

LIXIVIACIÓN ACIDA INVERSA PARA LA ELIMINACIÓN DE HIERRO DE LA ARCILLA DEL YACIMIENTO CAYO GUAM

Tesis En opción al Título de Máster en Metalurgia

Sergio R. Cabo de Villa Figueiral

Moa 2016



ISMM

Instituto Superior Minero
Metalúrgico
Dr. Antonio Núñez Jiménez

Facultad de Metalurgia y Electromecánica
Departamento Metalurgia - Química

LIXIVIACIÓN ACIDA INVERSA PARA LA ELIMINACIÓN DE HIERRO DE LA ARCILLA DEL YACIMIENTO CAYO GUAM

Tesis En opción al Título de Máster en Metalurgia

Autor: Ing. Sergio R. Cabo de Villa Figueiral.

Tutores: Prof. Tit. Ing. Miguel Garrido Rodríguez, Dr. C.

Moa 2016

AGRADECIMIENTOS

Agradezco:

A Dios por darme fuerza, paciencia y salud para seguir adelante en mi superación como profesional.

A nuestro comandante en jefe Fidel Castro Ruz, a Raúl y a la Revolución Cubana por brindarme la oportunidad de estudiar en la Universidad, realizarme como un profesional y obtener el título de master.

A mis queridos padres, hermana (o) y sobrinas, por brindarme todo el apoyo y esfuerzo para que yo saliera adelante.

A mi tutor Dr. C. Miguel Garrido Rodríguez y en especial al incansable padre Dr. C Amaury palacios Rodríguez, por su apoyo, paciencia y constancia depositado durante todo el trabajo realizado.

A todo el claustro de profesores de la maestría por su dedicación, paciencia y desinterés durante todo este tiempo entre ellos y nutrirme de herramientas necesarias para llevar a cabo una buena investigación con la mayor calidad.

A mis compañeros de trabajo que me brindaron su apoyo, en especial al Ms.C. Roger Samuel Almenares y al Ms.C. Yosbel Guerra González.

A todos mis amigos, en especial a Lic. Beatriz Avalos Matos y a la Lic. Danisleydis Durán Fernández, por todo su apoyo y comprensión.

A todos muchas gracias.

RESUMEN

El caolín o caolinita, es una arcilla blanca que se utiliza en la obtención de productos tales como cosméticos, medicamentos, pinturas, papel, cerámica, vidrio y otras. Su obtención a partir de minerales arcillosos reviste una gran importancia en nuestra industria nacional, por ello la investigación de la lixiviación ácida inversa de la arcilla del yacimiento de Cayo Guam para eliminar impurezas tiene como objetivo caracterizar las principales transformaciones físico químicas al usarse el ácido clorhídrico como agente lixiviante. En la investigación a escala de laboratorio se realizó la caracterización de la fase sólida mineral inicial y final de la lixiviación ácida inversa, para la cual se aplicó el diseño factorial completo, usando como variables independientes: la temperatura, la concentración inicial de ácido clorhídrico y la granulometría del mineral. Se obtuvo un modelo estadístico– matemático, comprobándose la influencia significativa de estos parámetros, en la extracción del hierro, que constituye la impureza principal en la arcilla. El método aplicado permite una reducción en el contenido del hierro, lo que permite obtener una arcilla con contenidos de óxidos de aluminio y silicio de 18,74 % y 38,24 % respectivamente y una extracción promedio del hierro del 47 %. El análisis mineralográfico de la arcilla obtenida muestra que no se afecta su estructura y la lixiviación ácida inversa actúa como un método de beneficio al obtenerse una arcilla caolinítica de mayor pureza.

ABSTRACT

Kaolin or kaolinite is white clay used in the production of products such as cosmetics, medicines, paints, paper, ceramics, glass and other. Obtaining from clay minerals is of great importance in our national industry, so the research of acid leaching reverse clay deposit Cayo Guam to remove impurities aims to characterize the physical and chemical transformations leading to the hydrochloric acid used as bleaching agent. In the laboratory-scale research characterizing the initial and final phase solid mineral acid leaching of reverse, for which the full factorial design was applied, using as independent variables it was: temperature, the initial concentration of hydrochloric acid and the granulometry of the mineral. Statistical-mathematical model was obtained, proving the significant influence of these parameters in the extraction of iron, which is the main impurity in the clay. The applied method allows a reduction in iron content, which allows a clay content of aluminum and silicon oxides of 18,74 % and 38,24 % respectively and an average of 47 % iron extraction. The analysis mineralografic clay obtained and its structure shows that acid leaching is not affected reverse acts as a method of benefit obtained kaolinitic clay at higher purity.

INTRODUCCIÓN	1
1 MARCO TEORICO CONCEPTUAL Y ESTADO DEL ARTE DE LA LIXIVIACION ACIDA INVERSA DEL HIERRO	6
1.1 Marco teórico conceptual.....	6
1.1.1 Lixiviación	6
1.1.2 Lixiviación inversa.....	6
1.1.3 Termodinámica de los procesos de lixiviación.....	7
1.1.4 Cinética de los procesos de lixiviación	12
1.1.5 Etapas principales del proceso de lixiviación.....	12
1.1.6 Usos de los procesos de lixiviación	12
1.2 Teoría sobre la arcilla	13
1.2.1 Estructura de los filosilicatos	14
1.3 Propiedades físico-químicas.....	17
1.3.1 Superficie específica	17
1.4 Impurezas más comunes en las arcillas	18
1.5 Uso de la arcilla	18
1.6 Estado del arte	19
1.7 Investigaciones relacionadas sobre las arcillas rojas del yacimiento Cayo Guam.	25
Conclusiones parciales	28
2 MATERIALES Y MÉTODOS.....	29
2.1 Materiales, reactivos y equipos empleados en la experimentación.....	29
2.1.1 Reactivos	29
2.2 Materiales y herramientas	31

2.3 Características de la materia prima (arcilla roja de Cayo Guam)	31
2.3.1 Descripción del área de estudio	31
2.3.2 Composición química.....	33
2.3.3 Composición mineralógica de la arcilla roja de Cayo Guam	33
2.4 Preparación de la materia prima para la lixiviación	36
2.5 Instalación empleada en el proceso de investigación.....	38
2.6 Principales factores que influyen en la extracción de hierro de la arcilla, por medio de la lixiviación ácida inversa.	39
2.7 Metodología de la modelación termodinámica de las transformaciones físico químicas.....	43
2.8 Diseño de la investigación	45
2.9 Ensayos al soplete.	49
2.9.1 Tipos de ensayos que se utilizan.	49
2.9.2 Ensayos en tubo cerrado	50
2.9.3 Procedimientos para realizar el ensayo.	50
2.9.4 Observaciones a tener en cuenta.	50
2.10 Técnicas de análisis.....	50
2.10.1 Análisis químico por el método de Fluorescencia de Rayos X (FRX).	50
2.10.2 Análisis químico por el método de Plasma Inductivamente Acoplado (ICP).....	51
2.10.3 Método de Espectrómetro Infrarrojo.....	51
2.10.4 Análisis mineralógico por el método de Difracción de Rayos X (DRX)	52
Conclusiones parciales	52
3 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	54
3.1 Análisis termodinámico.....	54
3.2 Caracterización mineralógica	56
3.2.1 Análisis por espectro FTIR de la muestra de arcilla natura.....	58

3.2.2	Caracterización del material arcilloso lixiviado	59
3.2.3	Análisis del material arcillo lixiviado realizado por DRX.....	59
3.2.4	Análisis por espectro FTIR de la muestra de arcilla lixiviada	60
3.2.5	Análisis comparativo entre las fases sólidas.	61
3.3	Análisis estadísticos de los resultados	62
3.3.1	Análisis para la extracción de hierro.....	62
3.4	Efecto de la concentración inicial del ácido clorhídrico.....	66
3.5	Efecto de la temperatura	67
3.6	Efecto de la granulometría.....	68
3.8	Ensayo en tubo cerrado del solido lixiviado bajo calentamiento en el mechero Bunsen.	72
3.8.1	Observaciones del ensayo en tubo cerrado del solido lixiviado bajo el calentamiento en el mechero.....	72
Conclusiones parciales		73
CONCLUSIONES		74
RECOMENDACIONES		75
BIBLIOGRAFÍA		76

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, cerámicas especiales, 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 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), su composición es, Al_2O_3 – 39.5 %; SiO_2 –46.5 %; H_2O –14 %. Como todas las arcillas, posee una gran capacidad para absorber agua, baja dureza, etc. 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.

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. 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.

Algunas propiedades físicas y químicas específicas del caolín dependen de su fuente geográfica y los métodos de procesamiento, tanto físicos como químicos, 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. Algunos trabajos previos han reportado la lixiviación de caolín con varios reactivos químicos, tales como el ácido oxálico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y otros ácidos orgánicos, en presencia de un medio fermentado, biolixiviación, 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. Estos óxidos e hidróxidos disminuyen el índice de blancura del caolín, dando como resultado arcillas de coloración café-amarillo (beige), dependiendo del contenido de hierro, se han hecho considerables esfuerzos para eliminar el hierro del caolín por dichos medios. Los procesos físicos utilizan la separación magnética de alta intensidad, flotación por espuma, floculación selectiva, biolixiviación y la lixiviación. 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, cromo y el hierro.
- (c) Puede ser aprovechada para producir alúmina por procesos como el Bayer, o para producir anhídros cloro-aluminio.
- d) Puede ser utilizada en la producción de cerámicas especiales para la fabricación de piezas de alta dureza y resistencia.

La lixiviación es una tecnología de amplia aplicación en los procesos hidrometalúrgicos para remover los elementos valiosos de los minerales, dando lugar a una solución con un alto contenido y un residual sólido que en muchos casos constituye un agente contaminante.

En Cuba el caolín ha sido explotado y procesado mayormente por la industria de los materiales de la construcción, principalmente en la Isla de la Juventud, donde existen el mayor yacimiento (Río del Callejón) y la única planta procesadora del país, con

una capacidad de producción de 30 000 t/año de caolín **levigado**. Es realmente en este territorio donde se localizan los únicos recursos significativos de este mineral y las mejores calidades. Desde aquí parte el suministro a la mayoría de las empresas cubanas, como las de la cerámica y de los refractarios, y antes, las del papel, de la goma, y del cemento blanco. También, la Empresa Geominera Isla de la Juventud, produce pequeñas cantidades de caolín (< 200 t /año) para la industria cerámica de ese territorio.

En la Isla de la Juventud, existe un elevado número de puntos de mineralización de caolín, y en menor medida, de manifestaciones y yacimientos, de distintas calidades y tamaños, que hacen este territorio el más promisorio del país, y prácticamente donde único hay recursos en una cuantía significativa como para enfrentar un ambicioso plan inversionista con vistas al mercado nacional e internacional. El yacimiento más importante hasta el momento es Río del Callejón, y en un futuro no lejano, lo serán también Santa Elena, Mc Kinley, Siguanea, y otros. Se trata de depósitos formados a partir del intemperismo de esquistos metamórficos y granitos, principalmente.

El caolín en bruto se ha utilizado sólo en la Isla Mayor, en la cerámica (caolín Arroyos de Mantua, Dumañuecos y Cerro Caisimú) y en el cemento blanco (caolín Río del Callejón y Gaspar). En estado **levigado**, obtenido únicamente en la Isla de la Juventud, se ha empleado históricamente en las empresas cubanas del papel, del cemento, de la goma, de la cerámica, y de los refractarios.

En el municipio de Moa, provincia de Holguín, posee unos de los yacimientos de arcillas caoliniticas más extenso del territorio, específicamente en los márgenes del río Cayo Guam, con un área de extensión de más de 10 000 m² y con una profundida de 50 m aproximadamente. Es un yacimiento producto de la alteración de los feldespatos producto del intemperismo de los gabroides, se considera un yacimiento residual que es el tipo genético también de las lateritas níquelíferas que está a su alrededor.

Sin embargo este yacimiento de arcilla rica en caolín, están contaminada por el mineral laterítico que es de coloración roja por su contenido de hierro, por el alto

contenido de hierro de un 12,10 % se emplean muy poco para ser utilizadas en la fabricación de materiales de construcción y por las empresas de cerámica.

Teniendo en cuenta esta particularidad se hace necesario aplicar una lixiviación ácida inversa que permita remover las impurezas de la arcilla caolinita, principalmente el hierro y no afecte la estructura de la arcilla, dejando la parte útil en el producto sólido.

Como **situación problemática**: El estudio geológico del yacimiento de Cayo Guam de Moa ha demostrado la existencia de arcillas caoliníticas que en la actualidad no son aprovechadas para fines industriales debido a la presencia de hierro como impureza.

Esta característica del yacimiento hace necesario investigar la lixiviación ácida inversa como tecnología para eliminar las impurezas de hierro existentes en el mineral del yacimiento Cayo Guam.

Por lo que el **Problema científico** de esta investigación es el insuficiente conocimiento de las transformaciones físico químicas en la lixiviación ácida inversa de la arcilla para la eliminación del hierro como impurezas.

El **Objeto de estudio** es el proceso de lixiviación ácida inversa de la arcilla.

El **Campo de acción**: Transformaciones físico – químicas del proceso de lixiviación.

El **Objetivo general** es determinar el efecto de la temperatura, concentración de ácido, % de sólido, el reino y la granulometría en el proceso de lixiviación de la arcilla para la obtención de caolín.

