

ESTUDIO COMPARATIVO Y CARACTERIZACIÓN DE CAOLINES COMERCIALES DISPONIBLES EN LA ZONA DE PACHUCA, HIDALGO (MÉXICO)

J. C. FLORES SEGURA*, V.E. REYES CRUZ, F. LEGORRETA GARCÍA, E. M.
LOZADA ASCENCIO, M. A. VELOZ RODRÍGUEZ, L. E. HERNÁNDEZ CRUZ.
Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del
Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca–Tulancingo, Km 4.5 s/n, Mineral de la
Reforma, Hgo., México, C.P. 42184.

*Correo electrónico de contacto: carlosflores.segura@gmail.com

ABSTRACT

Three types of kaolin have been acquired from two major-trading companies in the Pachuca district, Hidalgo (México) the samples were: beige kaolin (MBG), white kaolin (MBL) from Molinos y Moliendas de Pachuca company and white kaolin (ABL) from Anfora company. They were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), whiteness index, particle size analysis (ATP), chemical analysis coupled plasma (ICP), and potential Z (pZ). The samples were compared with high purity commercial kaolin (BK). The characterization showed that MBL and ABL kaolins contain quartz and a high content of kaolinite, while MBG kaolin also contains maghemite and ferrous - titanium oxides. Chemical analysis showed that BK kaolin contains up to 59% Al_2O_3 while MBG samples, MBL, and ABL have between 35% and 48%. The whiteness index measured was 94.5% for kaolin BK, 89.7% for BMG, 93.89% for the MBL and 93.95% for the ABL.

Keywords: kaolin, clay, characterization.

RESUMEN

Se adquirieron tres tipos de caolines en dos empresas comercializadoras importantes en el distrito Pachuca, Hidalgo (México). Las muestras fueron: caolín beige (MBG), caolín blanco (MBL) de la empresa Molinos y Moliendas de Pachuca y caolín blanco (ABL) de la empresa Anfora. Éstos fueron caracterizados por difracción de Rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), índice de blancura, análisis de tamaño de partícula (ATP), análisis químico por plasma acoplado (ICP), y potencial Z (pZ). Las muestras se compararon con un caolín comercial de alta pureza (BK). La caracterización mostró que los caolines MBL y ABL contienen cuarzo y un alto contenido de caolinita, mientras que el caolín MBG contiene también maghemita y óxidos titano-férricos. El análisis químico demostró que el caolín BK contiene hasta 59% de Al_2O_3 mientras que las muestras MBG, MBL y ABL presentan entre 35% y 48%. El índice de blancura que se midió fue de 94.5% para el caolín BK, 89.7% para el MBG, 93.89% para el MBL y 93.95% para el ABL.

INTRODUCCIÓN

El caolín es un aluminosilicato hidratado producto de la descomposición de rocas feldespáticas, cuyo componente principal es la caolinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Existen diversos yacimientos de este mineral alrededor del mundo los cuales contienen diversas impurezas (tales como hematita, limonita, pirita, magnetita, cromita, etc.), según su origen geológico, y el grado de alteración del entorno donde se extrae la arcilla. Estos minerales aportan un número importante de elementos cromóforos como Cr, Mn y Ni, además de Fe y Ti, los cuales pueden pigmentar la materia prima y, por ende, el producto final procesado [1-2].

No obstante, el caolín es una arcilla muy versátil y se usa como materia prima en la elaboración de muchos productos de uso cotidiano tales como papel, cerámicas, pinturas, farmacéuticos y cosméticos, entre otros [3]. Sin embargo, dependiendo de las propiedades que requieran los productos finales serán las características que deba poseer el caolín, por ejemplo su composición química, coloración, morfología, tamaño de partícula, propiedades ópticas, comportamiento térmico, etc. En este sentido, dado el potencial de su aplicación industrial, diversos caolines provenientes de distintas regiones del mundo han sido caracterizados [4-7].

