



ESTUDIO DE LA REMOCIÓN DE HIERRO DE ARCILLAS CAOLINÍTCAS MEDIANTE EL USO DE ÁCIDOS ORGÁNICOS

L. E. Hernández-Cruz^a, P. Olvera-Venegas^a, R. A. Hernández-Hernández^a, F. Legorreta-García^a

^aÁrea Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Mineral de la Reforma, Hgo, lesperanza.hernandez@gmail.com

RESUMEN

En este trabajo se presenta un estudio comparativo del uso de ácidos orgánicos, tales como oxálico, fosfórico y cítrico como agentes lixiviantes en la remoción de hierro para el blanqueo de arcillas caoliníticas provenientes del Estado de Hidalgo. En todos los casos se comparó el efecto de la concentración y pH, en el rango de temperatura de 25 °C a 100 °C, en un tiempo máximo de 240 minutos. Los resultados mostraron que al usar ácido oxálico a una concentración de 0.5 M y pH = 1.5 es posible obtener 97 % de remoción de hierro a una temperatura de 100 °C en 120 minutos en comparación con 98 % de remoción de hierro al utilizar ácido fosfórico a una concentración de 1 M y pH = 1 bajo las mismas condiciones de temperatura y tiempo. Para el caso del ácido cítrico a una concentración de 0.9 M y pH = 3 se obtuvo solo el 62% de remoción de hierro a una temperatura de 90 °C en 240 minutos. Por otra parte, se utilizó la misma concentración de ácido cítrico (0.9 M) y las mismas condiciones de temperatura, pH y tiempo pero se agregó a la solución lixiviante un agente reductor que mejoró significativamente la remoción de hierro con el ácido cítrico obteniendo 92.26%.

Palabras clave: Hierro, lixiviación, ácidos orgánicos.

1. INTRODUCCIÓN

El mineral caolín ha encontrado una amplia aplicación en muchas industrias, especialmente en el recubrimiento de papel, cerámica y porcelana. Uno de los factores más importantes que contribuyen a que esta materia prima aumente su valor en el mercado es su blancura (Ambikadevi, y col., 2000) (de Mesquita, y col., 1996). Sin embargo, la presencia de impurezas, que es una parte inherente de muchas materias primas, hace que la mayor parte del mineral sea inutilizable para aplicaciones industriales a causa de su insuficiente blancura.

Las principales impurezas que están presentes en el mineral caolín incluyen óxidos, hidróxidos y oxi-hidróxidos de hierro. Estas impurezas pueden estar presentes en forma de capas, recubrimiento sobre granos individuales o como partículas finamente diseminadas por todo el depósito. Cantidades tan bajas como 0.4% de hierro férrico pueden ser suficientes para impartir color al depósito. La eliminación de estas impurezas asociadas es indispensable para dar al mineral un valor agregado (Martínez-Luévanos, y col., 2011).

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), utiliza una mezcla de 10% de ácido HF y 90% de H_2SO_4 , HCl y HNO_3 para 3-12 h; obteniendo 96.3% de eliminación de hierro, por otra parte, Veglio F. y col., (1993), experimento 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°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 están 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 eficiencia en la lixiviación debido a la ausencia de ácido HF. Recientemente, los ácidos orgánicos han sido usados en la eliminación de hierro y han demostrado un mayor potencial. Ambikadevi y Lalithambika, (2000), 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 cerámicos.

Los ácidos orgánicos, debido a su capacidad quelante, estabilizan la disolución de hierro en solución, en forma de aniones complejos solubles en un amplio rango de pH, evitando la precipitación de hierro (Taxiarchou, y col., 1997). El ácido cítrico es uno de los ácidos orgánicos más ampliamente utilizados, entre sus usos esta su utilización como agente complejante y quelante en el tratamiento de metales (Kirimura, y col., 2011). Chu y Wam (1993), determinaron que la velocidad de disolución del hierro puro incrementa con el aumento de la concentración de ácido cítrico debido a un eficiente efecto quelante de los iones citrato con los iones ferrosos.

Se ha encontrado que el ácido oxálico se puede utilizar para disolver la mayoría de los óxidos de hierro, ya que presenta un 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 con buenos resultados (Lee, y col., 2006) (Martínez-Luévanos, y col., 2011) (Panias, y col., 1996) (Taxiarchou, y col., 1997) (Veglio, y col., 1993, 1996). Sin embargo, en la literatura publicada, hay poca información disponible en la aplicación de ácido fosfórico y cítrico para eliminar impurezas de hierro a partir de minerales arcillosos.