Objetivos específicos:

- 1- Caracterizar la arcilla caolinítica del yacimiento de Cayo Guam en el municipio Moa.
- 2- Determinar los modelos termodinámicos de las transformaciones físico – química del proceso de lixiviación ácida inversa de la arcilla del yacimiento de Cayo Guam.
- 3- Obtener el modelo estadístico matemático en el proceso de lixiviación ácida inversa de la arcilla del yacimiento de Cayo Guam para la extracción del hierro.
- 4- Caracterizar la arcilla caolinítica obtenida en la lixiviación inversa.

Como **Hipótesis** mediante la lixiviación ácida inversa de la arcilla del yacimiento de Cayo Guam es posible extraer las impurezas de hierro que limitan su uso industrial.

Metodología de la investigación:

Obtenida la información bibliográfica, se aplica el diseño factorial completo de las

principales variables que intervienen en el proceso de lixiviación ácida para la extracción del hierro. El análisis estadístico de correlación y regresión, auxiliados por métodos computacionales como el EXCEL, para analizar la influencia de las principales variables en el proceso de lixiviación ácida para la extracción del hierro.

Aportes de la investigación

En lo científico:

- Caracterización de las transformaciones físico químicas en la lixiviación ácida inversa de la arcilla caolinítica del yacimiento Cayo Guam.
- Modelo estadístico matemático de los principales parámetros tecnológicos del proceso de lixiviación ácida en la arcilla para la extracción del hierro.

En lo económico:

- Aprovechamiento integral de yacimientos minerales que permitan la obtención de un producto de gran aplicación en la industria nacional.

En lo tecnológico:

- Determinar los parámetros tecnológicos que permitan la extracción selectiva del hierro de la arcilla caolinítica del yacimiento Cayo Guam.

En lo social:

Generación de fuente de empleo en el procesamiento de la arcilla mineral Caolinítica.

1 MARCO TEORICO CONCEPTUAL Y ESTADO DEL ARTE DE LA LIXIVIACION ACIDA INVERSA DEL HIERRO

En el capítulo se realiza un análisis sobre los diferentes aspectos que se encuentran relacionados con los temas discutidos en la bibliografía consultada, referente a la eliminación de hierro de una arcilla caolinita mediante el proceso de lixiviación acida inversa, con el fin de definir las condiciones bajo las cuales se ha llevado a cabo el proceso, con el objetivo de disponer de los elementos básicos para la realización del trabajo. Se expone el estado del arte, la conceptualización y consideraciones teóricas sobre la lixiviación acida inversa.

1.1 Marco teórico conceptual

La hidrometalurgia es la rama de la metalurgia que cubre la extracción y recuperación de metales usando soluciones líquidas, acuosas y orgánicas. Se basa en la concentración de soluciones en uno a varios elementos de interés metales, presentes como iones, que por reacciones reversibles y diferencias físicas de las soluciones son separados y aislados de forma específica. Como resultado se obtiene una solución rica en el ion de interés y con características propicias para la próxima etapa productiva.

1.1.1 Lixiviación

No es más que un proceso de extracción sólido-líquido, donde desde el sólido se hace pasar de forma selectiva los elementos útiles hacia la fase acuosa.

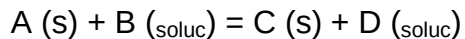
1.1.2 Lixiviación inversa

No es más que un proceso de extracción sólido-líquido, donde en el sólido se quedan los elementos útiles y pasa a la fase acuosa los elementos no deseados.

Parámetros que influyen en el proceso de la lixiviación

1. Granulometría
2. Agitación.
3. Temperatura.
4. Concentración.
5. pH
6. Presión

Ecuación general del flujo de lixiviación



1.1.3 Termodinámica de los procesos de lixiviación donde tiene lugar reacciones químicas.

Termodinámica: constituye una de las ramas de la química física de más utilidad. Proporciona relaciones exactas entre la energía y las propiedades de los sistemas sin tener en cuenta la información referente a las moléculas o a los mecanismos de los procesos. La termodinámica se aplica a los sistemas en equilibrio y se interesa solo por el estado inicial y el estado final de los procesos, sin tener en cuenta el tiempo (Matos, R. 1986).

Entalpía (H): Es la energía necesaria para formar un mol de un determinado compuesto a partir de sus elementos, medida, normalmente, en unas condiciones de referencia estándar, 1 atm de presión y una temperatura de 298 K (25 C).

Entropía (S): Es una función de estado que estudia el desorden de los sistemas o dicho de otra forma, la energía degradada, es decir, la energía que no puede transformarse.

Energía Libre (G): Es una función de estado que mide la tendencia de un sistema a evolucionar libremente o expresado de otra forma, la variación de energía que un sistema está dispuesto a intercambiar.

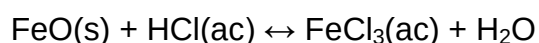
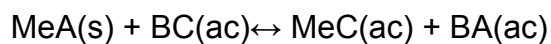
Ley de Kirchhoff: Se refiere al efecto de la temperatura sobre el calor de reacción. El calor de reacción es la diferencia entre la suma de entalpías de los reactivos y de los productos de la reacción, pero como unos y otros difieren en el calor que absorben al variar la temperatura, por ser distinta su capacidad calorífica, el calor de reacción varía con la temperatura. Si la capacidad calorífica de los reactivos es mayor que la de los productos, el calor de reacción será mayor a temperatura más elevada y, a la inversa, si es mayor la de los productos, el calor de reacción disminuirá al elevar la temperatura. La ley de Kirchhoff dice que: la variación de la cantidad de calor producida en una reacción química, por cada grado que se eleva la temperatura, es igual a la diferencia entre la suma de las capacidades caloríficas molares de los reactivos y de los productos de la reacción.

Capacidad calorífica (Cp): es la cantidad de calor requerido para elevar en un grado Celsius la temperatura de una cantidad dada de la sustancia. Se expresa en J/K. La capacidad calorífica de 1 mol de una sustancia se denomina **capacidad calorífica molar** y se expresa en J/mol·K.

Cuando los compuestos de metales que pasan a la solución se forman como resultado de la reacción química que transcurre durante la lixiviación, la posibilidad de la realización del proceso y el consumo mínimo de reactivos, necesario para la extracción completa del metal a la solución, se determina por el valor de la constante de equilibrio de la reacción.

La posibilidad de ocurrencia del proceso y el gasto mínimo de reactivos necesarios para pasar todo en metal a solución se determina con la K_e en función de las concentraciones.

De forma general la lixiviación con agentes químicos pueden ser representados como sigue:



$$K_C = \frac{(\text{FeCl}_3) \cdot (\text{H}_2\text{O})}{\text{HCl}} = \frac{(\text{MeC}) \cdot (\text{BA})}{\text{BC}}$$

Al alcanzar el equilibrio del proceso las concentraciones de los agentes lixiviantes serán:

$$(\text{BC}) = \frac{(\text{MeC}) \cdot (\text{BA})}{K_C}$$

De donde por cada mol de compuesto o metal a lixiviar quedaría:

$$(\text{BC})_{\text{exeso}} = \frac{1}{K_C}$$

Por lo que el consumo mínimo necesario de agente lixivante debe ser por cada mol de compuesto o metal a lixiviar de:

$$(\text{BC})_{\text{min}} = \frac{1 + 1}{K_C}$$

Si por cada mol de compuesto a lixiviar se gastan n moles de agente lixivante entonces el gasto mínimo sería de

$$(\text{BC})_{\text{min}} = \frac{(n + 1)^{\frac{1}{n}}}{K_C}$$

o sea

$$= \frac{(n + 1)^{\frac{1}{n}}}{\sqrt[n]{K_C}}$$

Esta expresión refleja la relación existente entre la constante de equilibrio en función de la concentración y el consumo de agente lixivante.

La constante de equilibrio (K_e) de la reacción de lixiviación se puede determinar experimentalmente ya que:

$$K_e = \frac{(a_{\text{MeC}} \cdot a_{\text{BA}})}{a_{\text{MeA}} \cdot a_{\text{BA}}}$$

$$K_e = \frac{(C_{Mec} \cdot C_{BA})}{C_{MeA} \cdot C_{BA}}$$

$$K_e = \frac{(Y_{Mec} \cdot Y_{BA})}{Y_{MeA} \cdot Y_{BA}}$$

Dónde

$$K_e = K_c \frac{(Y_{Mec} \cdot Y_{BA})}{Y_{MeA} \cdot Y_{BA}}$$

K_e - Constante termodinámica de equilibrio

K_c - Depende de las concentraciones iniciales de los elementos

γ - Depende de la concentración de i en la solución.

K_e se puede determinar midiendo las concentraciones cuando el sistema está en equilibrio K_c si se conocen los γ_i o determinando la K_c para el caso en que $\gamma_i = 1$ y $K_c = K_e$

También se puede determinar K_e mediante cálculo.

La K_e y la K_c generalmente tienen valores parecidos por lo que para cálculos aproximados del consumo de agente lixivante se puede utilizar el valor de K_e determinado a partir del ΔG° , ΔH° , ΔS° y las ecuaciones

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_e$$

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_T - T \Delta S^\circ_T$$

Si ΔG° es muy negativo ($< -40 \text{Kj/mol}$) entonces K_e es elevada la reacción es prácticamente irreversible.

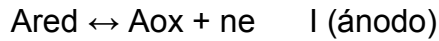
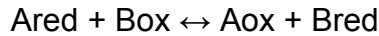
Si ΔG° es positiva ($< +40 \text{Kj/mol}$) entonces K_e es muy pequeña la reacción prácticamente no ocurre.

De forma general

$$\Delta G_T = RT(\ln q - \ln K_e)$$

q - relaciona la actividad de las sustancias que intervienen en la reacción cuando está fuera de equilibrio

La K_e se puede determinar además mediante los potenciales electroquímicos cuando en el proceso de lixiviación hay reacciones del tipo de oxidación reducción.



Y el potencial de cada electrodo es:

$$\varphi_I = \varphi_I^0 + \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \left(\frac{a_{A_{oxd}}}{a_{A_{red}}}\right)$$

$$\varphi_{II} = \varphi_{II}^0 + \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \left(\frac{a_{A_{red}}}{a_{A_{oxd}}}\right)$$

φ^0 - Potencial estándar del electrodo.

n- cantidad de electrones que participan en el proceso.

F- Constante de faraday

F= 96493J/g-equiv)

La fuerza electromotriz del sistema será

$$E = \varphi_{II} - \varphi_I = (\varphi_{II}^0 - \varphi_I^0) - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \left(\frac{a_{A_{oxd}} \cdot a_{B_{red}}}{a_{A_{red}} \cdot a_{B_{oxd}}}\right)$$

En estado de equilibrio $E=0$

Ya que $\varphi_{II} = \varphi_I$, entonces

Como $\varphi_{II}^0 - \varphi_I^0 = E^0$ y

$$\left(\frac{a_{A_{oxd}} \cdot a_{B_{red}}}{a_{A_{red}} \cdot a_{B_{oxd}}}\right) = K_e$$

Entonces al lograrse el equilibrio

$$\varphi_{II}^0 - \varphi_I^0 = \ln \left(\frac{a_{A_{oxd}} \cdot a_{B_{red}}}{a_{A_{red}} \cdot a_{B_{oxd}}}\right) \cdot \frac{RT}{nF}$$

o

$$E^0 = \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln K_e$$

$$RT \ln K_e = nFE^\circ$$

El equilibrio de un sistema formado por soluciones y fases sólidas se puede representar gráficamente mediante los diagramas de $\phi - \text{pH}$.

T/Independiente.

1.1.4 Cinética de los procesos de lixiviación

La lixiviación es un proceso heterogéneo complejo de interacción de los reactivos disueltos con la sustancia sólida. La velocidad de lixiviación, es decir, la cantidad de sustancia que pasa a la solución en la unidad de tiempo (o la cantidad de reactivo consumido en la unidad de tiempo) depende de muchos factores:

- La concentración de reactivos.
- Temperatura.
- Velocidad de mezclado.
- De la superficie de la fase sólida.

En la forma general, la velocidad de lixiviación se puede representar como el producto.

$$\frac{dG}{dt} = -jS$$

Dónde:

G- Cantidad de metal lixiviado

j- Flujo de lixiviación o sea cantidad de metal que pasa a la solución en unidad de tiempo por unidad de superficie de la fase sólida (MeA). Velocidad específica de lixiviación.

S – Superficie de la fase sólida reaccionante (MeA)

1.1.5 Etapas fundamentales en que transcurre el proceso de lixiviación

En el proceso de lixiviación transcurre en tres etapas fundamentales:

1. El transporte de los reactivos de la solución a la superficie de la reacción.
2. La reacción química.
3. El transporte de los productos solubles de la reacción de la superficie al volumen de la solución.

1.1.6 Usos de los procesos de lixiviación

- Disolución del oro y la plata en soluciones ciánicas con la oxidación del metal con oxígeno.
- Lixiviación del cobre y el níquel con soluciones amoniacales.
- Lixiviación de los óxidos.
- Lixiviación de los minerales de las menas de bauxita con soluciones de hidrato sódico.
- Lixiviación del óxido cuproso Cu_2O (mineral cuprita) con ácido sulfúrico.
- Lixiviación del trióxido de molibdeno con soluciones amoniacales de los residuos de calcinación del molibdeno.
- Lixiviación de los óxidos de uranio de los minerales de uranio.
- Lixiviación con soluciones de H_2SO_4
- Lixiviación con soluciones de sosa.
- Lixiviación (descomposición) de la scheelita (CaWO_4)

1.2 Teoría sobre la arcilla

La arcilla está constituida por agregados de silicatos de aluminio hidratados ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), procedentes de la descomposición de minerales de aluminio. Presenta diversas coloraciones según las impurezas que contiene, siendo blanca cuando es pura. Surge de la descomposición de rocas que contienen feldespato, originada en un proceso natural que dura decenas de miles de años.

