

CINÉTICA DE DISOLUCIÓN DE HIERRO DE UNA ARCILLA CAOLINÍTICA PROVENIENTE DEL MUNICIPIO DE AGUA BLANCA DE ITURBIDE, HGO. MÉXICO

Román Á. Hernández *, Felipe Legorreta, Leticia. E. Hernández, Eleazar Salinas.

Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, ICBI, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Ciudad Universitaria Carretera Pachuca-Tulancingo, km 4.5, c.p. 42184 col. Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo.
email: angelitofox3@hotmail.com.

Resumen

En el presente trabajo se presenta el estudio de la cinética de disolución de hierro de una arcilla caolinítica del municipio de Agua Blanca Hgo. (México), mediante el uso de ácido oxálico como agente lixivante. La disolución de óxidos de hierro es un importante proceso hidrometalúrgico si se puede aplicar a la industria. Algunas de las aplicaciones incluyen la remoción de hierro de minerales tales como el caolín, dándole un valor agregado a dicho mineral. Los efectos de la concentración de ácido y la temperatura de reacción fueron estudiados. Se determinó que la velocidad de disolución de hierro aumenta con estas dos variables estudiadas. Los datos cinéticos mostraron que la disolución de hierro de la arcilla caolinítica presenta un control por reacción química. La energía de activación del proceso fue de 50.32 kJmol^{-1} .

Introducción

El problema de la disolución de óxidos de hierro es de particular interés para los productores de la industria minera tales como los del caolín, ya que muchos depósitos importantes están contaminados por pequeñas cantidades (0.5-3%) de minerales de hierro (Groudev, 1978). En este sentido, Ambikadevi y Lalithambika, (2000) probaron varios ácidos orgánicos (ácido acético, ácido fórmico, ácido cítrico, ácido ascórbico, etc), y concluyeron que el ácido oxálico es el más eficiente que puede ser utilizado para disolver el óxido de hierro. Además que presenta un menor riesgo de contaminación de las materias tratadas después de la calcinación. También tiene excelentes características de complejación y alto poder reductor, en comparación con otros ácidos orgánicos. Muchos investigadores han estudiado el uso de ácido oxálico para disolver el óxido de hierro teniendo buenos resultados (Segal y Sellers, (1984); Cornell y Schindler, (1987); Panias, (1996), Veglio, (1998); Jepson, (1988) y Martínez-Luévanos (2011). Panias y colaboradores (1996) sugirieron inicialmente un mecanismo de reacción para la disolución de los óxidos de hierro en los ácidos orgánicos. El mecanismo comprende tres procesos: (1) la adsorción de ligandos orgánicos de la solución a la superficie del sólido del óxido de hierro, (2) disolución no reductora, y (3) la disolución reductiva que consiste en una inducción y un período autocatalítico. El mecanismo sugerido indica la participación de los protones en el proceso de disolución. Los autores concluyeron que la disolución no reductiva no es un camino de reacción viable a bajas temperaturas. El objetivo de este trabajo fue analizar la cinética de disolución de hierro de una arcilla caolinítica originaria del municipio de Agua Blanca de Iturbide Hgo. México, utilizando soluciones de ácido oxálico.



Materiales y métodos

Muestra de caolín

La muestra de caolín se obtuvo del municipio de Agua Blanca de Iturbide, Hgo., México., la cual fue previamente reducida de tamaño y clasificada por medio de una serie de tamices Tyler, en húmedo. El promedio del tamaño de partícula utilizada en los experimentos de lixiviación fue de 35 micrómetros. Con el fin de conocer la composición química y mineralógica del mineral de caolín fueron utilizadas las técnicas de difracción de rayos X (INEL mod. Equinox 2000) con radiación de Cu K α de 40 kV y 40 mA, y espectrofotometría de adsorción atómica (Perkin Elmer Co, Mod. Optima 3000XL).

Procedimiento experimental

Los experimentos de lixiviación fueron hechos en un reactor de vidrio de fondo redondo, de 500 mL de capacidad, con temperatura constante. Para las pruebas de lixiviación a 100 °C, el reactor fue equipado con un termómetro y un condensador de reflujo, se calentó con una manta de calentamiento controlado por termostato. La agitación se realizó magnéticamente. Todos los ensayos de lixiviación se realizaron a presión atmosférica. Para cada prueba, 500 mL de solución de ácido oxálico (C₂H₂O₄, grado reactivo) a diferentes concentraciones (0.01, 0.10 y 0.50 M) se añadieron al reactor y la temperatura se estableció en el valor deseado. Posteriormente, se agregó 10 gL⁻¹ de mineral caolinítico al reactor, con agitación magnética de 700 rpm. Periódicamente (cada 5 minutos), 5 mL de muestra fue tomada de la solución de lixiviación y se filtró utilizando vacío; después se centrifugó inmediatamente a 300 rpm durante 10 minutos. La solución filtrada se utilizó para la determinación de hierro total mediante absorción atómica.