Por otro lado, los trabajos de investigación relacionados con caolines nacionales son muy escasos, por lo que las empresas mexicanas desconocen muchas veces la composición química y las propiedades que estos poseen. En consecuencia, la mayor parte del caolín que se consume en el país es importado desde otros países. Esto se puede ver reflejado en la balanza comercial del caolín mexicano que en el 2009 fue de \$620,983.00 dólares en exportaciones mientras que en importaciones fue de \$48,046,055.00 dólares, demostrando que se compró casi 78 veces el valor del caolín que se exportó [8].

En México, se cuenta con varios yacimientos de caolín ubicados en los estados de Chihuahua, Guanajuato, Michoacán, Veracruz e Hidalgo, principalmente [8]. No obstante, el caolín que se produce en estos estados es muy heterogéneo, clasificándose principalmente por su coloración, que va desde blanco hasta beige e incluso rojo. En el estado de Hidalgo, se cuenta con dos empresas en la zona de Pachuca, las cuales comercializan caolines de diferente calidad. Estas dos empresas son: Molinos y Moliendas de Pachuca y la empresa de fabricación de cerámicos Ánfora. No obstante, es necesario realizar una caracterización adecuada de estos caolines a fin de conocer sus propiedades y tener la facultad de predecir su comportamiento y potencialidad en los distintos procesos de fabricación de los productos que se elaboran dentro del estado, así como otras posibles aplicaciones.

Por lo anterior, en el presente trabajo se describen los resultados obtenidos de la caracterización de distintos caolines comerciales disponibles en la zona de Pachuca, Hidalgo realizada mediante diversas técnicas fisicoquímicas tales como difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, índice de blancura,

análisis de distribución de tamaño de partícula y potencial Z. Los resultados se compararon con un caolín comercial de alta pureza. Con esto se pretende impulsar el estudio de nuevas aplicaciones de estos caolines, así como la implementación de métodos alternativos que ayuden a disminuir las impurezas que contienen y mejorar sus propiedades físicas y químicas.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Materiales

Se estudiaron tres tipos de caolines. Las muestras fueron: caolín beige (MBG), caolín blanco (MBL) de la empresa Molinos y Moliendas de Pachuca el cual es extraído de la región de Agua Blanca de Iturbide, Hidalgo, caolín blanco (ABL) de la empresa Ánfora cuyo origen no pudo conocerse. Se compararon con un caolín comercial de grado alimentario considerado del alta pureza denominado (BK). A todas las muestras se les hicieron los siguientes análisis:

Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X fue realizada con el difractómetro de rayos X Inel, modelo EQUINOX 2000 con fuente de radiación Cu K α . Las muestras secadas a 120°C se pulverizaron en un mortero de ágata y se dispusieron en los portamuestras.

Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La morfología de las muestras fue observada mediante microscopio electrónico de barrido, modelo Jeol JSM 6300. Las muestras secadas a 120°C fueron previamente recubiertas con oro.

Índice de blancura

Se utilizó un espectrofotómetro marca Gretag Macbeth, modelo ColorEye® XTS; acoplado con el software para análisis de los datos de reflectancia Color IQC de la misma marca. Las muestras secadas a 120°C se molieron en un mortero de ágata y, posteriormente, se tamizaron a -100 mallas.

Análisis de tamaño de partícula

Una pequeña cantidad de muestra (~0.2 g), se colocó en aproximadamente 5 mL de agua desionizada y, posteriormente, se expuso a baño ultrasónico durante 3 min. Cada muestra se procesó mediante un analizador de tamaño de partícula por difracción de rayo laser marca Beckman Coulter, modelo LS13320.

Análisis químico por plasma acoplado ICP

Las muestras se digestaron con HF y H₃BO₃. Posteriormente, se analizaron con un espectrómetro de plasma por acoplamiento inductivo, marca Perkin Elmer, modelo Optima 3000XL.