El término arcilla se usa habitualmente con diferentes significados:

1. Desde el punto de vista mineralógico, engloba a un grupo de minerales (minerales de la arcilla), filosilicatos en su mayor parte, cuyas propiedades físico-químicas dependen de su estructura y de su tamaño de grano, muy fino (inferior a $2\ \mu\text{m}$).
2. Desde el punto de vista petrológico la arcilla es una roca sedimentaria, en la mayor parte de los casos de origen detrítico, con características bien definidas. Para un sedimentólogo, arcilla es un término granulométrico, que abarca los sedimentos con un tamaño de grano inferior a $2\ \mu\text{m}$.

3. Para un ceramista una arcilla es un material natural que cuando se mezcla con agua en la cantidad adecuada se convierte en una pasta plástica. Desde el punto de vista económico las arcillas son un grupo de minerales industriales con diferentes características mineralógicas y genéticas y con distintas propiedades tecnológicas y aplicaciones.

Por tanto, el término arcilla no sólo tiene connotaciones mineralógicas, sino también de tamaño de partícula, en este sentido se consideran arcillas todas las fracciones con un tamaño de grano inferior a $2\ \mu\text{m}$. Según esto todos los filosilicatos pueden considerarse verdaderas arcillas si se encuentran dentro de dicho rango de tamaños, incluso minerales no pertenecientes al grupo de los filosilicatos (cuarzo, feldespatos, etc.) pueden ser considerados partículas arcillosas cuando están incluidos en un sedimento arcilloso y sus tamaños no superan las $2\ \mu\text{m}$.

Las arcillas son constituyentes esenciales de gran parte de los suelos y sedimentos debido a que son, en su mayor parte, productos finales de la meteorización de los silicatos que, formados a mayores presiones y temperaturas, en el medio exógeno se hidrolizan.

1.2.1 Estructura de los filosilicatos

Como veremos, las propiedades de las arcillas son consecuencia de sus características estructurales. Por ello es imprescindible conocer la estructura de los filosilicatos para poder comprender sus propiedades.

Las arcillas, al igual que el resto de los filosilicatos, presentan una estructura basada en el apilamiento de planos de iones oxígeno e hidroxilos. Los grupos tetraédricos $(\text{SiO})_4^{4-}$ se unen compartiendo tres de sus cuatro oxígenos con otros vecinos formando capas, de extensión infinita y fórmula $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$, que constituyen la unidad fundamental de los filosilicatos. En ellas los tetraedros se distribuyen formando hexágonos. El silicio tetraédrico puede estar, en parte, sustituido por Al^{3+} o Fe^{3+} .

Estas capas tetraédricas se unen a otras octaédricas de tipo gibbsita o brucita. En ellas algunos Al^{3+} o Mg^{2+} , pueden estar sustituidos por Fe^{2+} o Fe^{3+} y más raramente por Li, Cr, Mn, Ni, Cu o Zn. El plano de unión entre ambas capas está formado por los oxígenos de los tetraedros que se encontraban sin compartir con otros tetraedros

(oxígenos apicales), y por grupos $(OH)^-$ de la capa brucítica o gibsítica, de forma que, en este plano, quede un $(OH)^-$ en el centro de cada hexágono formado por 6 oxígenos apicales. El resto de los $(OH)^-$ son reemplazados por los oxígenos de los tetraedros como se muestra en la Figura 1.

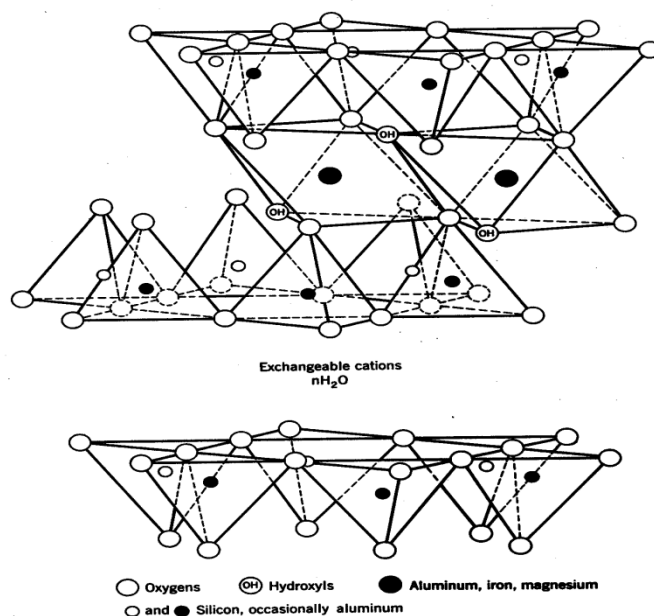


Figura 1.1 Estructura de los filosilicatos

Una unión similar puede ocurrir en la superficie opuesta de la capa octaédrica. Así, los filosilicatos pueden estar formados por dos capas: tetraédrica más octaédrica y se denominan bilaminares, 1:1, o T:O; o bien por tres capas: una octaédrica y dos tetraédricas, denominándose trilaminares, 2:1 o T:O:T. A la unidad formada por la unión de una capa octaédrica más una o dos tetraédricas se la denomina lámina.

Si todos los huecos octaédricos están ocupados, la lámina se denomina trioctaédrica (Mg^{2+} dominante en la capa octaédrica). Si solo están ocupadas dos tercios de las posiciones octaédricas y el tercio restante está vacante, se denomina dioctaédrica (el Al^{3+} es el catión octaédrico dominante).

En algunos filosilicatos (esmeclitas, vermiculitas, micas...) las láminas no son eléctricamente neutras debido a las sustituciones de unos cationes por otros de distinta carga. El balance de carga se mantiene por la presencia, en el espacio interlaminar, o espacio existente entre dos láminas consecutivas, de cationes (como

por ejemplo en el grupo de las micas), cationes hidratados (como en las vermiculitas y esmectitas) o grupos hidroxilo coordinados octaédricamente, similares a las capas octaédricas, como sucede en las cloritas. A éstas últimas también se las denomina T:O:T:O o 2:1:1. La unidad formada por una lámina más la interlámina es la unidad estructural. Los cationes interlaminares más frecuentes son alcalinos (Na y K) o alcalinotérreos (Mg y Ca).

Las fuerzas que unen las diferentes unidades estructurales son más débiles que las existentes entre los iones de una misma lámina, por ese motivo los filosilicatos tienen una clara dirección de exfoliación, paralela a las láminas.

También pertenecen a este grupo de minerales la sepiolita y la paligorskita, a pesar de presentar diferencias estructurales con el resto de los filosilicatos. Estructuralmente están formadas por láminas discontinuas de tipo mica. A diferencia del resto de los filosilicatos, que son laminares, éstos tienen hábito fibroso (figura siguiente), ya que la capa basal de oxígenos es continua, pero los oxígenos apicales sufren una inversión periódica cada 8 posiciones octaédricas (sepiolita) o cada 5 posiciones (paligorskita). Esta inversión da lugar a la interrupción de la capa octaédrica que es discontinua.

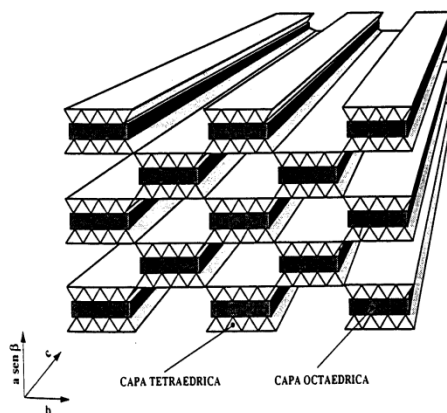


Figura 1.2 Estructura láminas discontinuas.

1.3 Propiedades físico-químicas

Las importantes aplicaciones industriales de este grupo de minerales radican en sus propiedades físico-químicas. Dichas propiedades derivan, principalmente, de:

- ✓ Su extremadamente pequeño tamaño de partícula (inferior a 2 μm).
- ✓ Su morfología laminar (filosilicatos)
- ✓ Las sustituciones isomórficas, que dan lugar a la aparición de carga en las láminas y a la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar.

Como consecuencia de estos factores, presentan, por una parte, un valor elevado del área superficial y, a la vez, la presencia de una gran cantidad de superficie activa, con enlaces no saturados. Por ello pueden interaccionar con muy diversas sustancias, en especial compuestos polares, por lo que tienen comportamiento plástico en mezclas arcilla-agua con elevada proporción sólido/líquido y son capaces en algunos casos de hinchar, con el desarrollo de propiedades reológicas en suspensiones acuosas.

Por otra parte, la existencia de carga en las láminas se compensa, como ya se ha citado, con la entrada en el espacio interlaminar de cationes débilmente ligados y con estado variable de hidratación, que pueden ser intercambiados fácilmente mediante la puesta en contacto de la arcilla con una solución saturada en otros cationes, a esta propiedad se la conoce como capacidad de intercambio catiónico y es también la base de multitud de aplicaciones industriales.

1.3.1 Superficie específica

La superficie específica o área superficial de una arcilla se define como el área de la superficie externa más el área de la superficie interna (en el caso de que esta exista) de las partículas constituyentes, por unidad de masa, expresada en m^2/g .

Las arcillas poseen una elevada superficie específica, muy importante para ciertos usos industriales en los que la interacción sólido-fluido depende directamente de esta propiedad.

A continuación se muestran algunos ejemplos de superficies específicas de arcillas:

Caolinita de elevada cristalinidad hasta $15 \text{ m}^2/\text{g}$

Caolinita de baja cristalinidad hasta $50 \text{ m}^2/\text{g}$

Halloisita hasta $60 \text{ m}^2/\text{g}$

Illita hasta $50 \text{ m}^2/\text{g}$

Montmorillonita $80\text{-}300 \text{ m}^2/\text{g}$

Sepiolita $100\text{-}240 \text{ m}^2/\text{g}$

Paligorskita $100\text{-}200 \text{ m}^2/\text{g}$

1.4 Impurezas más comunes en las arcillas

Localizando el yacimiento de arcilla, se debe determinar su posible uso en la cerámica. Esto está determinado por algunas sustancias que se consideran contaminantes de las arcillas, ya que la presencia de estos contaminantes las inhabilita para ser usadas con estos fines. Algunas de estas sustancias son por ejemplo los álcalis solubles, los cuales pueden detectarse por las costras o coloración blancas en las arcillas seca. La cal es otra de las sustancias que no debe contener la arcilla, debido a que cuando se cuecen cambian de carbonato a óxido cálcico, el cual es inestable en la atmósfera porque absorbe agua y se hincha provocando la rotura de las piezas a los pocos días o incluso a meses de cocida la pasta.

Otras de las impurezas que contiene la arcilla son las materias orgánicas que son perjudiciales como son pequeños trozo de madera y hojas, ya que vuelve a la arcilla demasiado pegajosa cuando se endurece. Las piedras de tamaño mediano y de tamaño pequeño que contienen, también son perjudiciales, ya que al elaborar la pasta y a la hora de secarla o cocerla, se observan incrustaciones en la pasta y es una de las causas de formación de grietas, llevando consigo la rotura de la muestra.

1.5 Uso de la arcilla

La arcilla tiene propiedades plásticas, lo que significa que al humedecerla puede ser modelada fácilmente. Al secarse se torna firme y cuando se somete a altas temperaturas acaecen reacciones químicas que, entre otros cambios, causan que la arcilla se convierta en un material permanentemente rígido, denominado cerámica.

Por estas propiedades la arcilla es utilizada para hacer objetos de alfarería, de uso cotidiano o decorativo. Los diferentes tipos de arcilla, cuando se mezclan con diferentes minerales y en diversas condiciones, son utilizadas para producir loza, gres y porcelana. Dependiendo del contenido mineral de la tierra, la arcilla, puede aparecer en varios colores, desde un pálido gris a un oscuro rojo anaranjado. Un horno diseñado específicamente para cocer arcilla es llamado horno de alfarero.

La humanidad descubrió las útiles propiedades de la arcilla en tiempos prehistóricos, y los recipientes más antiguos descubiertos son las vasijas elaboradas con arcilla. También se utilizó, desde la prehistoria, para construir edificaciones de tapial, adobe y posteriormente ladrillo; elemento de construcción cuyo uso aún perdura. La arcilla fue utilizada en la antigüedad también como soporte de escritura. Miles de años antes de Cristo, por cuenta de los sumerios en la región mesopotámica, la escritura cuneiforme fue inscrita en tablillas de arcilla.

La arcilla cocida al fuego, la cerámica, es uno de los medios más baratos de producir objetos de uso cotidiano, y una de las materias primas utilizada profusamente, aun hoy en día. Ladrillos, vasijas, platos, objetos de arte, e incluso sarcófagos o instrumentos musicales, tales como la ocarina, fueron modelados con arcilla. La arcilla también se utiliza en muchos procesos industriales, tales como la producción de cemento, elaboración de papel, y obtención de sustancias de filtrado.

Los arqueólogos utilizan las características magnéticas de la arcilla cocida encontrada en bases de hogueras, hornos, etc, para fechar los elementos arcillosos que han permanecido con la misma orientación, y compararlos con otros periodos históricos.