La disolución de hierro también puede ser alcanzada usando agentes reductores. En todos los casos, hay mucha mayor solubilidad de hierro en la solución cuando es reducido el Fe (III) a ion ferroso, ya que es más soluble el Fe (II) para la formación de complejos (Veglio, y col., 1998).

El objetivo de este estudio es comparar la eficacia tanto del ácido oxálico, ácido fosfórico, ácido cítrico y la combinación ácido cítrico-agente reductor en la eliminación de impurezas de hierro a partir de un mineral caolinítico. Como ya se ha mencionado, el ácido oxálico es mejor ácido orgánico para eliminar las impurezas (óxido de hierro) a partir de arcillas caoliníticas, sin embargo, hasta la fecha en la literatura publicada, no hay información disponible sobre la aplicación de ácido fosfórico y cítrico para eliminar tales impurezas.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Las muestras del mineral de caolín se obtuvieron del municipio de Agua Blanca de Iturbide, Hidalgo (México), se redujeron previamente de tamaño y se clasificaron por medio de mallas ASTM. El tamaño promedio de partícula del mineral utilizado en los experimentos de lixiviación fue de 35 micras. Con el fin de conocer la composición química y mineralogía de la arcilla caolinítica,



se utilizaron dos técnicas analíticas de caracterización: difracción de rayos X con radiación Cu K α a 40 kV y 40 mA y espectrofotometría de absorción atómica (AAE).

Los experimentos de lixiviación se llevaron a cabo en un reactor de fondo redondo (500 mL) con agitación magnética y temperatura constante, regulada por un termo-regulador incluido en el equipo. En las pruebas de lixiviación superiores a 90 °C, el reactor fue equipado con un termómetro y un condensador de reflujo, se calentó por medio de una manta de calentamiento controlada por termostato. Todos los ensayos de lixiviación se realizaron a presión atmosférica a un tiempo máximo de 240 minutos y por duplicado. Con el fin de evaluar el efecto de los diferentes parámetros, 5 g de caolín (\pm 35 micras) fue agregado en un volumen inicial de 0.5 L, se utilizaron los siguientes parámetros: concentraciones (ácido oxálico (0.01, 0.1 y 0.5 M), ácido fosfórico (0.1, 0.5 y 1.0 M), ácido cítrico (0.9, 0.7 y 0.5 M)), agente reductor (0.5 M) y pH (oxálico (1.5 y 2.5), ácido fosfórico (1.0 y 3.0) y ácido cítrico (2 y 3)) en el rango de temperatura de 25 °C a 100 °C. Para todos los experimentos, el pH se mantuvo constante mediante la adición de pequeñas cantidades de soluciones saturadas de NH₄OH y H₂SO₄. Periódicamente, una muestra de 5 mL fue tomada de la solución lixivante y fue centrifugada inmediatamente a 300 rpm durante 15 minutos. Una alícuota de solución clarificada de 3 mL se filtró y fue utilizada para la determinación de hierro total por espectrofotometría de absorción atómica.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados para los análisis mineralógico y químico del caolín se obtuvieron mediante un espectro de difracción de rayos X, donde quedó revelada la naturaleza de las fases cristalinas presentes en el mineral. En este espectro se apreció que la muestra está compuesta en una mayor proporción por la especie caolinita, con menores contenidos de sílice en forma de cuarzo y tridimita. Para este tipo de minerales caoliniticos, el hierro siempre se considera como una impureza y está presente en forma de magnetita (Fe₃O₄), hematita (Fe₂O₃), óxido de titanio-hierro (Fe₂TiO₄) y greigita (Fe₃S₄).

Efecto de la concentración

Se observa que para temperaturas superiores a 90 °C, los porcentajes de disolución de hierro aumentan conforme aumenta la concentración de los ácidos, sin embargo, los porcentajes de disolución de hierro son diferentes para los distintos ácidos evaluados: el porcentaje de disolución con ácido fosfórico fue mayor (98%) que para el ácido oxálico (97%), el ácido cítrico (60%) y la combinación de ácido cítrico-agente reductor (92.26%).