Mediciones de potencial Z

Las muestras se diluyeron en agua desionizada, fijando los valores de pH entre 1 y 11 mediante la adición controlada de HNO₃ y NH₄OH. Para su análisis se usó un equipo marca Malvern International modelo 3000 Hsa con software incluido.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los difractogramas de los caolines analizados se describen en la figura 1. Todas las muestras presentan un alto contenido de caolinita (JCPDS 01-078-1996) y, en menor proporción, cuarzo (JCPDS 03-065-0466). No obstante, la intensidad y definición de los picos alrededor de 12 y 24.5°, presenta un mayor contenido de caolinita en las muestras ABL y BK. Por el contrario para la muestra MBL la fase mayoritaria es cuarzo, siendo esta su principal impureza, además de contener óxidos de titanio y hierro. Nótese que el color blanco de ésta muestra no refleja su calidad.

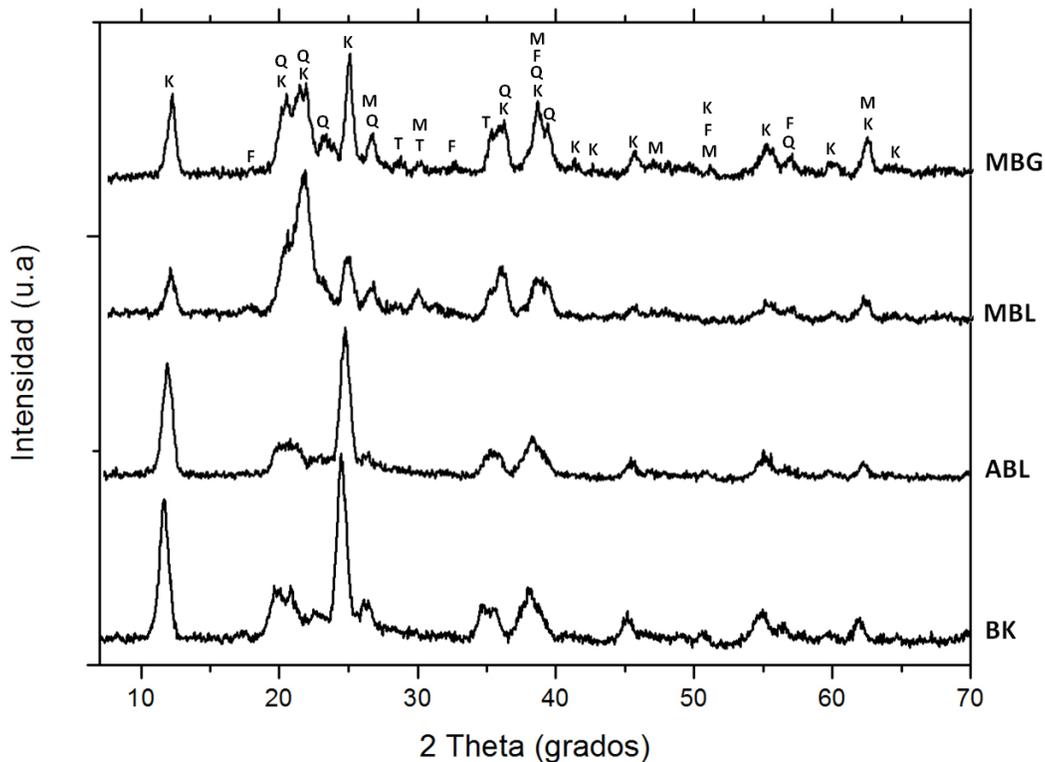


Figura 1. Difractogramas de rayos X de las muestras MGB, MBL, ABL y BK respectivamente (K=Caolinita; Q=Cuarzo; M=Maghemita; T=Óxidos de titanio; y F=Óxidos de hierro).

Por otro lado, se observan algunas impurezas representadas por maghemita y óxidos de hierro y titanio en las muestras MBG, MBL y en menor medida en la muestra BK, por lo que se puede decir en base a los difractorgramas que la muestra ABL es la que contiene menor cantidad de impurezas. La disminución de los picos correspondientes a estas impurezas en las muestras ABL y BK, puede explicar el aumento del índice de blancura de estos dos caolines respecto a la muestra MBG (Tabla 1), el cual aunque no muestra una diferencia numérica significativa, físicamente sí es posible apreciarla en su tonalidad.

