes de la caolinita, así como la presencia de otras impurezas como son óxidos de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), óxido de sodio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), óxido de magnesio ( $\text{MgO}$ ), óxido de potasio ( $\text{K}_2\text{O}$ ), óxido de calcio ( $\text{CaO}$ ) y azufre (S).

El contenido de Fe, cuantificado mediante absorción atómica, resultó ser de 0.77%.



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

**Tabla I.** Resultados obtenidos por espectroscopia de energías dispersivas del mineral caolínítico.

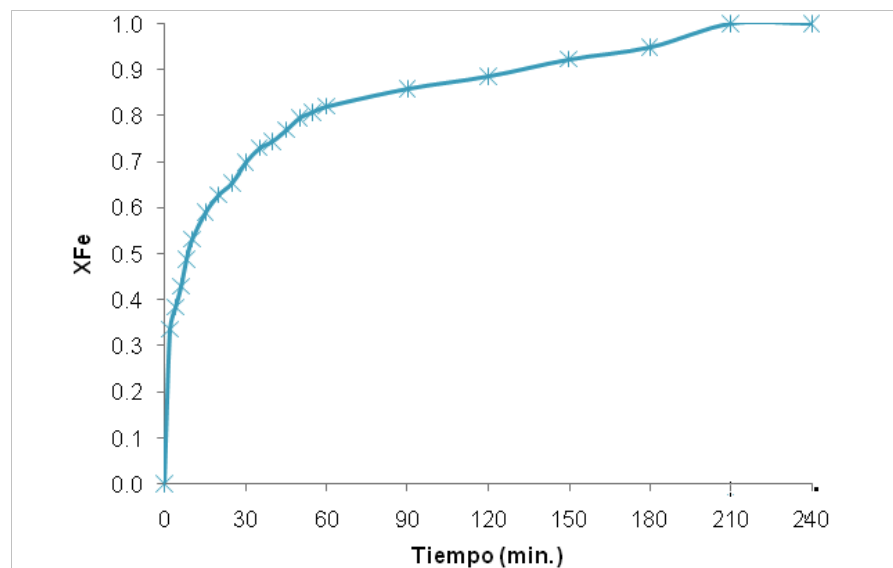
Mineral caolínítico			
Formula	% Peso	Formula	%Peso
SiO <sub>2</sub>	60.56	CaO	0.05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35.79	TiO <sub>2</sub>	1.32
Na <sub>2</sub> O	0.18	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.36
MgO	0.09	S	0.32
K <sub>2</sub> O	0.33	%Total	100

Con respecto a la disolución de hierro mediante ácido cítrico y tiosulfato de sodio, se realizaron una serie de experimentos. Las condiciones para uno de

ellos fueron 0.5 M de tiosulfato de sodio, 0.9 M de ácido cítrico, 90 °C y pH 3. El pH de la solución se mantuvo constante, adicionando manualmente hidróxido de amonio.

La figura 2, muestra la conversión del hierro con respecto al tiempo, hasta los 240 minutos, intervalo de tiempo al que se alcanza la máxima reacción de disolución de Fe. Además, se puede observar que no existe una zona de inducción, puesto que desde los primeros minutos, se presenta arriba de 30% del hierro disuelto. Sin embargo, existe la presencia de una zona muy amplia de disolución progresiva y una zona de estabilización, donde la disolución de Fe es cercana a 1.