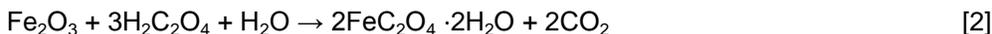
Los resultados encontrados en este estudio concuerdan con otros estudios: (Ambikadevi, y col., 2000.) (Lee, y col., 2006) (Martínez-Luévanos, y col., 2011). (Veglio, y col., 1996) (Zhizhen, y col., 2012), en todos, el porcentaje de disolución se incrementó al aumentar la concentración de la solución lixivante.

Los iones de hidrógeno juegan un papel importante en la disolución de óxidos de hierro para los ácidos evaluados. Estos iones hidrógeno se adsorben sobre la superficie de las partículas del óxido activándola, esto crea centros activos de superficie en donde la reacción principal de disolución tiene lugar. A medida que la concentración de iones hidrógeno en solución aumenta, la cantidad de iones hidrógeno adsorbidos también aumenta, esto de acuerdo con la teoría de la adsorción. Un aumento en el número de centros activos da como resultado el aumento correspondiente en el porcentaje de disolución (Panias, y col., 1996). La posible reacción de los iones hidrógeno según Zhizhen Zhang y col. (2012) podrían ser:



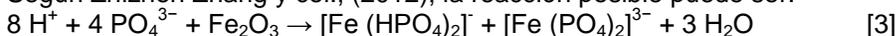


El ácido oxálico muestra una mayor eficiencia de lixiviación debido a su capacidad complejante y un mayor poder reductor. Según Veglio y col., (1996), la posible reacción posible podría ser:



A diferencia del mecanismo anterior, el H_3PO_4 ofrece no sólo iones H^+ ($\text{pK}_{a1} = 2.12$; $a_1 =$ primera disociación H^+), que reacciona con el óxido de hierro, sino también lo hacen los iones PO_4^{3-} , que se producen en el transcurso de la ionización del H^+ y que también tienen capacidad complejante sobre los iones de hierro. Por lo tanto, la capacidad total para eliminar impurezas de hierro por medio del H_3PO_4 es similar a la que presenta el $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Todas estas características constituyen los mayores porcentajes de lixiviación del H_3PO_4 .

Según Zhizhen Zhang y col., (2012); la reacción posible puede ser.



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

Por otra parte, para el uso del ácido cítrico los iones H^+ producen la disociación del ácido, dejando libre el ión citrato que es el que se adsorbe a la superficie del metal y forma fuertes complejos con el hierro, sin embargo, este es un agente reductor débil, por lo que las especies de hierro que se encuentran como férricas, como es la hematita, no son disueltas en su totalidad. Por otra parte, cuando se estudió la combinación del ácido cítrico-agente reductor existe una mejora significativa en la cinética de disolución, debida a la presencia del agente oxidante que cambia el estado de la valencia del hierro afectando su especiación química y cambiando su solubilidad. Para este último caso, los iones H^+ además de producir la disociación del ácido, también facilitan la formación del ión reductor mejorando el poder reductor de la solución lixivante.

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, 1.0 M de ácido fosfórico y 0.9 M de ácido cítrico-0.5 M agente reductor, con un pH constante de 1.5, 1.0 y 3.0, respectivamente. Las curvas típicas de disolución mostraron que el porcentaje de disolución es muy sensible a la temperatura. También se observó 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 ésta 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 ácidos orgánicos tiene que ser activada térmicamente para ser eficiente.

Efecto del pH

El efecto del pH se estudió a través de una serie de experimentos realizados en soluciones de ácido oxálico (0.5 M), ácido fosfórico (1.0 M) y (0.9 M) ácido cítrico – (0.5 M) agente reductor con valores de pH de 1.5 y 2.5 (ácido oxálico), 1 y 3 (ácido fosfórico) y 2 y 3 (ácido cítrico-agente reductor). El porcentaje de disolución de hierro se ve afectado significativamente por el pH. El porcentaje de disolución óptima se observó a pH 1.5 para el oxálico, 1.0 para el fosfórico y 3.0 para la combinación de ácido cítrico-agente reductor.

Para todos los casos, el pH afecta la especiación en solución. Para los ácidos oxálico y fosfórico cuando se incrementó el valor de pH, la cantidad de iones complejantes empezó a disminuir. Para el ácido cítrico-agente reductor existió un efecto contrario, conforme se aumentó el pH la disolución mejoró, lo que significa que la cantidad de los complejos solubles aumentó, el complejo $\text{Fe}(\text{HCit})^+$ es el que predomina en el rango de pH estudiado y no existen especies que puedan precipitar. Para el ácido oxálico y el ácido fosfórico a valores de pH superiores a 1.5, la mayoría de estos



iones de hierro se encuentran en forma de $\text{FeC}_2\text{O}_4(s)$ (ácido oxálico) y $[\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (ácido fosfórico), que tienden a precipitar. De lo anterior se deduce que la complejación de los iones de hierro debe estar en soluciones ácidas.