Tabla 1. Índices de blancura medidos en las muestras de caolín.

Muestra	índice de blancura (%)
MBG	89.71
MBL	93.89
ABL	93.95
BK	94.50

Sin embargo, la obtención de valores altos en los índice de blancura sugieren que la presencia de las impurezas antes descritas no influyen de manera importante en esta característica de los caolines, pero si en su coloración ya que, por ejemplo, la muestra MBG, la cual posee el mayor contenido tanto de óxidos de hierro y titanio, presenta una coloración café-rojizo. Con respecto a la muestra MBL, la cual posee un alto índice de blancura, no presenta alta pureza, por lo que se puede decir que su blancura puede ser debida al alto contenido de cuarzo, como se corrobora en los análisis cristalográficos.

Por otra parte, los resultados obtenidos del análisis químico, Tabla 2, muestran contenidos importantes tanto de hierro como de titanio, sobretodo en la muestra MBG. Además, la proporción en peso observada entre la alúmina (Al_2O_3) y la sílice (SiO_2) no corresponde con la fórmula de la caolinita, la cual es 1:2, esto se debe a la presencia de cuarzo en exceso. Se presume que toda la alúmina presente está formando la caolinita. Con respecto a las muestras MBG y MBL, poseen el mayor contenido de óxidos de hierro y de titanio, correspondiendo a los análisis de difracción de rayos X e índice de blancura. La muestra con mayor contenido de SiO_2 es MBL, sin embargo también contiene 1.25 y 2.39 de óxidos de Fe y Ti respectivamente, resultados acordes también con los obtenidos por DRX.

Tabla 2. Composición química de las muestras de caolín y del caolín de alta pureza.

Muestra	% en peso					
	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Otros
MBG	1.95	2.42	0.10	48.18	40.04	7.10
MBL	1.25	2.39	0.14	35.63	52.30	8.12
ABL	1.21	1.04	0.11	38.44	49.12	9.87
BK	1.13	1.44	0.02	59.32	34.93	2.78

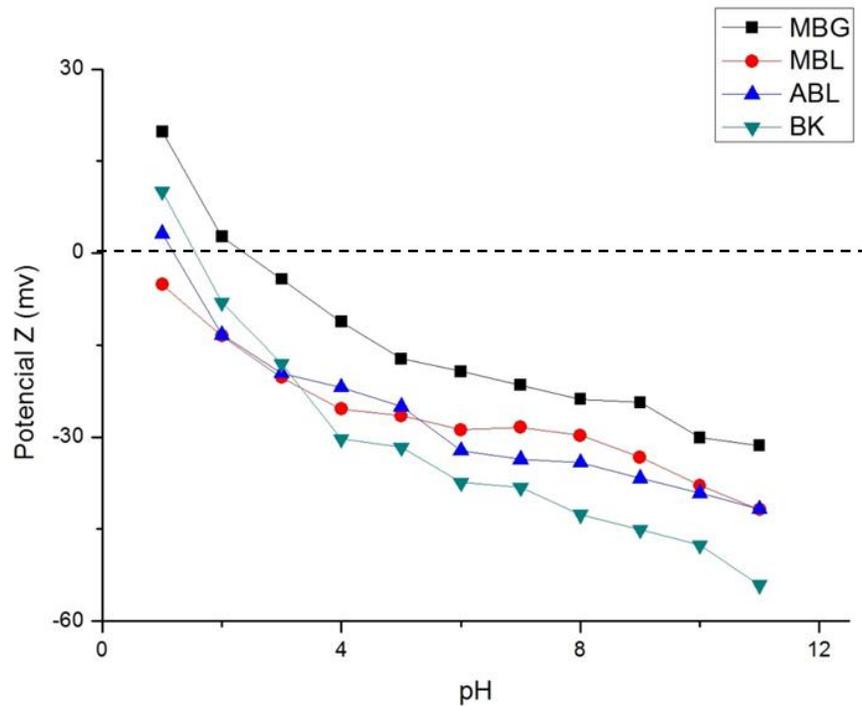


Figura 2. Potencial Z de las muestras de caolín en función del pH.