Resultados y Discusión

Análisis mineralógico

Los resultados del análisis químico y mineralógico del mineral caolín se muestran en la Tabla 1 y figura 1 respectivamente. La difracción de rayos X reveló la naturaleza de las fases cristalinas presentes en el mineral. La muestra estudiada está constituida mayormente por el mineral caolinita, y en menor proporción por sílice en forma de tridimita, cuarzo y cristobalita. El hierro es considerado como impureza y está presente en forma de magnetita (Fe₃O₄), hematita (Fe₂O₃), greigita (FeS₄) y óxido-titanoferroso (Fe₂TiO₄). Esta misma figura muestra la disminución en intensidad de los picos correspondientes a magnetita y hematita para: a) mineral caolín y b) mineral lixiviado; que concuerda con los resultados de disminución en el porcentaje de hierro del mineral.

Efecto de la concentración

Con la finalidad de observar el efecto de la concentración de ácido oxálico sobre la disolución se efectuaron experimentos a diversas concentraciones de agente lixivante (0.01-0.50 M), en el rango de temperatura 25°C-



60°C. En la figura. 2, se puede observar que con el aumento en la concentración de ácido oxálico aumenta la velocidad de disolución de hierro de la arcilla caolinítica. También se puede observar que la velocidad de disolución de hierro utilizando una concentración de ácido oxálico de 0,50 M es superior a 0,01 M; las extracciones de hierro fueron de 96% y 19%, respectivamente. Estos resultados concuerdan con los de otros autores como es el caso de Sidhu y col. (1981), que reporta la disolución de partículas de hematita y goethita sintéticas por medio de diferentes ácidos carboxílicos como el oxálico, ascórbico y malónico y Fe(II). En ambos casos, la velocidad de disolución fue proporcional a la concentración de las especies reducidas sobre la superficie del sólido que se disuelve. Por otro lado Lee y col. (2007) estudiaron la disolución de óxidos de hierro de hematita (sintético), material oxidado sintético (conteniendo hidróxido de hierro y oxi-hidróxido de hierro) y un material arcilloso. La fase mineral fue crítica en la determinación de la velocidad de reacción, la hematita se disolvió lentamente comparado con la goethita y lepidocrocita, las cuales pueden disolverse fácilmente. En su estudio la disolución fue afectada por la concentración de ligandos, pH de la solución y la temperatura de reacción.

Efecto de la temperatura

Con el fin de estudiar el efecto de la temperatura sobre la cinética de extracción de hierro se llevaron a cabo experimentos en el intervalo de temperatura de 25°C a 60°C y soluciones 0.50 M de ácido oxálico. Las curvas típicas de velocidad se muestran en la figura. 3. En dicha figura, se puede observar que la velocidad de disolución es muy sensible a la temperatura de reacción. También se puede observar que la disolución de hierro es muy lenta a temperaturas en el intervalo de 25°C a 40°C, pero la velocidad aumenta por encima de dicho rango. Se ha reportado que una velocidad de reacción razonable sólo puede lograrse a temperaturas superiores a 60 °C (Lee y col., 2006). Es decir, la disolución de hierro con ácido oxálico tiene que ser activado térmicamente para ser eficiente.

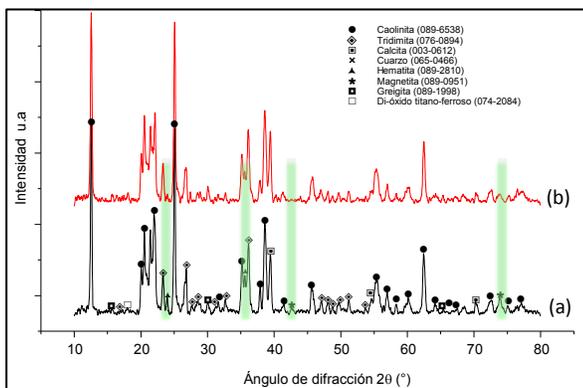


Figura 1. Difractograma del mineral caolín con tamaño promedio de partícula de 35 micrómetros.