1.6 Estado del arte

La extracción de hierro a partir de arcillas caoliniticas por vía hidrometalúrgica presenta un desarrollo en los últimos años, debido principalmente a las grandes reservas de esta materia prima, las extracciones de dicho elemento y los bajos costo de producción. Como características comunes a todas las variantes hidrometalúrgicas aplicadas a escala industrial, está el hecho de que fueron

diseñadas para la máxima extracción de hierro, níquel, cobalto u otros elementos, el hierro como un elemento satélite o primario.

La lixiviación ácida es el proceso más utilizado para la recuperación de metales desde minerales oxidados. La rentabilidad de esta operación va a estar determinada por el consumo de ácido y el grado de extracción. Se sabe que un aumento en la concentración de ácido en las soluciones lixiviantes impulsa una mayor recuperación de metales, pero también se produce un elevado consumo de ácido por especies reactivas de la ganga, lo que repercute negativamente en la economía del proceso.

En Cuba, la tecnología de lixiviación ácida es la de mayor eficiencia metalúrgica, con el empleo de ella es posible extraer el 95 % de níquel y el 90 % de cobalto, la misma fue desarrollada por primera vez en 1959 en Cuba con la puesta en marcha de la Empresa “Comandante Pedro Sotto Alba”; en la década del 90 se investigan y ponen en marcha varios proyectos en el oeste australiano (Murrin Murrin, Bulong, Cawse) y al noreste de Australia el Proyecto Calliope para menas oxidadas procedentes de Nueva Caledonia, las cuales en su esencia son variantes de la tecnología ácida. Mediante esta tecnología, el níquel y el cobalto respecto a otros metales presentes en la materia prima se disuelven selectivamente con soluciones de ácido sulfúrico; luego de purificada la solución se obtienen los metales antes mencionados en forma metálica o sales, a través de la reducción con hidrógeno, la electrólisis o la precipitación.

Dentro de las ventajas que ofrece la lixiviación ácida además de las altas extracciones de níquel, cobalto y hierro se puede señalar un costo de producción inferior al que se logra en la tecnología carbonato amoniacal, con la limitante de solo procesar la capa limonítica del yacimiento, la cual presenta contenido de magnesio inferior a un 1 % exigencia esta para evitar un sobre consumo de ácido sulfúrico (agente lixivante) y así el incremento de los costos.

El comportamiento de los minerales de níquel y cobalto ante determinados reactivos es diferente, lo que motiva plantear que el origen de los minerales contenedores de níquel es totalmente diferente a los minerales contenedores de cobalto, (Mustapha, 1977) no queriendo esto decir que en las ferralitas neo caledonianas dichos

minerales se presentan de igual manera que en las menas lateríticas cubanas, donde el níquel y el cobalto están distribuidos.

Desde finales de la década del 50, al norte de las provincias orientales se puso en marcha la primera planta procesadora de minerales lateríticos para la obtención de níquel, empleando la lixiviación ácida a elevadas temperaturas construida por la compañía Moa Bay Mining, subsidiaria de Freeport Sulphur, después del triunfo de la Revolución Cubana la planta pasó a propiedad del gobierno, con el nombre de Pedro Soto Alba, la cual reinicia sus operaciones en 1961.

En 1994 fue creada la compañía mixta cubano-canadiense la cual comprende operaciones de extracción, refinación y comercialización de níquel más cobalto. Sus activos incluyen la refinería de Fort Saskatchewan, en la ciudad Canadiense de Alberta, la fábrica Pedro Soto Alba y una corporación comercializadora en Bahamas. El subproducto obtenido (sulfuro de níquel + cobalto) en la entidad cubana es enviado a la refinería de níquel y cobalto para procesarlos a metales de elevada pureza. Se han realizado estudios acerca de la lixiviación como una alternativa que permitiría la recuperación de especies metálicas, y en particular estudios sobre biolixiviación.

Un aspecto importante en la lixiviación de las colas es el tipo de agente lixiviante y las condiciones que la favorecen. En el caso de las colas amoniacaes, se ha realizado, por ejemplo, la lixiviación con ácido sulfúrico y SO_2 (Pelegri, 2005), obteniéndose un licor de sulfato ferroso y otros metales (Ni y Co). La biolixiviación de colas del proceso carbonato amoniacal y de lateritas fue realizada por Giraldivo et al (1995), los cuales analizaron la capacidad de diferentes cepas en la solubilización de metales como Ni y Co, demostrando que las cepas estudiadas son capaces de producir ácidos orgánicos, logrando extracciones de hasta 34 % de Ni y 75 % de Co.

Algunas propiedades físicas y químicas específicas de la arcilla dependen de su fuente geográfica y los métodos de procesamiento, tanto físicos como químicos, 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 (Murray, 2007 y Saikia, 2011).

La lixiviación de hierro de 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, cromo y hierro; (c) puede ser aprovechada para producir alúmina por procesos como el Bayer, o para producir anhídros cloro-aluminio (Veglio, 1994).

Muchos parámetros influyen en la utilidad industrial de la arcilla especialmente sus impurezas ya que estas determinan en gran medida la calidad de los minerales caoliníticos, pues afectan negativamente sus propiedades térmicas y ópticas. 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 (Ambikadevi, 2000 y Eun-You, 1999).

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 (Ambikadevi, 2000).

El hierro es el principal contaminante en los minerales de arcilla y caolín, sobre todo en este último, donde los requerimientos de pureza en industrias como la del papel, son muy altas. El hierro, en estos minerales, puede encontrarse dentro o fuera de la red cristalina de caolinita. Cuando se encuentra dentro de la red, su presencia en baja concentración no afecta a la coloración. La presencia de hierro coloidal, en cambio, afecta notablemente a la blancura de estos minerales cuando se calcinan, por lo que su remoción resulta indispensable. La remoción del hierro coloidal de arcillas y caolines no es una tarea sencilla, por cuanto éste se encuentra fuertemente adsorbido.

Numerosos métodos de extracción de hierro de estos minerales han sido investigados, pudiendo clasificarse los mismos en métodos físicos y químicos. Los primeros, hacen uso de técnicas de separación tales como la ultraflotación y la

separación magnética de alto gradiente (HGMS) (Chandrasekhar S). Los segundos, en cambio, hacen uso de agentes lixiviantes, con la desventaja de alterar las propiedades plásticas, que son importantes en arcillas. En la actualidad se están investigando métodos de lixiviación mediante microorganismos (biolixiviación).

Algunos trabajos previos han reportado la lixiviación de caolín con varios reactivos químicos, tales como el ácido oxálico y otros ácidos orgánicos, en presencia de un medio fermentado, biolixiviación (Eun-You, 1999, Lee Eun-Young, 2002, Rodríguez, 1999), 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 (Veglio, 1996).

Estudios realizados por algunos investigadores sobre la lixiviación de arcillas caoliníferas con la finalidad de obtener las condiciones experimentales, tales como temperatura y concentración de ácido, 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.

Estas aplicaciones requieren de un caolín blanqueado. Sin embargo, los depósitos de caolín están contaminados (Ambikadevi & Lalithambika, 2000). La presencia de impurezas, particularmente el hierro, imparte color al caolín, afectando su utilidad para sus diversas aplicaciones (Saikia et al., 2003). Generalmente, la calidad del caolín esta medida en términos del contenido de hierro y regularmente el caolín está acompañado de algunos minerales de hierro como son hematita, magnetita, goethita, maghemita, pirita, etc. (González & Ruiz, 2006).

Estos óxidos e hidróxidos disminuyen el índice de blancura del caolín, dando como resultado arcillas de coloración café-amarillo (beige), dependiendo del contenido de hierro (Cameselle et al, 1995).

Por lo anterior, es necesaria la remoción del hierro del caolín para eliminar el hierro por medios físicos y químicos.

González (2003), estudio el método de eliminación del hierro contenido en arcillas durante la etapa de quemado de la pieza cerámica, consistiendo en la introducción de gas cloro a temperatura entre 700 y 900 °C, la eliminación del hierro se produce por volatilización del FeCl_3 , eliminándose de esta manera tanto el hierro coloidal, como el hierro presente en la red cristalina de la arcilla, el autor realiza solo un estudio a estas dos temperaturas y no analiza el tiempo en que se realiza la eliminación del hierro, el método aplicado por el autor es muy costoso.

Olvera (2012), realiza un estudio de la remoción de hierro de una arcilla caolinítica por medio de lixiviación reductiva, con la finalidad de mejorar su blancura mediante la lixiviación reductiva, probando como agente reductor, al tiosulfato de sodio y como agentes complejantes, al citrato de sodio y al ácido cítrico, variando la temperatura de 30 a 90 °C, observándose un cambio de coloración (de beige a blanco), obteniendo una remoción máxima de 100 % a pH 3 y 90 °C.

Hernández (2011) realiza un estudio sobre la decoloración de arcillas caoliníferas por lixiviación para la obtención de caolín con alto índice de blancura, el autor escoge una muestra de arcillas caoliníferas de color beige, la tritura y la tamiza, lo caracteriza por difracción de rayos X y químicamente por espectrofotometría de absorción atómica. El material inferior a 37 micrómetros fue lixiviado con ácido oxálico estudiando 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%.

Flores Segura J (2012) realizó el estudio y tratamiento de una arcilla de caolín con el fin de separar los óxidos de hierro que contiene. La arcilla fue clasificada y tratada a fin de obtener partículas micrométricas. El material micrométrico fue puesto en solución y estudiado por voltamperometría, ésta solución mostró un proceso catódico atribuido a la reducción del hierro del caolín. Así mismo, un proceso subsecuente de

macroelectrólisis a potencial de celda controlado, mostró que terminado el proceso, el hierro queda separado en solución; ayudando a aumentar su pureza.

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.

1.7 Investigaciones relacionadas sobre las arcillas rojas del yacimiento Cayo Guam.

Ríos y Cobiella (1975), en 15 muestras de rocas de los gabros existentes en Cayo Guam arrojaron los valores promedio de los óxidos que se muestran en la tabla 1.1

Tabla 1.1 Composición química de los gabros del yacimiento de Cayo Guam (%).

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	K ₂ O	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅
46,04	18,25	0,67	6,10	11,1	10,9	0,08	0,09	0,16	0,05

De acuerdo a la composición química que se muestra en la tabla, los gabros existentes en el yacimiento de Cayo Guam, tienen un alto contenido de SiO₂, Al₂O₃ y FeO. Sin embargo estos autores no se refirieron a la potente corteza de intemperismo que se ha originado sobre los gabros.

Orozco (1995), escogió un corte muy bien expuesto localizado cerca del rio Cayo Guam a unos 4 km de la carretera Moa Baracoa al lado de la planta de beneficio de cromo de la Empresa Cromo Moa, con el fin de continuar los estudio de Ríos y Cobiella; concluyendo que en la base del corte afloran gabros muy intemperizados alterados a un material de color blanco y aspecto terroso-arcilloso al tacto, muy deleznable y con una alta plasticidad. Hacia la parte superior del corte existe una transición gradual a materiales parecidos a los de la base del corte que forman una corteza de meteorización de colores variables desde el rosado hasta el rojo intenso, lo que indica un incremento en el contenido de hierro.

El mismo autor, mediante la utilización del análisis por difracción de RX, obtuvo como

resultado que la arcilla es una caolinita desordenada, o sea, una caolinita tipo D o fireclay mineral y el análisis químico de esta arcilla caolinítica arrojó los siguientes resultados según la tabla 1.2

Tabla 1.2. Composición química de gabros intemperizados

Composición (%)									
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	PPI
44,74	37,95	1,47	0,22	0,07	1,10	0,16	0,66	0,25	2,84

Estos análisis demuestran que durante el proceso de alteración hubo un incremento considerable de alúmina y la consecuente migración del Fe, Ca y Mg para la formación de la caolinita como mineral residual.

Este mineral forma potentes capas que constituyen depósitos de gran extensión. La caolinita puede ser empleada como material refractario en las industrias de la región. Este autor no hace referencia a las características de la corteza de intemperismo formada en esta manifestación arcillosa.

Orozco, (1995) y Leyva, (1996) determinaron el origen geológico de las arcillas en Moa, el cual está dado por la existencia de manifestaciones de arcillas caolinítica, de las cuales una parte considerable se encuentra relacionada con cuerpos de gabros de diversas dimensiones.

Pons y Leyva (1996), determinaron la composición química de las arcillas ferrocaoliníticas gibbsíticas del yacimiento de Centeno, con el objetivo de caracterizarlas para su utilización como material refractario, como revestimiento de cazuelas en la Empresa Mecánica del Níquel (EMNi), concluyendo que los depósitos de arcillas estudiadas tuvieron su origen en la meteorización de cuerpos de gabros, los cuales forman parte del complejo ofiolítico de la región y son perfectamente utilizables como material refractario.

Trabajos realizados por Ramos (2002) y Fonseca (2003), plantean que las arcillas presentes en los principales yacimientos del municipio, poseen las características desde el punto de vista químico - físico y mineralógico que permite utilizarlas, con previos estudios, como material refractario en las industrias de la región y como materia prima para la obtención de objetos cerámicos.

Marabih (2005), realizó una evaluación preliminar y caracterización de la manifestación de caolinitas en la zona de Cayo Guam, Moa, para ello se analizaron cuatro horizontes a partir de análisis de difracción de rayos X donde quedó demostrado que predomina en el área la gibbsita y la caolinita.