La figura 2 muestra el estudio de potencial Z de los caolines en solución, observándose potenciales negativos en casi toda la escala de pH. Estos resultados son similares a los reportados por Acevedo y col. [10]. Lo anterior pone en evidencia que la superficie caolinítica se encuentra mayoritariamente cargada de forma negativa. Por otro lado, atendiendo a que parte de las impurezas contenidas en los caolines están representadas principalmente por óxidos de hierro y titanio, los cuales forman hidroxocomplejos a valores de pH bajos (< 3), y en comparación con un estudio realizado por Pierre y col. [11], sobre la influencia de aditivos de hierro en la dispersión de partículas de caolín a diferentes valores de pH, se sugiere que la formación de estos complejos de hierro y además, titanio modifican la carga neta superficial del mineral debido a las cargas que aportan durante su formación. En consecuencia, un alto contenido de hierro y titanio en las

arcillas de caolín favorecerá a un cambio del punto isoelectrico hacia valores de pH más altos. De esta forma, de acuerdo con los resultados obtenidos en el análisis químico de los caolines analizados y a partir de los resultados de potencial Z, se demuestra que la presencia de impurezas de hierro y titanio ejercen una influencia importante en la alteración de la carga neta superficial, ya que la muestra MBG, con mayor contenido de hierro, posee un punto isoelectrico a mayor pH (~ 2.3) respecto a las otras muestras analizadas. No obstante, a pesar del alto contenido de estas impurezas, los puntos isoelectricos de los caolines aparecen a valores de pH muy ácidos, lo cual es una característica de este mineral [11].