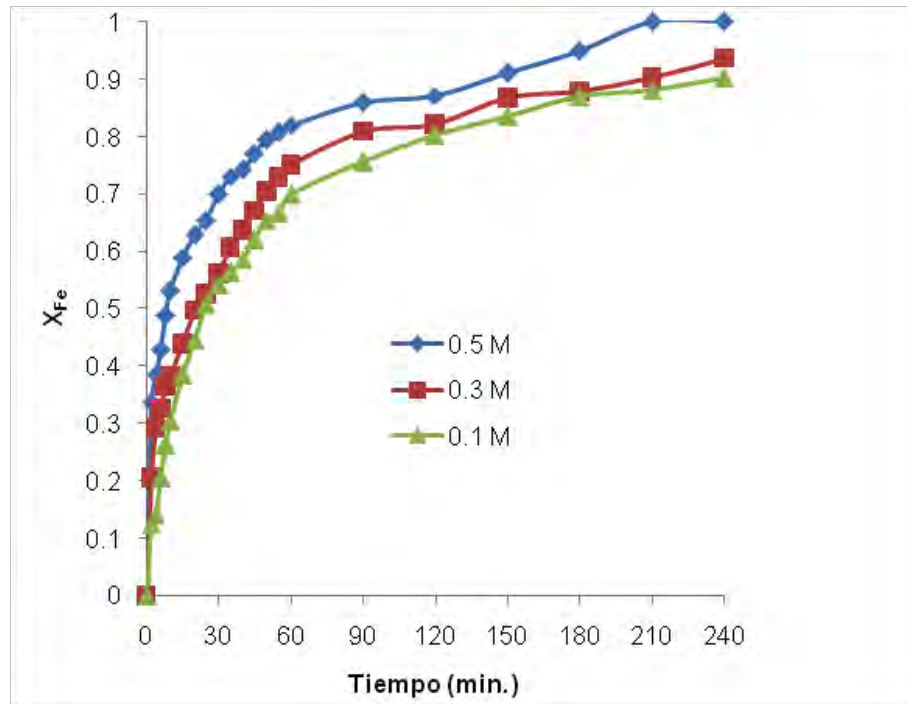
Para el estudio del efecto de la concentración de tiosulfato de sodio sobre la velocidad de disolución de hierro se realizaron experimentos a diferentes concentraciones de éste (0.1, 0.3 y 0.5 M), mientras que los demás parámetros se mantuvieron constantes (90 °C, pH3 y 0.9 M de ácido cítrico). En la figura 3, puede observarse que el incremento de la concentración de tiosulfato de sodio aumenta la fracción de hierro disuelto de la arcilla caolinítica, especialmente la lixiviación espontánea.



**Figura 2.** Fracción de hierro disuelto con respecto al tiempo, 0.5 M de tiosulfato de sodio, 0.9 M de ácido cítrico, 90 °C, pH 3.

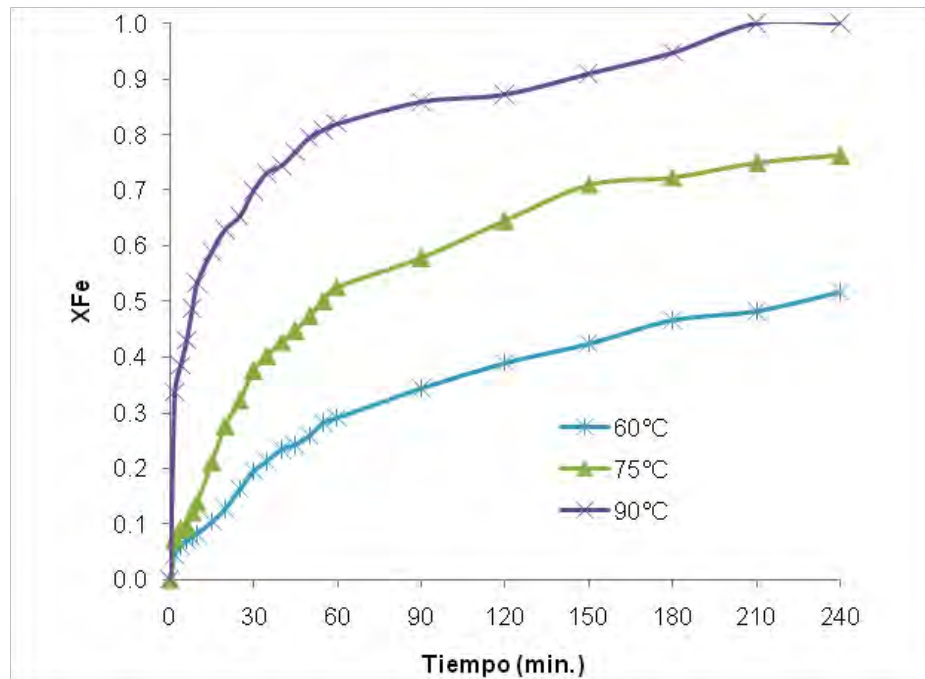
Con el objetivo de estudiar el efecto de la temperatura, se realizaron una serie de experimentos variando este parámetro (90, 75 y 60 °C), manteniendo los demás factores constantes (0.5 M de tiosulfato de sodio, 0.9 M de ácido cítrico y pH 3). La figura 4, muestra que el efecto de la

temperatura es significativo, desde un principio en la cinética de la extracción de hierro.



**Figura 3.** Fracción de hierro disuelto de la arcilla caolinítica con respecto al tiempo. Efecto de la concentración de tiosulfato de sodio (0.5, 0.3 y 0.1 M), 0.9 M de ácido cítrico, 90 °C y pH 3.