Conclusiones parciales

1. Existen grandes reservas en Cuba de yacimientos de arcillas para ser utilizada en la industria de la cerámica y en la industria de materiales.
 2. En las investigaciones se determinan algunas de las características, formaciones, composición y propiedades de las arcillas que sirven de punto de partida para la presente investigación.
 3. La principal impureza de la arcillas del yacimiento Mao son los óxidos de hierro.
- Es posible emplear el ácido clorhídrico como agente lixiviante de la arcilla.

2 MATERIALES Y MÉTODOS

El capítulo tiene como objetivo exponer las metodologías para la experimentación de la lixiviación ácida inversa de la arcilla del yacimiento Cayo Guam para determinar la influencia de los principales parámetros que influyen en el proceso.

A continuación se exponen y explican los materiales, reactivos y equipos empleados durante la experimentación.

2.1 Materiales, reactivos y equipos empleados en la experimentación

A continuación se exponen y explican los principales materiales, reactivos y equipos utilizados durante la experimentación.

2.1.1 Reactivos

Para la experimentación se emplean dos reactivos fundamentales como se muestra a continuación.

➤ **Ácido Clorhídrico (HCl) concentrado al 38 % de pureza.**

El ácido clorhídrico (HCl) es una disolución acuosa del gas cloruro de hidrógeno. Es muy corrosivo y ácido. Se emplea comúnmente como reactivo químico y se trata de un ácido fuerte que se disocia completamente en disolución acuosa. Una disolución concentrada de ácido clorhídrico tiene un pH inferior a 1; una disolución de HCl 0,1 M da un pH de 1 (Con 40 mL es suficiente para matar a un ser humano, en un litro de agua. Al disminuir el pH provoca la muerte de toda la flora y fauna).

A temperatura ambiente, el cloruro de hidrógeno es un gas ligeramente amarillo, corrosivo, no inflamable, más pesado que el aire, de olor fuertemente irritante. Cuando se expone al aire, el cloruro de hidrógeno forma vapores corrosivos densos de color blanco. El cloruro de hidrógeno puede ser liberado por volcanes.

Posee una densidad de 1190 (solución 37%), 1160 solución 32%, 1120 solución 25% kg/m³; 1.12 g/cm³, una masa molar de 36.46 g/mol, un punto de fusión de 247 K (-26 °C), un punto de ebullición 321 K (48 °C) y una viscosidad de 1.9.

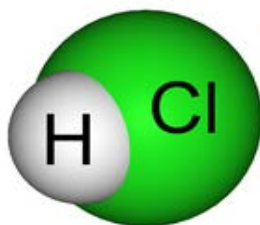


Figura 2.1. Representación de la molécula de ácido clorhídrico.

➤ **Agua (H₂O).**

El agua es una sustancia que químicamente se formula como H₂O; es decir, que una molécula de agua se compone de dos átomos de hidrógeno enlazados covalente a un átomo de oxígeno.

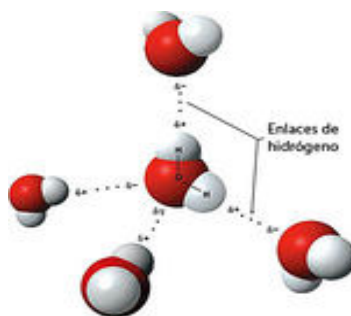


Figura 2.2. Modelo de los enlaces de hidrógeno entre moléculas de agua.

El agua es una sustancia compuesta y no un elemento, el agua es insípida e inodora en condiciones normales de presión y temperatura. El color del agua varía según su estado: como líquido, puede parecer incolora en pequeñas cantidades, aunque en el espectrógrafo se prueba que tiene un ligero tono azul verdoso. El hielo también tiende al azul y en estado gaseoso (vapor de agua) es incolora.

➤ **Arcilla Roja de Cayo Guam (Al₂O₃·2SiO₃·H₂O).**

La arcilla está constituida por agregados de silicatos de aluminio hidratado, procedentes de la descomposición de minerales de aluminio. Presenta diversas coloraciones según las impurezas que contiene, siendo blanca cuando es pura.

Surge de la descomposición de rocas que contienen feldespato, originada en un proceso natural que dura decenas de miles de años.

2.2 Materiales y herramientas

1. Reactor (beaker de 500 ml).
2. Agitador mecánico.
3. Balanza.
4. Papel de filtro.
5. Termómetro de referencia.
6. Bomba al vacío (para la filtración).
7. Probeta.
8. Tamiz de (0,074mm)

2.3 Características de la materia prima (arcilla roja de Cayo Guam)

El depósito tiene grandes taludes donde se pueden diferenciar sectores con variedad de tonalidades, estas pueden ser blanco- amarillentas, amarillo- pardo, rosado y hasta el rojo intenso y otras, tiene aspecto terroso-arcilloso y con alta plasticidad.

2.3.1 Descripción del área de estudio

Depósito ubicado al sureste de la localidad de Moa, provincia de Holguín, específicamente en las márgenes del río Cayo Guam, a unos 2 km de la carretera Moa-Baracoa, a 200 m aproximadamente de la antigua planta de Beneficio de Cromo actual "Molino de piedras" perteneciente a la Empresa Constructora del Poder Popular (ECOPP), en torno a las coordenadas X: 700 000; 709 000 y Y: 206 000, 220 000 según el sistema de Lambert. El área de estudio comprende aproximadamente una extensión de más de 10 000 m², como se muestra en la figura 2.3.

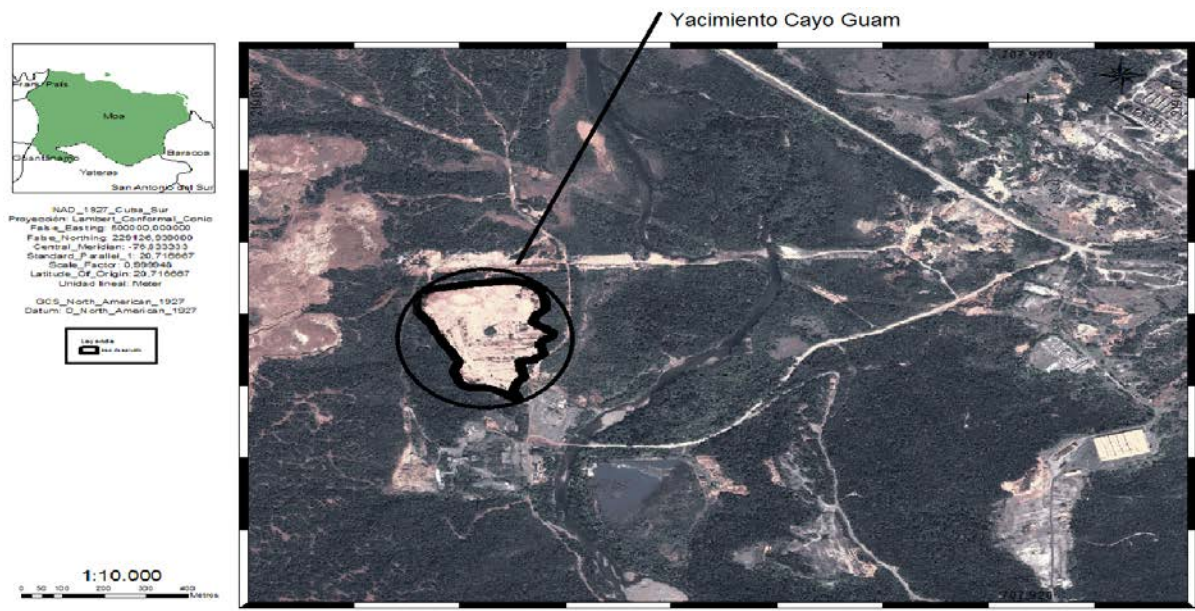


Figura 2.3 Mapa de ubicación geográfica del área de estudio. Escala 1: 10 000
(Tomado y modificado del Google)

Es un yacimiento producto de la alteración de los feldespatos producto del intemperismo de los gabroides (Pitano, 2003).

Se considera un yacimiento "residual" que es el tipo genético también de las lateritas níquelíferas que está a su alrededor, lo que lo diferencia es la roca madre. La mineralogía del yacimiento está constituida fundamentalmente por arcillas caoliníticas, gibbsita y óxidos de hierro, puede haber presencia de minerales arcillosos del grupo de las esmectitas. Hacia la parte superior existe una transición gradual a material es similares a los de la base del corte formando una corteza de meteorización de colores variables desde el rosado hasta el rojo intenso, lo que indica un incremento en el contenido de hierro y que durante el proceso de alteración hubo un incremento considerable de Alúmina y la consecuente migración del Fe, Ca y Mg para la formación de la caolinita como mineral residual la cual tuvo su origen en la meteorización de cuerpos de gabros formando potentes capas que constituyen depósitos de gran extensión (Orosco, 1995).

2.3.2 Composición química

En la tabla 2.1 la composición química de la arcilla, varia en dependencia de las características del mineral, estas oscila en un amplio rango como se muestra en la tabla 2.1.

Tabla 2.1 Composición química de la arcilla roja de Cayo Guam (%)

NiO	CoO	FeO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CrO	MnO
0,080	0,059	10,90	0,18	23,39	41,91	0,04	0,05

De acuerdo a la composición química que se muestra en la tabla, la arcilla está constituida fundamentalmente por un alto contenido de sílice, aluminio y hierro, en menos cantidad existe el magnesio, en inferiores cantidad existe el níquel, cobalto, cromo y el manganeso.

El alto contenido de hierro afecta el material arcilloso y se necesita beneficiarse para un mejor aprovechamiento del material caolinitico.

2.3.3 Composición mineralógica de la arcilla roja de Cayo Guam

Un estudio mineralógico a la arcilla roja de Cayo Guam, se confirmó las fases mineralógicas presentes en la materia prima, el análisis se realizó por difracción de rayos X (DR-X), (Roger, 2015) y las fases que se relacionan en la tabla 2.2.

Tabla 2.2 Composición mineralógica (DR-X)

Fase mineral	Formula
Caolinita	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
Gibbsita	Al(OH) ₃
Goethita	FeO(OH)
Cuarzo	SiO ₂
Halloysita	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
Hematita	Fe ₂ O ₃

En el análisis mineralógico se confirmó las fases primarias y las fases secundarias, como fases primarias tenemos la caolinita, gibbsita y la goethita, como fase secundaria aparecen el cuarzo, hematita y la halloysita

2.3.4 Análisis granulométrico de la arcilla roja de Cayo Guam

Se ofrece la composición granulométrica de una muestra de arcilla, el contenido y la distribución de los elementos hierro, sílice, aluminio y otros por clase de tamaño.

Técnica para el análisis de tamices

El análisis de tamices consiste en cernir una muestra a través de un juego estándar de tamices y determinar el porcentaje en cada una de las clases de tamaño, con respecto a la masa de la muestra inicial. La selección del juego de tamices se realiza conforme a la serie de Taylor, donde el tamaño de la malla metálica anterior se diferencia de la inferior en $\sqrt{2}$ veces, (Andréiev.S.E. 1980).

Para la selección del método ya sea por vía húmeda o seca se selecciona en dependencia del grosor del material y a la exactitud necesaria de los resultados del análisis. En la mayoría de los casos cuando durante el cernido seco, sobre todo en tamices menores de 1 mm, no se logra evitar la aglomeración de las partículas y prácticamente la obstrucción completa de estos, se procede a la utilización del tamizado húmedo.

Descripción del método húmedo de tamizado

Este se realiza cuando la muestra contiene una cantidad considerable de material fino como es característico de las arcillas, siendo necesaria una elevada precisión en los resultados del análisis, o cuando el material se aglomera sobre la superficie del tamiz.

La muestra se deposita en un recipiente con agua y se deja reposar por 24 h, este proceso se realiza para lograr que las partículas mayores se desagreguen, teniendo en cuenta el tamaño máximo de la partícula del material al verter la muestra sobre el tamiz 0,59 mm pasa el 100 % de la muestra y comienza a retenerse en el tamiz 0,35 mm, el cuál se toma como el tamiz de mayor diámetro de orificio escogido, según la serie de Taylor. Para realizar el análisis se vierte agua sobre la parte superior de

tamiz de forma constante con un chorro de agua débil y se realiza el proceso de tamizado hasta comprobar que no pase material al tamiz siguiente, o sea que no queda retenido material con granulometría inferior al diámetro del orificio del tamiz. Luego el retenido en cada tamiz se seca y se pesa.

En la tabla 2.3 se ofrece la distribución granulométrica de una muestra de arcilla por clase de tamaño.

Tabla 2.3 Distribución granulométrica de la arcilla roja de Cayo Guam

Clases, (mm)	Salida			
	(g)	(%)	Suma por más, (%)	Suma por menos, (%)
-0,59+0,35	1000	50	50	100
-0,35+0,25	250	13	63	50
-0,25+0,088	560	28	91	38
-0,088+0,074	100	5	96	10
-0,074+0	90	5	100	5

Según se observa el 50 % de la arcilla se retiene sobre el tamiz 0,35 mm y de manera general el 91 % de la arcilla se concentra en la clase -0,59+0,088 mm, lo cual se corrobora con la figura 2.4 donde se manifiesta a partir de la curva de distribución de la salida sumaria el predominio de granos finos y se comprueba que el d_{80} corresponde a 0,35 mm.