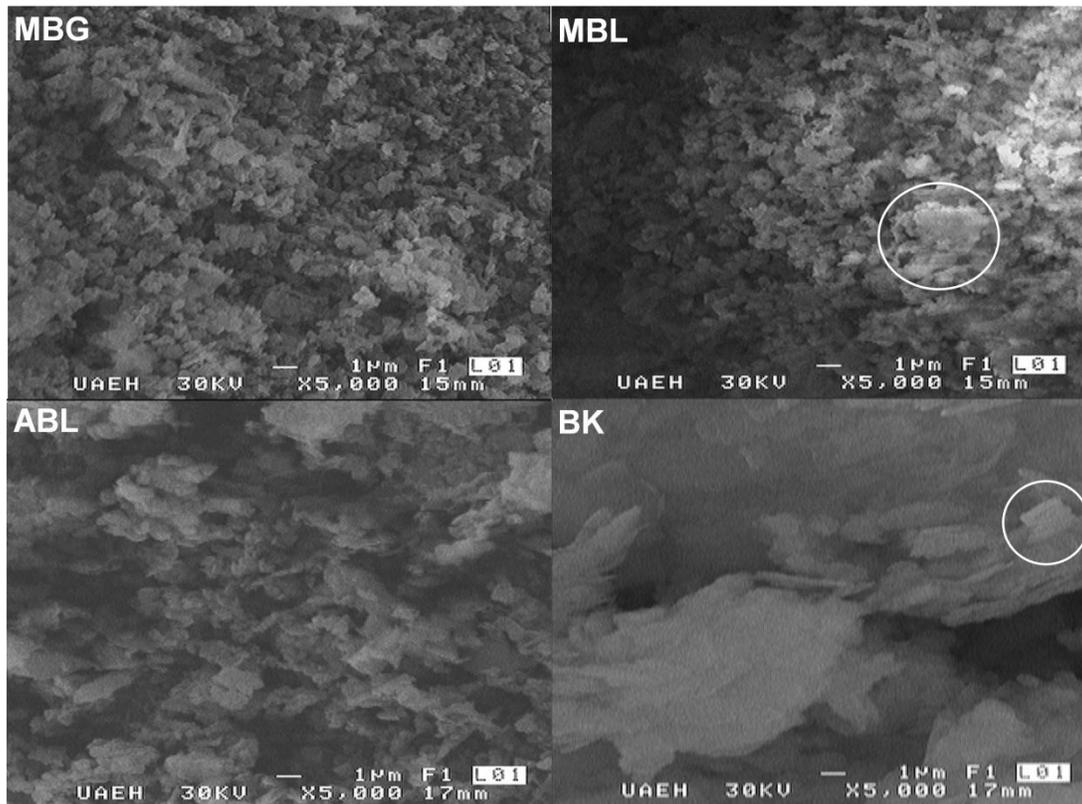


Figura 3. Microfotografías de los caolines MGB, MBL, ABL y BK obtenidas mediante MEB de baja resolución.

La figura 3 muestra las microfotografías de los caolines obtenidas mediante MEB de baja resolución, en las cuales se observan partículas planas en forma de placas, típicas de la caolinita, con un tamaño promedio alrededor de 2 μm , lo que se corrobora con los resultados del análisis de tamaño de partícula mostrados en la figura 4. No obstante, las partículas observadas en la muestra BK, poseen una forma más definida y mayor tamaño (~5 μm) debido probablemente a la pureza del caolín. Además, debido al procesamiento realizado a las muestras MBG, MBL y ABL, se presume que pudo haber ocasionado alteración en la superficie de las placas por lo que la forma de las placas no está bien definida [9].