**Figura 4.** Fracción de hierro disuelto de la arcilla caolinítica con respecto al tiempo. Efecto de la temperatura (90, 75 y 60 °C), 0.5 M de tiosulfato de sodio, 0.9 M de ácido cítrico y pH 3.

Los resultados de los efectos temperatura y concentración de tiosulfato en la cinética de disolución del hierro (Figura 3 y 4) se analizaron por medio de un modelo de conversión progresiva para partículas porosas (Figura 5). El concepto de este modelo considera que el fluido reaccionante penetra y reacciona simultáneamente en toda la partícula sólida, pero con diferentes granos que contienen el hierro. El hierro está presente en tres fases distintas cuyas velocidades de reacción con los reactivos son diferentes.

En este caso, la reacción química controla el proceso de acuerdo con las ecuaciones [1] y [2] (Levenspiel, 1972),

$$1 - (1 - X_{Fe})^{1/3} = K_{exp} t \quad [1]$$

$$K_{exp} = \bar{v} K_q C_A^n / r_0 \quad [2]$$

Donde  $X_{Fe}$ , es la fracción de hierro disuelto,  $K_{exp}$  es la constante de velocidad experimental de la reacción,  $t$  es el tiempo,  $\bar{v}$  es el volumen molar del sólido,  $K_q$  es la constante química,  $C_A$  es la concentración del reactante,  $n$  es el orden de reacción y  $r_0$  es el radio inicial de la partícula.



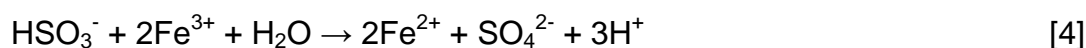
## XXII CIME 2013



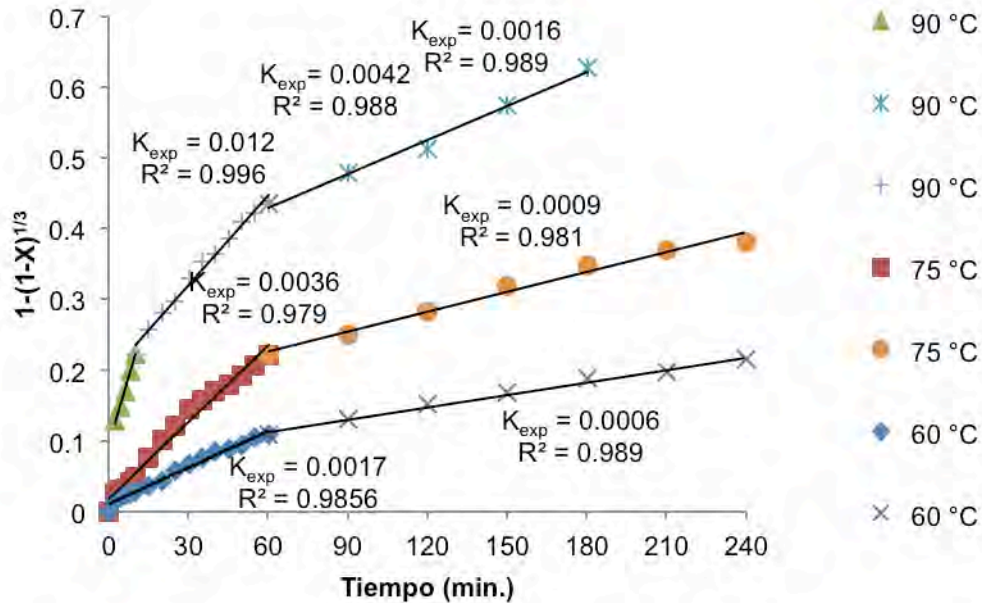
Se puede identificar en la figura 5 la presencia de por lo menos dos fases, las cuales reaccionan con velocidades distintas. Específicamente los resultados a 90°C, demuestran tres comportamientos, probablemente correspondientes a la disolución de hierro de la greigita, magnetita e ilmenita. En los primeros dos casos, una parte del hierro está presente como  $\text{Fe}^{3+}$  y requiere de un agente reductor para liberarse de sus compuestos, mientras para la ilmenita, todo está como ferroso.

Por otra parte, se elaboró un gráfica de tipo Arrhenius mostrando la variación de  $\text{Ln}K_{\text{exp}}$  frente  $1/T$  (Figura 6), las pendientes ( $K_{\text{exp}}$ ) utilizadas para este grafico, fueron las de los primeros 60 minutos, es decir, las de la reacción de la primera fase. T es la temperatura en el rango de 60-90 °C, dando como resultado una línea recta cuyo valor de la pendiente es  $(-E_a/R)$ . Su coeficiente de regresión lineal fue  $R^2$  0.97. Esto permitió calcular la energía de activación, siendo en este caso  $E_a = 65.48 \text{ KJ mol}^{-1}$ , este resultado confirma que la disolución de hierro de la arcilla caolinítica es controlada por la cinética química.