Tabla 1. Análisis químico de la muestra de mineral caolín

Componentes	% en Peso
SiO ₂	65.00
Al ₂ O ₃	27.00
Fe ₃ O ₄	0.70
CaO	0.04
MgO	0.57
Na ₂ O	2.65
K ₂ O	2.42
TiO ₂	0.67
LIO*	0.95

LIO* = pérdidas por ignición



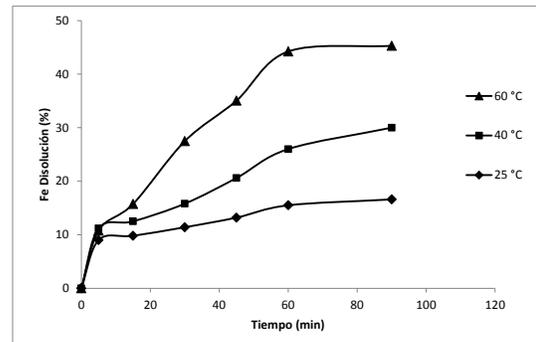
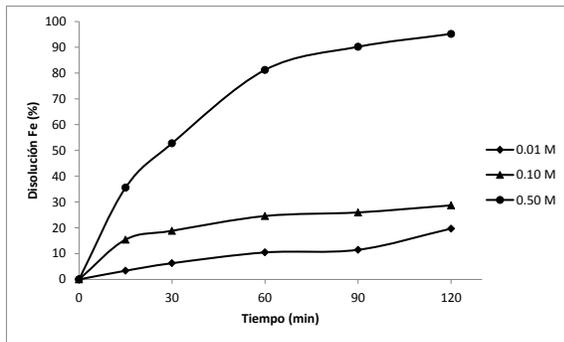


Figura 2. Efecto de la concentración de ácido oxálico sobre la disolución de hierro del mineral caolinítico (0.01, 0.10 y 0.50 M) tamaño promedio de partícula de 35 μm, 100 °C.

Figura 3. Efecto de la temperatura sobre la disolución de hierro del mineral caolinítico (25°C-60°C; 0.50 M ácido oxálico, tamaño promedio de partícula de 35 μm)

Análisis cinético

Los resultados para la cinética de extracción como una función de la concentración de ácido oxálico y temperatura de 25°C a 60°C fueron analizadas por un modelo de núcleo decreciente reportado en la literatura para reacciones heterogéneas como la que se presenta en este trabajo. La extracción para el mineral caolín puede explicarse por el modelo de núcleo decreciente (Levenspiel, 1972) en donde:



Si la velocidad de reacción es controlada por difusión a través de una capa de producto inerte, la ecuación de la velocidad integrada es como sigue (Shon y Wadsworth, 1986):

$$1 - \left(\frac{2}{3}\right)X - (1 - X)^{\frac{2}{3}} = K_d t \tag{2}$$

Si la reacción es controlada por reacción química en la superficie, la ecuación 2 se transforma en la ecuación 3 (Levenspiel, 1972).

$$1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}} = K_T t \tag{3}$$

Donde x es la fracción reaccionante, t es el tiempo de reacción y K_d y K_T son las constantes de velocidad que son calculadas de las ecuaciones 2 y 3, respectivamente.

Las constantes aparentes de velocidad K_d y K_T , obtenidas de las ecuaciones 2 y 3 y los coeficientes de regresión fueron calculados del gráfico para cada temperatura; figura 4. Los resultados de la tabla 2 muestran que la disolución de hierro del mineral caolinítico en el rango de temperatura de 25 °C a 60 °C responde a un control por reacción química (ecuación 3).



Tabla 2. Valores de K_d y K_T y coeficientes de regresión para cada temperatura. Concentración de ácido oxálico 0.50 M; tamaño promedio de partícula 35 μ m.

Temp. °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

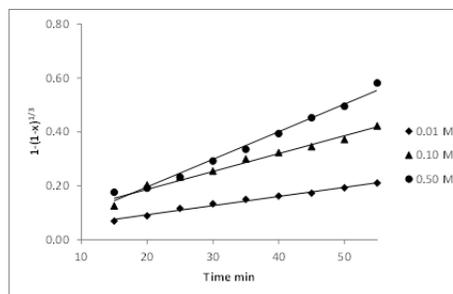


Figura 4. Gráfico $1-(1-X)^{(1/3)}$ vs. tiempo para la disolución de hierro a diferentes concentraciones de ácido oxálico (0.01, 0.10 y 0.50 M) 100 °C.

La pendiente de las líneas de la figura 4 se han calculado con $1-(1-X)^{(1/3)}$, resultando un gráfico de $\text{Log } K_T$ vs. $\text{Log } [\text{Ox}]$. Obteniendo una línea recta con pendiente $n=0.28$ para esta ecuación de velocidad (ecuación 3), figura 5.