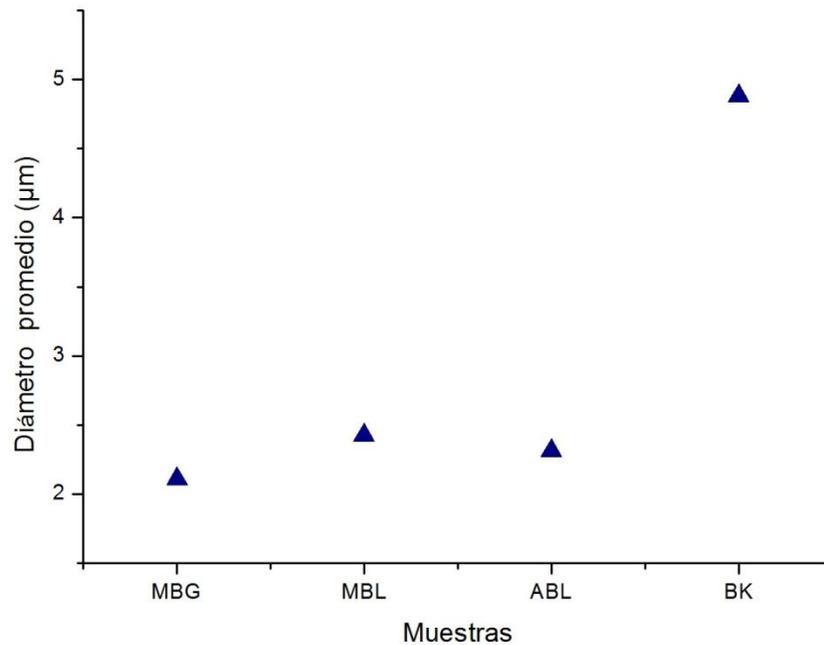


Figura 4. Gráficos de la distribución de tamaño de partícula para las muestras de caolín.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos mediante análisis químico y DRX de los caolines analizados en el presente trabajo indican que, en general, presentan un alto contenido de caolinita además de la presencia de cuarzo, así como impurezas, principalmente de óxidos de hierro y titanio. La muestra MBL a pesar de tener un alto índice de blancura, no tiene una pureza significativa, esta puede ser la causa que este caolín no sea usado ampliamente en la industria. La morfología observada en los tres caolines estudiados es muy parecida, aunque las microscopías se realizaron a baja resolución, se observa la presencia de partículas planas en forma de placas, típicas de la caolinita, con un tamaño aproximado de 2 µm, que se corrobora con el análisis de distribución de tamaño de partícula. Del estudio de potencial Z, se obtuvieron puntos isoeléctricos en valores de pH bajos en todas las muestras analizadas, lo cual es una característica del caolín; además, se observó que las impurezas tanto de hierro y titanio tienen una influencia importante en la modificación de la carga neta superficial de los caolines, por lo que el punto isoeléctrico de la muestra MBG, que posee el mayor contenido tanto de hierro como titanio (2.53 y 2.42% en peso, respectivamente), se obtiene a un valor de pH mayor (~2.3).

Los caolines MBL y ABL comercializados en la zona de Pachuca, Hidalgo, presentan un alto contenido de caolinita y la blancura que caracteriza al caolín; sin

embargo, es importante realizar un estudio detallado sobre los efectos que muestran los óxidos de hierro y titanio en las propiedades físicas y químicas en las muestras MBG y MBL y sus posibles aplicaciones, así como evaluar la posibilidad de implementar procesos de purificación en los que se eliminen las impurezas que contienen.

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. También se agradece a las empresas Molinos y Moliendas de Pachuca y Ánfora por el apoyo para la realización de esta investigación. Juan Carlos Flores y E. Marlem Izada agradecen a CONACyT por la beca otorgada para la realización de estudios de doctorado.

REFERENCIAS

1. Galindo, R.: "Pastas y Vidriados en la Fabricación de Pavimentos y Revestimientos Cerámicos", Faenza Editrice Ibérica, S.L., España, pp. 251, (1994).
2. Toro, L., Paponetti, A. M., Passariello, B., "Proceso Per la Rimozione del Ferro da Concentrati di Caolino, Quarzo ed Altri Materiali di Interesse Industriale", Italian Patent, nº 217070 A/90, (1990).
3. Murray, H. H.: "Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview", Applied Clay Science, Vol. 17, pp. 207-221, (2000).
4. Leite, J. Y. P., Veras, M. M., Santos, E. P., Lima, R. F. S., Paulo, J. B. A., Pinheiro, M., "Technological characterization of kaolin tailing from small-scale mining in RN and PB states-Brazil", Minerals Engineering, Vol. 20, pp. 959-961, (2007).
5. Nguyen, L. D., Loidant, S., Launay, H., Pigamo, A., Dubois, J. L., Millet, J. M. M., "Study of new catalysts based on vanadium oxide supported on mesoporous silica for the partial oxidation of methane to formaldehyde: Catalytic properties and reaction mechanism", Journal of Catalysis, vol. 237, pp. 38-48, (2006).
6. Siddiquia, M. A., Ahmeda, Z. A., Saleemi, A., "Evaluation of Swat kaolin deposits of Pakistan for industrial uses", Applied Clay Science, Vol. 29, pp. 55-72, (2005).
7. Q. Mohsen y A. El-maghraby, "Characterization and assessment of Saudi clays raw material at different area", Arabian Journal of Chemistry 3, pp 271-277, (2010).
8. Departamento de Estadística Minera. "Anuario Estadístico de la Minería Mexicana Ampliada 2009". Servicio Geológico Mexicano, pp 208-209, (2010).
9. Restrepo-Baena, O. J., Sancho-Martínez, J. P. "Activación mecánica del caolín como vía para la fabricación de azul ultramar" Dyna 142, pp. 47-56, (2004).
10. P. Acevedo-Peña, A. Y. Carreño-Contreras, J. F. Macías-Chacón, J. E. Pedraza-Rosas, "Preparación de Suspensiones Acuósas Coloidales Dispersas de Arcillas Montmorilloníticas", Rev Lat. Met. Mat., 2, pp. 859-868, (2009).
11. Pierre, A. C., Ma, K. "Sedimentation behaviour of kaolinite and montmorillonite

mixed with iron additives, as a function of their zeta potential". J. Mat. Sci. 32, 2937-2947, (1997).