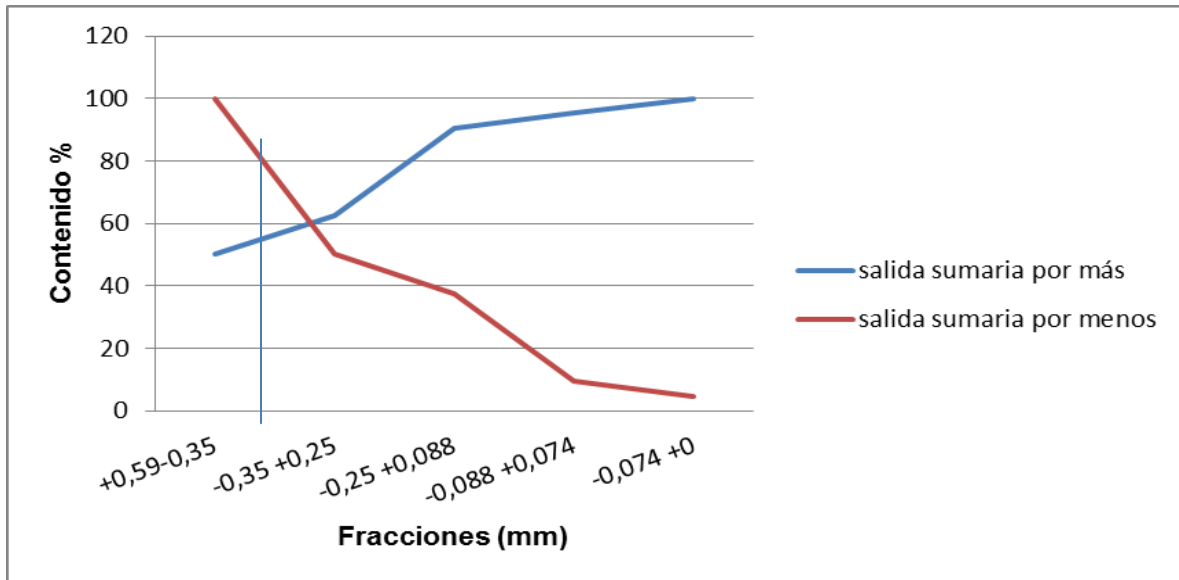


Figura 2.4 Curva de distribución de la salida sumaria

2.4 Preparación de la materia prima para la lixiviación

Operaciones realizadas para la preparación de la materia prima.

a) Toma de las muestras

La existencia de un movimiento de tierra antiguo en el área, permitió facilitar la selección de la muestra y su representatividad, al dejar expuesta la materia prima en grandes taludes artificiales. La selección de la materia prima se realizó buscando la mayor representatividad de la materia prima en el corte, y escogiendo la mayor parte de la potencia del perfil de meteorización. Se abarcó toda la regularidad de la mineralización y coloración, desechando el mineral laterítico arrastrado por el agua, que cubre sobre la superficie parte del material arcilloso como se puede observar en la figura 2.4.



Figura 2.4 Arcillas rojas del yacimiento Cayo Guam

El tipo de muestreo empleado fue el muestreo por puntos, el cual garantiza buena representatividad, teniendo en cuenta como punto de partida la homogeneidad de la disposición del material arcilloso en el yacimiento. El arranque se realizó con pico y pala. Los puntos se realizaron de forma tal que cubrieran la parte sur y norte del afloramiento, abarcando toda su potencia, desde la base hasta la superficie. Las muestras colectadas en 10 puntos diferentes, fueron mezcladas para obtener una muestra compósito homogénea con una masa total aproximadamente de 100 kg de material arcilloso.

b) Secado de la muestra

El secado de las muestras se realizó en una estufa modelo DHG-9146A electro-thermal constant-temperature air blowing dry box y que alcanza una temperatura aproximadamente hasta **500 °C**, como se muestra en la figura 2.5.



Figura 2.5 Estufa modelo DHG-9146A

La muestra se secó a una temperatura hasta 100 °C por 4 h, con el objetivo de eliminar la humedad contenida en ella y poder someterla a una preparación mecánica (molienda), el secado a esta temperatura no causa cambios en la estructura cristalina de la arcilla, solo elimina la humedad.

c) Pesaje de la muestra

El pesaje de la muestra se realizó en una Balanza electrónica de laboratorio de 200 g como se muestra en la figura 2.7. La balanza se utilizó para pesar pequeñas cantidades de materia prima y de reactivo como HCl . Esta balanza se destacan por su gran precisión.



Figura 2.7 Balanza electrónica de laboratorio de 200 g.

La balanza es un instrumento utilizado en el laboratorio, que sirve para medir la masa. Su característica más importante es que poseen muy poco margen de error, lo que las hace ideales para utilizarse en mediciones muy precisas. Las balanzas analíticas generalmente son digitales, y algunas pueden desplegar la información en distintos sistemas de unidades. Por ejemplo, se puede mostrar la masa de una sustancia en gramos, con una precisión de 0,00001 g (0,01 mg).

2.5 Instalación empleada en el proceso de investigación

Con el fin de lograr los objetivos propuestos, la parte experimental estuvo dirigida a simular a escala de laboratorio el proceso de lixiviación ácida inversa, con la arcilla roja del yacimiento Cayo Guam, para lo que se empleó la instalación que se muestra en la figura 2.8.

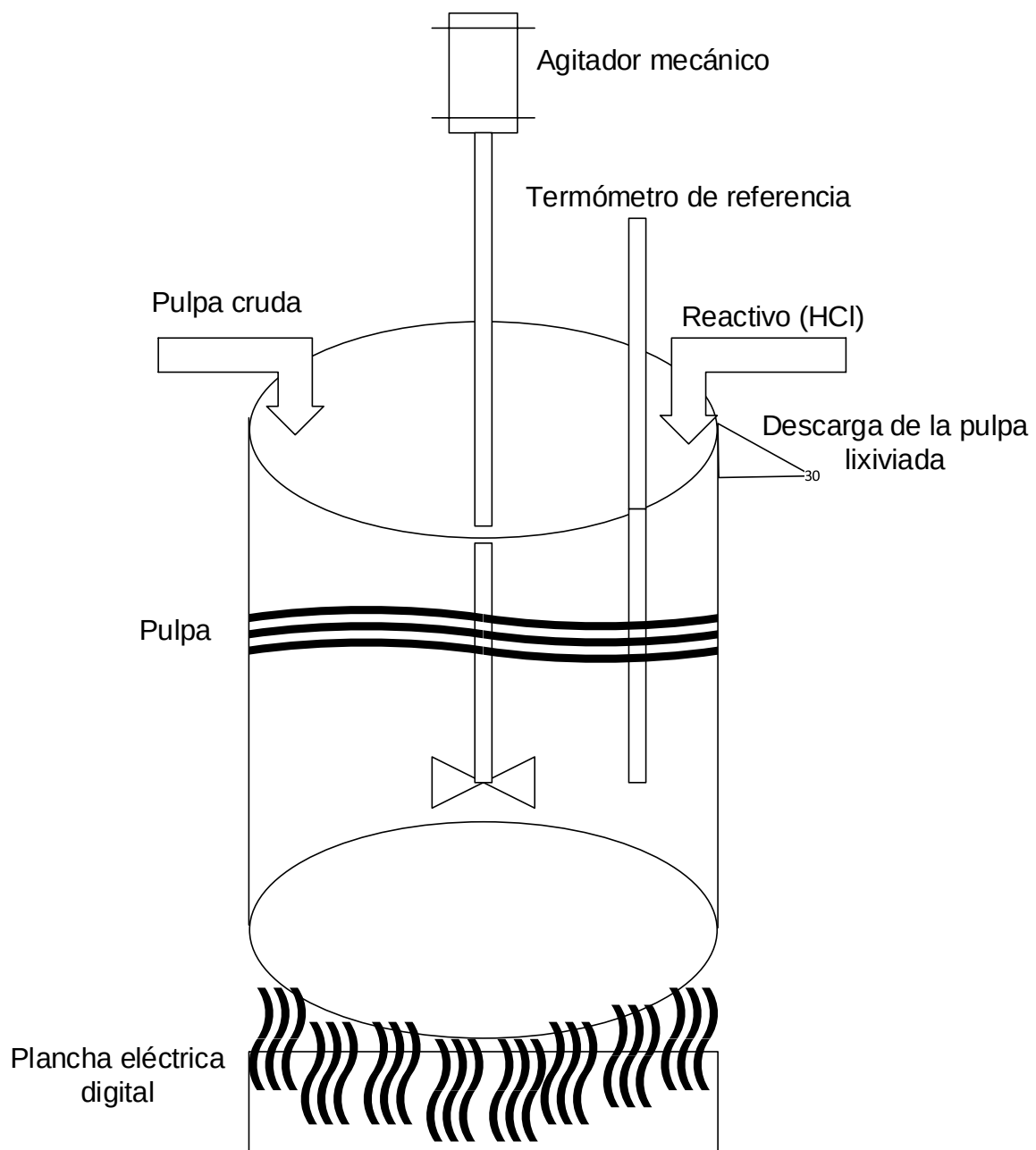


Figura 2.8 Instalación experimental empleada en la investigación.

2.6 Principales factores que influyen en la extracción de hierro de la arcilla, por medio de la lixiviación ácida inversa.

Una vez montada la instalación se pasó a determinar los principales factores que influyen en la extracción de hierro contenido en la arcilla, por medio de la lixiviación

ácida inversa.

Los rangos experimentales de los parámetros de estudio se tomaron a partir de las experiencias. Además de los parámetros de temperatura y composición química del sólido referidos en el capítulo anterior, es necesario determinar la influencia de las variables que intervienen directamente en el proceso de lixiviación.

Los parámetros de estudio son:

- Granulometría del sólido (0,074 y 0,15 mm).
- Temperatura del proceso (40 y 80 °C).
- Concentración inicial de ácido Clorhídrico (47 y 141 g/L).

En la investigación se trabajó con parámetros constante como la agitación (250 rpm), porcentaje de sólido (30 %), Se tuvo en cuenta las características de la materia prima (Arcilla).

Se utilizó una muestra representativa de la arcilla extraída del yacimiento de Cayo Guam para conocer el comportamiento durante la lixiviación.

La metodología utilizada para la realización de los experimentos se muestra en la figura 2.9.

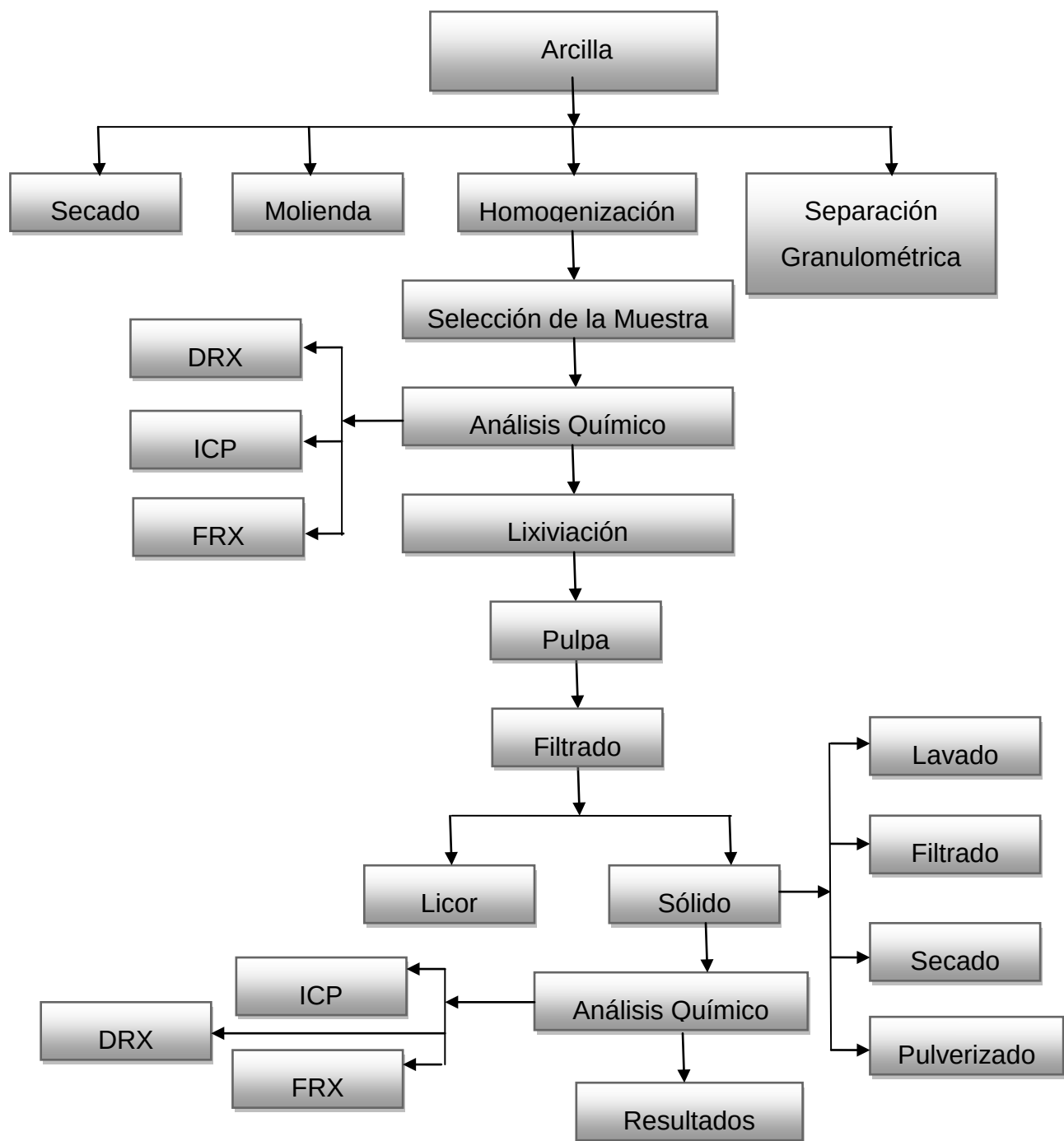


Figura 2.9 Proceso de lixiviación ácida inversa de la arcilla

La metodología utilizada para la realización de los experimentos es la siguiente:

- 1.** Se tomó varias muestras de arcilla del yacimiento de Cayo Guam utilizando el método por surco de la parte media de su altura del yacimiento, para obtener una muestra representativa de la arcilla.
- 2.** el secado se realizó a una temperatura hasta 100 °C por 4 h, con el objetivo de eliminar el exceso de humedad contenida en ella y poder someterla a una preparación mecánica (molienda)
- 3.** La molienda en con el fin de obtener partículas más fina a la granulometría deseada para llevar a cabo un mejor resultado de la investigación.
- 4.** Una buena homogenización del mineral, ayuda a tener una amplia representatividad de su composición química.
- 5.** Después de obtener una buena homogenización del mineral, se procedió a la separación granulométrica, con fin de obtener dos composiciones granulométricas deseadas, material cernido a 0,074 y 0,15 mm.
- 6.** Después de obtener las dos composiciones granulométricas, se escogió el material utilizando el método por cuarteo.
- 7.** Una parte de esta separación granulométrica se sometió a análisis químico por fluorescencia de rayos X para determinar la composición de la materia prima.
- 8.** Se procede al tratado del mineral por vía ácida, obteniendo como producto final licor y sólido tratado.
- 9.** El filtrado se lleva a cabo en una bomba de vacío, para separar el líquido del sólido.
- 10.** El lavado del sólido se realiza para eliminar todos los residuos de ácido contenido en él y obtener una mejor pureza del sólido.
- 11.** El secado como bien lo dice, se realiza con el objetivo de eliminar el exceso de agua en el sólido y no dificulte los demás tratamiento.
- 12.** Obtener una granulometría más fina, según los requerimientos para su posterior análisis se pulveriza el sólido obtenido.
- 13.** El análisis químico, es un proceso que se realiza para determinar la composición química de los minerales, en este caso la arcilla y permite tener una referencia al

investigador sobre los elementos contenidos en ella, se utilizan varias técnicas para el método que se utilizó fue: Fluorescencia de Rayos X (FRX), Espectrofotometría de plasma acoplado inductivamente (ICP), Espectroscopia de Emisión Óptica de Plasma Inductivamente (ICP).

La investigación se llevó a cabo a escala de laboratorio en la instalación propuesta para tal objetivo Figura 2.8, donde se realizó el cálculo y análisis de la capacidad del reactor a utilizar, teniendo en cuenta que posee un volumen total de 1L, pero se trabajó con una capacidad de 0,500L. De ahí que el volumen de trabajo, para un coeficiente de utilización (α) del 50 %

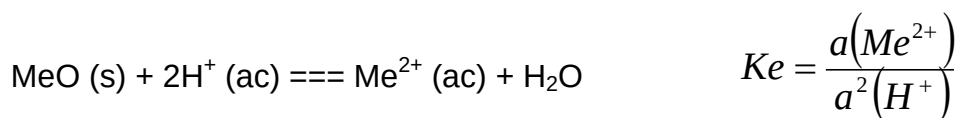
2.7 Metodología de la modelación termodinámica de las transformaciones físico químicas

1. A partir de las reacciones químicas determinar la constante de equilibrio (literalmente)
2. Por cualquiera de los métodos conocidos determinar el valor del potencial isobárico isotérmico de la reacción.
3. Obtener literalmente el valor de la constante de equilibrio a partir de la expresión integrada del potencial isobárico isotérmico.

El análisis termodinámico se realiza a partir de las transformaciones físico químicas en la lixiviación ácida inversa de los óxidos presentes en la arcilla del yacimiento de Cayo Guam.

En general la lixiviación puede representarse por la reacción siguiente:

$\text{MeO (s)} + 2\text{HX (ac)} \rightleftharpoons \text{MeX}_2 \text{ (ac)} + \text{H}_2\text{O}$, o de modo iónico



Donde X representa el anión del ácido. (Cl^- , NO_3^- y F^-).

Aplicando el concepto de potencial isobaro isotérmico se cumple:

$$\Delta G_{RT} = \Delta G_{r298} = [\Delta G_f^0(Me^+) + \Delta G_f^0(H_2O)] - [\Delta G_f^0(MeO) + 2\Delta G_f^0(H^+)]$$

Es posible determinar la actividad del metal en la solución en función de la concentración del catión hidrógeno, usando la relación entre el Potencial Isobaro Isotérmico y la Constante de equilibrio se calcula la Ke

$$\Delta G_r = -RT \ln(Ke)$$

Aplicando logaritmo a la expresión matemática de la constante de equilibrio, se obtienen los modelos matemáticos del logKe en función de la actividad del catión hidrógeno y del pH.

a- En función de la actividad del catión hidrógeno:

$$\text{LogKe} = \text{Log}[a(Me^{2+})] - 2\text{Log}[a(H^+)]$$

Despejando se obtiene la ecuación de línea recta con pendiente positiva igual a 2

$$\text{Log}[a(Me^{2+})] = \text{LogKe} + 2\log[a(H^+)]$$

Aplicando propiedad de los logaritmos se cumple

$$[a(Me^{2+})] = 10^{(\text{LogKe} + 2\log[a(H^+)])}$$

b- En función del pH.

$$\text{LogKe} = \text{Log}[a(Me^{2+})] + 2pH$$

Despejando se obtiene la ecuación de línea recta con pendiente negativa igual a -2

$$\text{Log}[a(Me^{2+})] = \text{LogKe} - 2pH$$

Aplicando propiedad de los logaritmos se cumple

$$[a(Me^{2+})] = 10^{(\text{LogKe} - 2pH)}$$

Influencia de la temperatura sobre la constante de equilibrio, se analiza mediante la Ecuación de Van't Hoff, a partir de la ecuación:

$$\Delta G_R^0 = -RT \ln Ke, \text{ derivando respecto a la temperatura a presión constante.}$$

$$\left[\frac{\partial \Delta G^0}{\partial T} \right]_P = -RT \left[\frac{\partial \ln Ke}{\partial T} \right]_P - R \ln Ke \quad \text{Multiplicando por } T$$

$$T \left[\frac{\partial \Delta G^0}{\partial T} \right]_P = -RT^2 \left[\frac{\partial \ln Ke}{\partial T} \right]_P + \Delta G^0.$$

De acuerdo a la Ecuación de Gibbs - Helmholtz, $\Delta G^0 = \Delta H^0 + T \left(\frac{\partial \Delta G^0}{\partial T} \right)_P$ sustituyendo

$$\text{se obtiene la ecuación } \left(\frac{\partial \ln Ke}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\Delta H_{RT}^0}{RT^2} \right)$$

Casos particulares.

a- Cuando $\Delta C_p = 0$ $\Delta H_{RT}^0 = \Delta H_{298}^0$ integrando entre T_1 y T_2 ,

$$\ln \left(\frac{Ke_2}{Ke_1} \right) = -\frac{\Delta H_R^0}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right) \quad \text{o} \quad \log \left(\frac{Ke_2}{Ke_1} \right) = -\frac{\Delta H_R^0}{2,303R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$

2.8 Diseño de la investigación

A partir del conocimiento de la información obtenida y de la matriz de experimentación codificada que se muestra en la tabla 2.3, se determinaron las cantidades de reactivos involucradas en las pruebas.

Para el diseño de la matriz de experimentación se utilizó el método factorial completo, que está basado en todas las posibles combinaciones entre las variables de estudio y los niveles escogidos, para ello se usó la siguiente fórmula:

$$N = n^\Theta$$

Dónde:

N: número de experimento;

n: número de niveles;

Θ : número de factores.

Durante la investigación se estudiaron tres variables y dos niveles, donde se obtuvo la cantidad de pruebas a realizar de la manera siguiente: $2^3 = 8$ pruebas.

Para realizar la investigación prevista es definir en cada experimento los valores de las variables independientes y para ello se confeccionó la matriz de experimentación codificada, tal como se observa en la tabla 2.3.

Tabla 2.3 Matriz de experimentación codificada

Pruebas	X ₁	X ₂	X ₃
1	+	+	+
2	-	+	+
3	+	-	+
4	-	-	+
5	+	+	-
6	-	+	-
7	+	-	-
8	-	-	-

Teniendo en cuenta el diseño, se procede al cálculo y determinación de los factores y niveles de experimentación, los cuales se muestran en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4 Factores y niveles de experimentación

Factores Niveles	Temperatura (°C)	Concentración de HCL (g/L)	Granulometría (mm)
Mínimo	40	47	0,074
Básico	60	94	0,09
Máximo	80	141	0,15

Una vez seleccionados los niveles máximos y mínimos de las variables de entradas independientes a los cuales se realizarán los experimentos de la lixiviación ácida inversa de la arcilla, se procede a realizar la matriz experimental real, la que se muestra en la tabla 2.5.

Tabla 2.5 Matriz real de experimentación

Pruebas	Temperatura (°C)	Concentración de HCL(g/L)	Granulometría (mm)
1	80	141	0,15
2	40	141	0,15
3	80	47	0,15
4	40	47	0,15
5	80	141	0,074
6	40	141	0,074
7	80	47	0,074
8	40	47	0,074

Considerando que la densidad de la materia prima empleada es de 2,13 y 2,10 kg/L para una granulometría de 0,074 y 0,15 mm.

Se parte de la siguiente expresión:

$$\frac{1}{\rho_{pulp}} = \frac{X_{sólido}}{\rho_{sólido}} = \frac{1 - X_{sólido}}{\rho_{líquido}}$$

2.1

Dónde:

ρ_{pulp} : Densidad de la pulpa

$\rho_{sólido}$: Densidad del sólido

$\rho_{líquido}$: Densidad del líquido

$X_{sólido}$, $1 - X_{sólido}$: Fracción másica del contenido de sólido y líquido.

Sustituyendo los valores los valores en la expresión:

$$\frac{1}{\rho_{pulp}} = \frac{0,30}{2,10} + \frac{1 - 0,30}{1,0} = 0,843$$

$$\rho_{pulpa} = \frac{1}{0,843} = 1,186 \text{ kg/L}$$

De ahí que la masa total de pulpa se calcula por medio de:

$$m_{pulpa} = \rho_{pulpa} V \quad 2.2$$

Sustituyendo:

$$m_{30\%} = 1,186 \text{ kg/L} \cdot 0,500 \text{ kg} = 0,593 \text{ kg}$$

A partir del resultado se determina la masa de sólido y líquido inicial.

$$m_{sólido} = m_{x\%} \cdot \% \text{ sól} \quad 2.3$$

Sustituyendo:

Para un 30 % de sólido.

$$m_{sólido} = 0,593 \text{ kg} \cdot 0,30 = 0,178 \text{ kg}$$

$$m_{líquido} = m_{30\%} \cdot (1 - \% \text{ sólido}) \quad 2.4$$

Para un 30 % de sólido

$$M_{sólido} = 0,593 \text{ kg} \cdot (1 - 0,30) = 0,415 \text{ kg}$$

La concentración inicial de ácido clorhídrico se determinó por cálculo estequiométricos, basados en la composición química del mineral y la posible extracción a escala de laboratorio.

Masa de ácido Clorhídrico

$$m(\text{HCl}) = c(\text{HCl}) \cdot V_{liq}$$

$$m(\text{HCl}) = C(\text{HCl}) \cdot \frac{m_{liq}}{\rho_{liq}}$$

Para 47 g/L y 30 % de sólido.

$$m(\text{HCl}) = 47 \cdot \frac{0,415}{1}$$

$$m(\text{HCl}) = 19,51 \text{ Kg}$$

Para 141 g/L y 30 % de sólido

$$m(\text{HCl}) = 141 \cdot \frac{0,415}{1}$$

$$m(\text{HCl}) = 58,52 \text{ Kg}$$

Dónde:

$m(\text{HCl})$: masa de ácido clorhídrico, kg.

$c(\text{HCl})$: concentración de ácido clorhídrico, kg/L.

ρ_{liq} : densidad del líquido, kg/L

m_{liq} : masa del líquido (H_2O), kg.

2.9 Ensayos al soplete.

Para el estudio químico de los minerales se utilizan rutinariamente aparatos analíticos, no siempre se disponen de estos aparatos analíticos en los laboratorios de mineralogía.

Son ensayos sencillos y rápidos de realizar, llamados ensayos al soplete para la determinación cualitativa de la mayor parte de los elementos comunes de los minerales, ensayos capaces de diagnosticar elementos específicos.

2.9.1 Tipos de ensayos que se utilizan.

1. Ensayos al soplete.
2. Fusión por medio de la llama del soplete.
3. Llamas oxidante y reductora.
4. Empleo del carbón vegetal con el soplete.
5. Sublimados (aureolas) sobre carbón vegetal y yeso.
6. Ensayos en tubo abierto.
7. Ensayos en tubo cerrado.
8. Ensayos a la llama.
9. Ensayos a la perla.