Los resultados obtenidos aplicando la ecuación (3) para los valores de la figura 3 se muestran en la figura 6. Examinando esta figura se observan líneas rectas para el rango de temperatura 25°C, 40°C y 60°C con coeficientes de regresión de R^2 de 0.99, 0.99, 0.98 respectivamente. Es importante mencionar que los resultados mostrados en las figuras 2 y 3 fueron también analizados por el modelo por difusión a través de una capa de producto inerte (ecuación 2) y los datos no se ajustan a este modelo. Por lo tanto, se puede descartar que la etapa controlante sea por difusión a través de una capa de producto inerte.

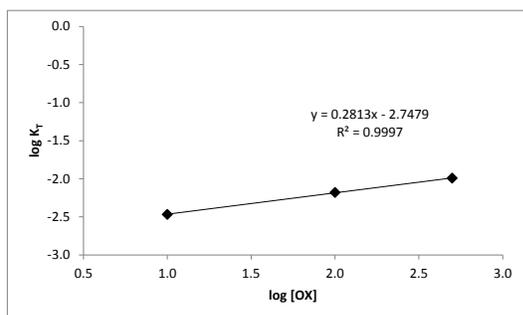


Figura 5. Variación de $1-(1-X)^{(1/3)}$ vs. $\text{Log } [\text{Ox}]$ mostrando la pendiente $n= 0.28$ (ecuación 3).

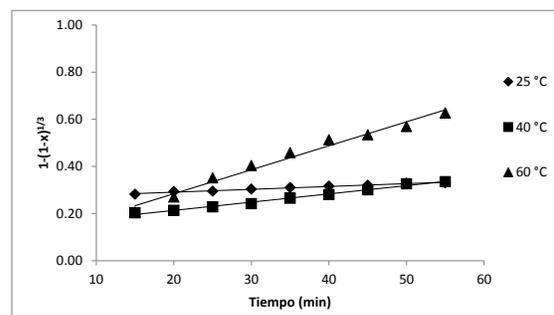


Figura 6. Variación de $1-(1-X)^{(1/3)}$ vs. tiempo para la disolución de hierro a diferentes temperaturas (25°C, 40°C y 60°C) y 0.50 M de ácido oxálico.

Gráfico de Arrhenius

Las constantes aparentes de velocidad K_T , para la disolución de hierro fueron calculadas de las pendientes de la figura 6. Un gráfico de Arrhenius fue hecho mostrando la variación de $\text{Ln } K_T/[\text{Ox}]^n$ vs. $1/T$ (T en °C) donde T es la temperatura del rango 25°C-60°C y que produce una línea recta que se muestra en la figura 7. La energía de activación para la disolución del óxido de hierro por oxalato se encontró que fue de 50.32 kJmol^{-1} , en este rango



de temperatura, el coeficiente de regresión lineal fue de 0.99, este resultado confirma que la disolución de hierro de la arcilla caolinítica es controlado por reacción química sobre la superficie.

Los resultados pueden explicarse de la siguiente manera; la disolución es controlada por la disolución no reductiva a altas temperaturas, que remueve solo los sitios más reactivos de la superficie del óxido por iones de hidrogeno en solución (Blesa 1994). Muestra que la disociación del ácido oxálico depende fuertemente de la temperatura de reacción y aumenta mejorando la actividad de las especies de oxalato en solución de ácido oxálico. Esto se debe a que el ácido oxálico no está completamente disociado a baja temperatura.

Cabe hacer mención que se realizó el análisis del efecto temperatura en el rango de 25°C a 100°C, sin embargo al analizar los datos cinéticos se observó que la linealidad se ajusto solo al rango de temperatura 25°C-60°C bajo estas condiciones experimentales.

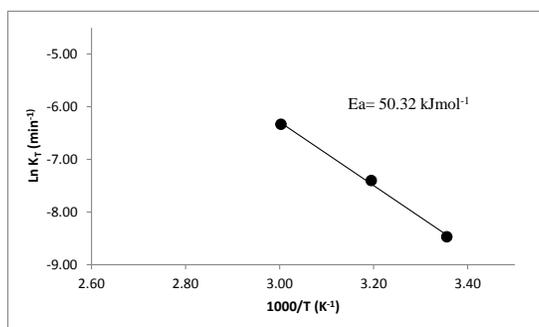


Figura 7. Variación de $\text{Ln } K_T/[\text{Ox}]^n$ vs. $1/T$ (T en °C) para la disolución de hierro de la arcilla caolinítica (25°C-60°C) utilizando 0.50 M de ácido oxálico.