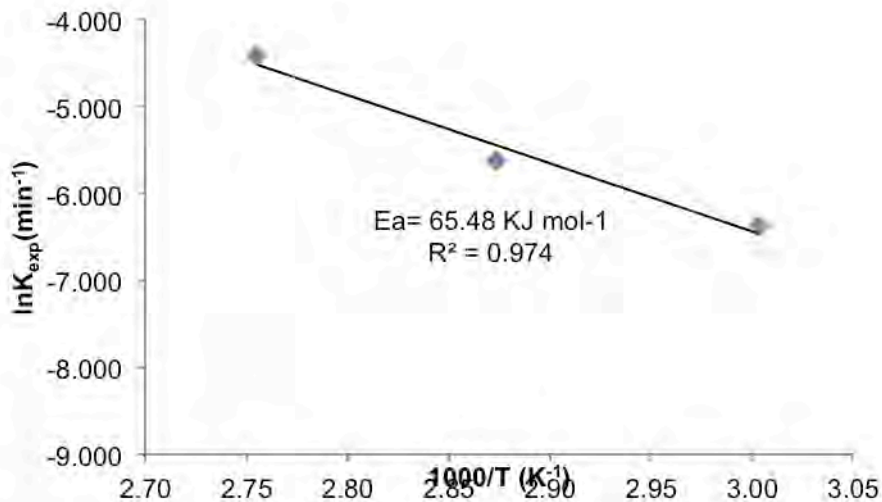
Para el caso de la greigita y la magnetita, que requerían que  $\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$ , se utilizó al tiosulfato como agente reductor. Se sabe que el tiosulfato se dismuta en soluciones ácidas formando el  $\text{SO}_2$ , ó  $\text{HSO}_3^-$ , reacción [3], que actúa como reductor de hierro de acuerdo a la reacción [4] (Senanayake, y col., 2011):







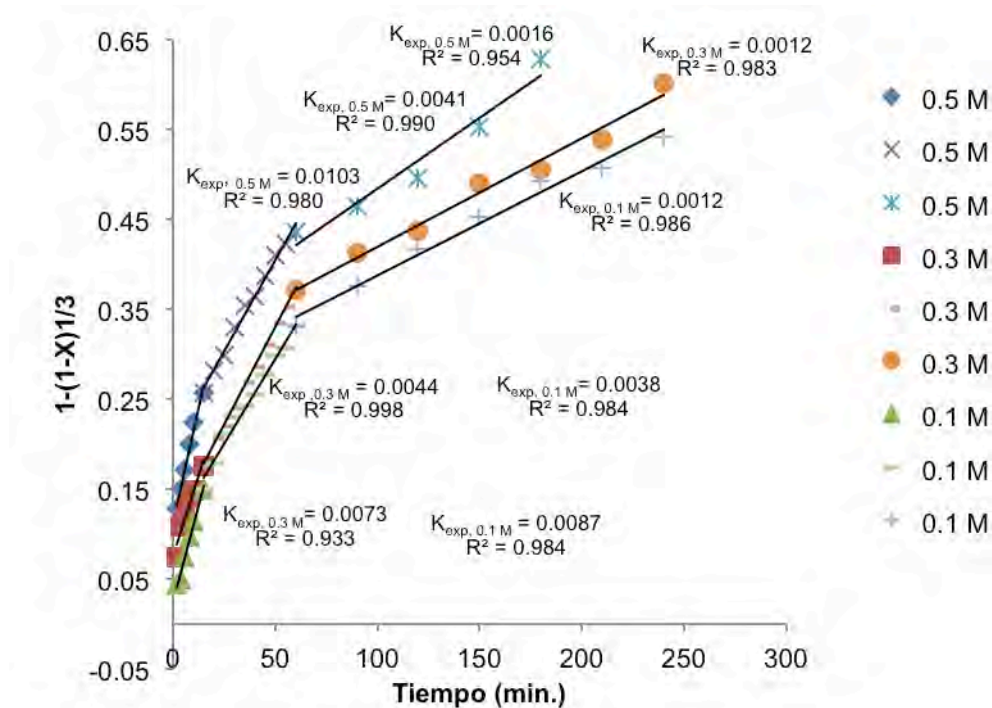
**Figura 5.** Representación grafica de  $1-(1-X)^{1/3}$  con respecto al tiempo de la disolución de hierro de una arcilla caolinítica a diferentes temperaturas (90, 75 y 60 °C), 0.5 M de tiosulfato de sodio, 0.9 M de ácido cítrico y pH 3.