4. CONCLUSIONES

Los resultados experimentales obtenidos en este estudio muestran que el ácido fosfórico, oxálico y la combinación de ácido cítrico-agente reductor son excelentes reactivos de lixiviación en la purificación de las impurezas de hierro de la arcilla caolinítica. Las variables estudiadas: concentración, temperatura y el pH afectan significativamente a la disolución de hierro. Presentaron una tendencia similar: deben ser activados térmicamente para ser eficientes por arriba de los 60 °C. Por otra parte, para el oxálico y el fosfórico el porcentaje de disolución disminuye a medida que se aumenta el pH, esto debido a la formación de complejos que tienden a precipitar. Por el contrario, para el cítrico a medida que se aumenta el pH se mejora la formación de complejos solubles. El porcentaje óptimo de la disolución de hierro fue de 97% para el ácido oxálico, 98% para el ácido fosfórico, 92.26% para el ácido cítrico-agente reductor y 60% para el ácido cítrico. Las condiciones experimentales para las mejores disoluciones son: 100°C, 120 minutos, pH 1.5 y 0.5 M (ácido oxálico); 100 °C, 120 minutos, pH 1.0 y 1.0 M (ácido fosfórico); 90 °C, 240 minutos, pH 3.0 y 0.9-0.5 M (ácido cítrico-agente reductor) y 90 °C, 240 minutos, pH 3.0 y 0.9 M (ácido cítrico); con un tamaño promedio de partícula de 35 μm .

BIBLIOGRAFÍA

1. V. R. Ambikadevi, M. Lalithambika, "Effect of organic acids on ferric iron removal from iron-stained kaolinite", *Appl. Clay Sci.*, Vol. 16, 2000, pp. 133-145.
2. L. De Mesquita, T. Rodrigues, S. Gomes, "Bleaching of Brazilian kaolin using organic acid and fermented medium", *Miner. Eng.*, Vol. 9, 1996, pp. 965-971.
3. A. Martínez-Luévanos, M. G. Rodríguez-Delgado, A. Uribe-Salas, F. R. Carrillo-Pedroza, J.G. Osuna-Alarcón, "Leaching kinetics of iron from low grade kaolin by oxalic acid solutions", *Appl. Clay Sci.*, Vol. 51, 2011, pp. 473-477.
4. L. Liu, H. Gao, L. Zhang, "Technical study on highly pure quartz sand", *Non met. Ores*, Vol. 4, 1996, pp. 39-41.
5. F. Veglio, L. Toro, "Factorial experiments for the development of kaolin bleaching process", *Int. J. Miner. Process.*, Vol. 39, 1993, pp. 87-99.
6. M. Taxiarchou, D. Taxiarchou, D. Pantias, I. Paspaliaris, A. Kontopoulos, "Dissolution of hematite in acidic oxalate solutions", *Hydrometallurgy*, Vol. 44, 1997, pp. 287-299.
7. K. Kirimura, Y. Honda, T. Hattori, "3.13 – Citric Acid", *Industrial Biotechnology and Commodity Products*, Vol. 3, 2011, pp. 135-142.
8. C. Chu, C. Wan, "Effect of citric acid as a chelating agent on anodic behavior of pure iron with potentiostatic polarization and cyclic voltammetry methods", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 33, 1993, pp. 189-196.
9. S. Lee, T. Tran, Y. Park, S. Kim, M. Kim, "Study on the kinetics of iron oxide leaching by oxalic acid", *Int. J. Miner. Process.*, Vol. 80, 2006, pp. 144-152.
10. D. Pantias, M. Taxiarchou, I. Paspaliaris, A. Kontopoulos, "Mechanisms of dissolution of iron oxides in aqueous oxalic acid solutions", *Hydrometallurgy*, Vol. 42, 1996, pp. 257-265.
11. F. Veglio, B. Passariello, L. Toro, 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, 1996, pp. 1680-1687.
12. Z. Zhizhen, L. Jingsheng, L. Xiaoxia, H. Houquan, Z. Lifen, X. Tiantian, "High efficiency iron removal from quartz sand using phosphoric acid", *International J. of Min. Process.*, Vol. 114, 2012, pp. 30-34.