Conclusiones

Este trabajo se estudió la cinética de disolución de hierro de una arcilla caolinítica del municipio de Agua Blanca de Iturbide, Hgo., México., en soluciones de ácido oxálico. Los resultados muestran que la disolución de óxidos de hierro de la arcilla de caolín es muy lenta a temperaturas de 25°C y 40°C, pero la velocidad se incrementa a partir de los 60 °C. la velocidad de disolución también se incrementa con el aumento en la concentración de oxalato. La disolución de hierro de la arcilla caolinítica sigue un control por reacción química en la superficie en el modelo de núcleo decreciente. El orden cinético de reacción fue de 0.28, la energía de activación del proceso fue de 50.32 kJmol⁻¹.

Referencias Bibliográficas

- 1.- Ambikadevi, V.R., Lalithambika, M., 2000. Effect of organic acids on ferric iron removal from iron-stained kaolinite. *Appl. Clay Sci.* 16, 133–145.
- 2.- Blesa, M. A.; Maroto, A. J. G. Dissolution of metal oxides. *J. Chem. Phys.* 1986, 83, 757.



- 3.- Cornell, R.M., Schindler, P.W., 1987. Photochemical dissolution of goethite in acid/oxalate solution. *Clays Clay Miner.* 35 (5), 347–352.
- 4.- Groudev, S. N.; Genchev, F. N.; Gaidarjiev, S. S. 1978. Method of biocatalytic removal of iron from mineral raw materials. Bulgarian patent 29063.
- 5.- Jepson, W.B., 1988. Structural iron in kaolinites and in associated ancillary minerals. In: Stucki, J.W., Goodman, B.A., Schwertmann, U. (Eds.), *Iron in Soils and Clay Minerals*. NATO ASI Ser, vol. 217. D. Reidel Publ. Co., Dordrecht, pp. 467–536.
- 5.- Lee, S., Tran, T., Jung, B., Kim, S., Kim, M., 2007. Dissolution of iron oxide using oxalic acid. *Hydrometallurgy* 87, 91–99
- 6.- Lee, S., Tran, T., Park, Y., Kim, S., Kim, M., 2006. Study on the kinetics of iron oxide leaching by oxalic acid. *Int. J. Miner. Process.* 80, 144–152.
- 7.- Levenspiel, O., 1972. *Chemical reaction engineering*, 2nd ed. John Wiley, New York.
- 8.- Martínez-Luévanos, A.; Rodríguez-Delgado, M.G.; Uribe-Salas A; Carrillo-Pedroza F.R.; Osuna-Alarcón J.G.; 2011; Leaching kinetics of iron from low grade kaolin by oxalic acid solutions; *Applied Clay Science* 51; 473–477
- 9.- Panias, D., Taxiarchou, M., Paspaliaris, I., Kontopoulos, A., 1996. Mechanisms of dissolution of iron oxides in aqueous oxalic acid solutions. *Hydrometallurgy* 42, 257–265.
- 10.- Saikia, N.J., Bharali, D.J., Sengupta, P., Bordoloi, D., Goswamee, R.L., Saikia, P.C., Borthakur, P.C., 2003; Characteriz Assam, India, *Applied Clay Science*, 24, 93-103.
- 11.- Segal, M.G., Sellers, R.M., 1984. In: Sykes, A.G. (Ed.), *Advances in inorganic and bioinorganic mechanisms*, Vol. 1. No. 3. Academic Press, London, p. 97.
- 12.- Shon, H.Y., Wadsworth, M.E., 1986. *Rate processes of extractive metallurgy*. Plenum Press, New York. 472 pp.
- 13.- Sidhu, P.S., Gilkes, R.J., Cornell, R.M., Posner, A.M., Quirk, J.P., 1981. Dissolution of iron oxides and oxyhydroxides in hydrochloric and perchloric acids. *Clays Clay Miner.* 29, 269–276.
- 14.- Veglio, F., Toro, L., 1993. Factorial experiments for the development of kaolin bleaching process. *Int. J. Miner. Process.* 39, 87–99.
- 15.- Veglio, F., Toro, L., 1994. Process development of kaolin pressure bleaching using carbohydrates in acid media. *Int. J. Miner. Process.* 41, 239–255.
- 16.- Veglio, F., Passariello, B., Barbaro, M., Plescia, P., Marabini, A.M., 1998. Drum leaching tests in the iron removal from quartz using oxalic acid and sulphuric acids. *Int. J. Miner. Process.* 54, 183–200.