**Figura 6.** Gráfico de Arrhenius para la disolución de hierro de una arcilla caolinítica (60-90 °C), 0.5 M de tiosulfato de sodio, 0.9 M de ácido cítrico y pH 3.

Del mismo modo, se calcularon las pendientes ( $K_{exp}$ ) para cada concentración de tiosulfato de sodio con sus respectivos coeficientes de

regresión lineal  $R^2$ . En la figura 7, se percibe que la cinética no depende de la concentración tan fuertemente, probablemente debido a que la reacción de dismutación (reacción [3]) no es linealmente dependiente sobre la concentración a este valor de pH, especialmente a bajos niveles de tiosulfato. Es interesante notar la manifestación de la cinética de las tres fases aun a bajas concentraciones.



**Figura 7.** Representación grafica de  $1-(1-X)^{1/3}$  con respecto al tiempo de la disolución de hierro de una arcilla caolinítica a diferentes concentraciones de tiosulfato de sodio (0.5, 0.3 y 0.1 M), 0.9 M de ácido cítrico, 90 °C y pH 3.

## CONCLUSIONES

En el presente estudio, se analizó la cinética de disolución de hierro de una arcilla caolinítica mediante el uso de tiosulfato de sodio y ácido cítrico. Mediante DRX, EDS y Absorción atómica se corroboró la presencia de 0.77 % de hierro en la arcilla caolinítica, presentándose principalmente las fases magnetita, greigita e ilmenita. El análisis de la naturaleza de la reacción no mostró la presencia de una zona de inducción puesto que desde los primeros minutos se encontró una fracción significativa de hierro disuelto. También, se presentó una zona amplia de disolución progresiva y una zona de estabilización. En la zona de disolución progresiva se observaron dos o más trayectorias del hierro disuelto, se atribuyeron a las fases magnetita, greigita



# XXII CIME 2013



e ilmenita, presentes en la partícula de hierro, las cuales fueron disueltas a diferentes velocidades. Los resultados mostraron que la temperatura y la concentración de tiosulfato de sodio son determinantes en la cinética de la reacción. La disolución de hierro de la arcilla caolinítica mediante tiosulfato de sodio y ácido cítrico siguió un control por reacción química, siendo su energía de activación calculada de  $65.48 \text{ KJ mol}^{-1}$ .

## REFERENCIAS

Hosseini, M.R., M. Pazouki, M. Ranjbar, y M. Habibian, Bioleaching of iron from highly contaminated Kaolin clay by *Aspergillus niger*, *Applied Clay Science* 37, nº 3-4, 251-257, 2007.

Lee, S. O., Dissolution of iron oxides by oxalic acid, Sydney, Australia, The University of New South Wales, 2005.

Lee, S. O., T. Tran, Y.Y. Park, S. J. Kim, y M. J. Kim, Study on the kinetics of iron oxide leaching by oxalic acid, *International Journal of Mineral Processing* 80, 144-152, 2006.

Levenspiel, O., Chemical reaction engineering, 2nd ed. John Wiley, New York, 1972.

Mandal, S.K., y P.C. Banerjee, Iron leaching from China clay with oxalic acid: effect of different physico-chemical parameters, *International Journal Mineral Processing* 74, nº 1-4, 263-270, 2004.

Musial, I., E. Cibis, y W. Rymow, Designing a process of kaolin bleaching in an oxalic acid enriched medium by *Aspergillus niger* cultivated on biodiesel-derived waste composed of glycerol and fatty acids, *Applied Clay Science* 52, nº 3, 277-284, 2011.

Panias, D., M. Taxiarchou, I. Douni, y I. Paspaliaris, Dissolution of hematite in acidic oxalate solutions: the effect of ferrous ions addition, *Hydrometallurgy* 43, 219-230, 1996.

Taxiarchou, M., D. Panias, I. Douni, P. Paspaliaris, y A. Kontopoulos, Dissolution of hematite in acidic oxalate solutions, *hydrometallurgy* 44, nº 3 287-299, 1997.

Senanayake G., Childs J., Akerstrom B. D., Pugaev D., Reductive acid leaching of laterite and metal oxides – A review with new data for Fe(Ni, Co)OOH and limonitic ore, *Hydrometallurgy* 110, nº 1-4, 13-32, 2011.