2.9.2 Ensayos en tubo cerrado

En nuestro caso se utilizó el ensayo en tubo cerrado, este ensayo es de gran utilidad en el ensayo de minerales. Los ensayos en tubo cerrado se emplean para determinar lo que ocurre cuando un mineral se calienta en ausencia de oxígeno.

2.9.3 Procedimientos para realizar el ensayo.

Para realizar el ensayo se rompe el mineral en fragmentos pequeño o se reduce a polvo, colocándolo en el extremo cerrado del tubo y calentándolo en la llama de un mechero Bunsen.

2.9.4 Observaciones a tener en cuenta.

Todos los minerales que contienen agua de cristalización o el radical hidroxilo, dan al calentarlos moderadamente, una condensación de gotitas de agua en la parte fría del tubo. Si es pura, el agua es natural y es parte de cristalización del mineral, pero puede ser acida por contener clorhídrico, fluorhídrico, sulfúrico u otros ácidos volátiles, después de un proceso de tratamiento que se le haya aplicado al mineral para remover algunos de sus elementos, algunos de estos ácidos pueden provocar alteraciones modificando su estructura dentro de la red cristalina del mineral y este es un ensayo sencillo que se realiza para determinar que ocurrió en el mineral después de un proceso de lixiviación con un agente lixivante (ácido clorhídrico).

2.10 Técnicas de análisis

Conjunto de técnicas y procedimientos empleados para identificar y cuantificar la composición química de una sustancia.

2.10.1 Análisis químico por el método de Fluorescencia de Rayos X (FRX).

Consiste en hacer incidir un haz de rayos x con energía suficiente para excitar los diferentes elementos que componen la muestra. Los átomos excitados al pasar al

estado normal emiten radiaciones x cuya longitud de onda va a ser característica de cada elemento y la intensidad de su fluorescencia es proporcional al contenido de dicho elemento en la muestra. El espectrómetro es capaz de separar las diferentes longitudes de onda y determinar su intensidad y mediante la resolución de un sistema de ecuaciones se calculan las concentraciones de los diferentes elementos relacionándolos con una serie de muestras patrones con las que se calibra el equipo. Se utiliza en la determinación de la composición química de las muestras sólidas que se obtuvieron producto de la lixiviación.

2.10.2 Análisis químico por el método de Plasma Inductivamente Acoplado (ICP)

Es una técnica basada en el método fotométrico utilizando como elemento excitador de los átomos la inducción de una corriente de plasma, lo que motiva a ampliar el espectro de descomposición, respecto al método de absorción atómica. En la investigación se emplea para realizar el análisis a las muestras de control.

Estas técnicas de última generación se emplean en varias fases de la investigación, para determinar la composición química de las muestras de estudio, herramientas fundamentales para los posteriores análisis y valoraciones del proceso.

2.10.3 Método de Espectrómetro Infrarrojo

Un espectrómetro infrarrojo funciona con una pequeña muestra que es colocada en una celda infrarroja, donde es sometida a una fuente de luz infrarroja, la cual hace un barrido desde las longitudes de onda de 4000 cm^{-1} hasta 600 cm^{-1} . La intensidad de la luz transmitida a través de la muestra es medida en cada número de onda, lo que permite que la cantidad de luz absorbida por la muestra sea calculada por la diferencia entre la intensidad de la luz antes y después de pasar por la celda de muestra. Esto se conoce como el espectro infrarrojo de la muestra.

Un número de onda, representado por el símbolo cm^{-1} , es simplemente el inverso de la longitud de onda. Por ejemplo, 3450 cm^{-1} , es la frecuencia de resonancia del agua correspondiente a una longitud de onda de luz de 0.00000290 m, 2.9×10^{-6} m, en la

región infrarroja del espectro electromagnético. En lugar de usar una unidad tan engorrosa de 10^{-6} m, el analista simplemente toma el inverso de ese número, el cual es más fácil y cómodo de usar.

2.10.4 Análisis mineralógico por el método de Difracción de Rayos X (DRX)

El mismo consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre la muestra, y mediante un detector montado en un goniómetro se mide el ángulo donde aparecen los rayos difractados, así como la intensidad de los mismos, basado en la ley de Bragg; cuya expresión matemática es:

$$n\lambda = 2d \sin \alpha$$

Dónde:

n: Orden de difracción (1,2,3, n)

d: Distancia interplanar de la red cristalina

λ : Longitud de onda de la radiación X

α : Ángulo de incidencia entre los rayos X y el plano reticular de difracción.

Las mediciones se realizan en un difractómetro de rayos X Phillips PW 1804 con software de identificación "Identify" mediante los cuales se obtuvieron los difractogramas.

Para los análisis de difracción se emplean la cartoteca 4-865 ASTM y el manual de Mineralogía de Dana.

Esta técnica se empleó para la determinación de los cambios mineralógicos que podría sufrir la materia prima durante el proceso de lixiviación, determinándose así las posibles fases mineralógicas presentes en la arcilla antes, durante y después del proceso en cuestión.

Conclusiones parciales

1. El análisis termodinámico permite analizar las transformaciones físico química que ocurren en la lixiviación ácida inversa de la arcilla del yacimiento de Cayo Guam.
2. La aplicación de análisis químicos instrumentales y la espectrofotometría

infrarroja permite caracterizar las transformaciones físico químicas en la lixiviación ácida de la arcilla del yacimiento de Cayo Guam.

3. Se empleó el método de diseño experimental factorial completo para evaluar la influencia de los principales factores en la extracción del hierro contenido en la arcilla caolinítica del yacimiento de Cayo Guam

3 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

A continuación se muestran los principales resultados de la investigación, así como el análisis realizado a cada uno de las variables de estudio.

3.1 Análisis granulométrico

En la figura 3.1 se muestra el comportamiento de los elementos predominantes en las arcillas en función de la distribución granulométrica. En ella se observa que no existe una variación significativa en el contenido por fracciones los óxidos hierro, aluminio y silicio (Fe_2O_3 , SiO_2 y Al_2O_3) los que se encuentran distribuidos de forma homogénea en toda la masa del mineral.

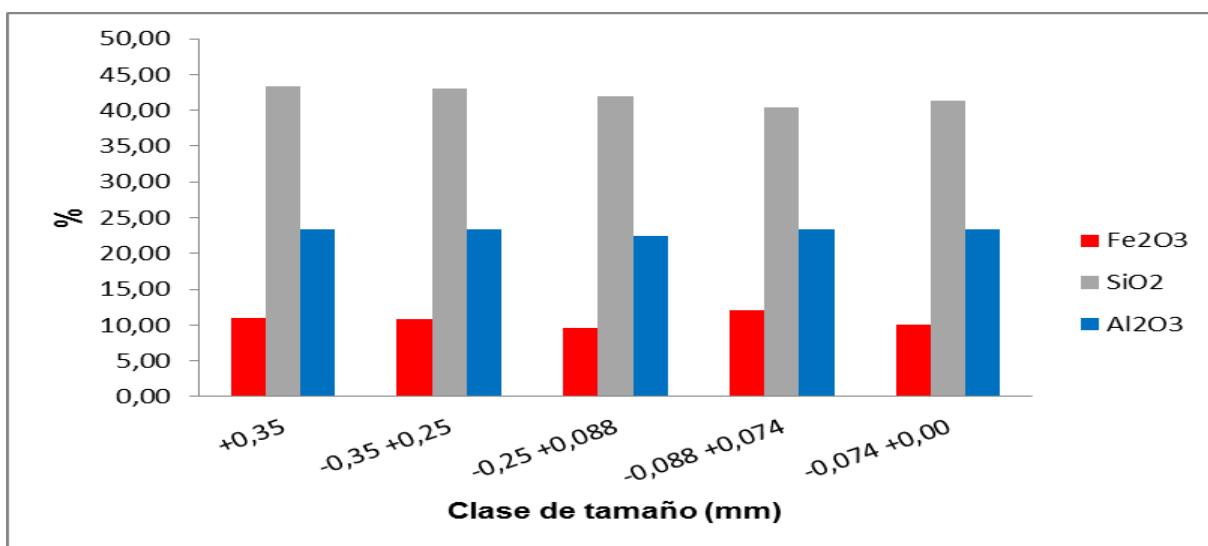


Figura 3.1 Comportamiento del contenido de los elementos principales por fracciones de tamaño.

No obstante, es necesario precisar que los contenidos de sílice varían en un rango de 40 % a 43 %, el óxido de aluminio de 22 % a 23 y el óxido de hierro que es el óxido que manifiesta una ligera variación entre 10 %, y 12 % según se observa en la tabla 3.1. En este caso el contenido de óxido de hierro representa un por ciento

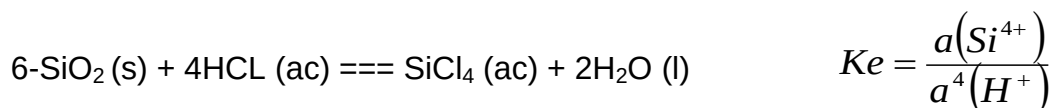
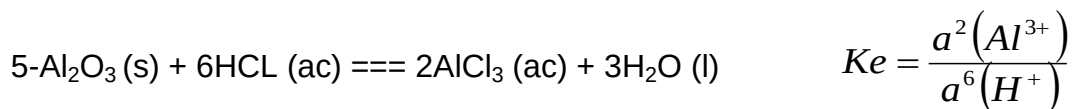
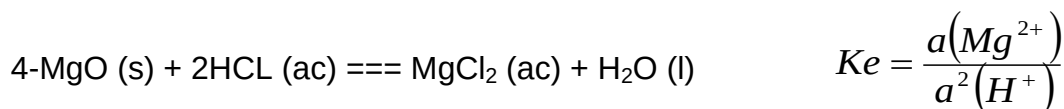
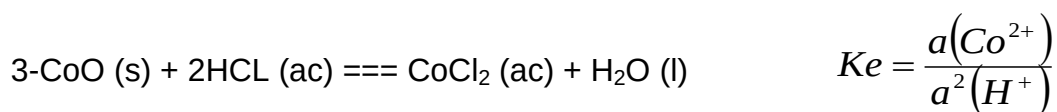
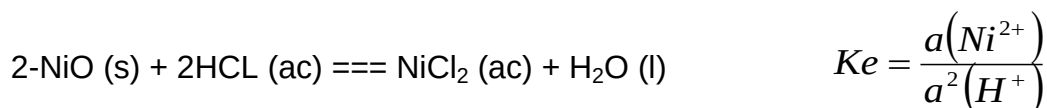
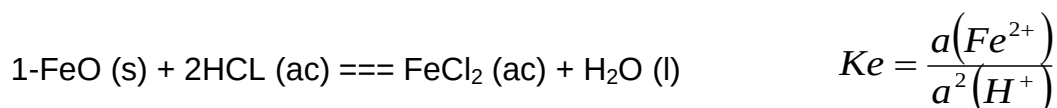
elevado para la clasificación de la arcilla como una arcilla caolinitica, considerando que para ello no debe rebasar el 0,4 %.

Tabla 3.1Contenidos de los elementos de óxidos principales por fracciones de tamaño (%).

Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃
11,00	43,39	23,39
10,90	43,04	23,40
9,60	42,03	22,39
12,10	40,44	23,40
10,10	41,37	23,40

3.3 Análisis termodinámico

Las principales trasformaciones físico- químicas que pueden ocurrir durante la lixiviación inversa de las arcillas caoliniticas con ácido clorhídrico y están dadas por las reacciones siguientes:



Para las reacciones 1, 5 y 6 se cumplen los modelos matemáticos siguientes:

$$[a(Me^{2+})] = 10^{(LogKe + 2 \log[a(H^+)])} \quad y \quad [a(Me^{2+})] = 10^{(LogKe - 2 pH)}$$

Para la reacción 5 se cumplen los modelos siguientes:

$$[a(Al^{3+})] = 10^{\left(\frac{1}{2}LogKe + 3 \log[a(H^+)]\right)} \quad y \quad [a(Al^{3+})] = 10^{\left(\frac{1}{2}LogKe - 3 pH\right)}$$

Para la reacción 6 se cumplen los modelos siguientes:

$$[a(Si^{4+})] = 10^{\left(LogKe + \frac{1}{4} \log[a(H^+)]\right)} \quad y \quad [a(Si^{4+})] = 10^{(LogKe - 4 pH)}$$

El estudio termodinámico a 298 K de la reacción de lixiviación del hierro, impureza principal de la caolinita del yacimiento Cayo Guam permitió obtener las ecuaciones de dependencia de la actividad de los cationes hierro (II) en base la actividad de los iones hidronio y el pH de la solución respectivamente:

$$[a(Fe^{2+})] = 10^{(34,66 + 2 \log[a(H^+)])} \quad y \quad [a(Fe^{2+})] = 10^{(34,66 - 2 pH)}$$

En ambos modelos se observa que el incremento de la concentración de los iones hidronio de la solución ácida favorece el proceso de la lixiviación del hierro, obteniéndose una fase sólida que mejora su composición química, o sea la obtención de una fase sólida cuya composición química favorece el contenido del óxido de aluminio y la sílice, o sea una arcilla de mayor pureza, lo que beneficia su uso industrial.

3.2 Caracterización mineralógica

En el análisis realizado por DRX a la muestra de arcilla roja del yacimiento Cayo Guam en su estado natural mostrado en la figura 3.1, se identifican los picos de las principales fases la caolinita, hematita y además se identifica el cuarzo como resultados que corresponden con la composición química expuesta en la tabla 2.2.

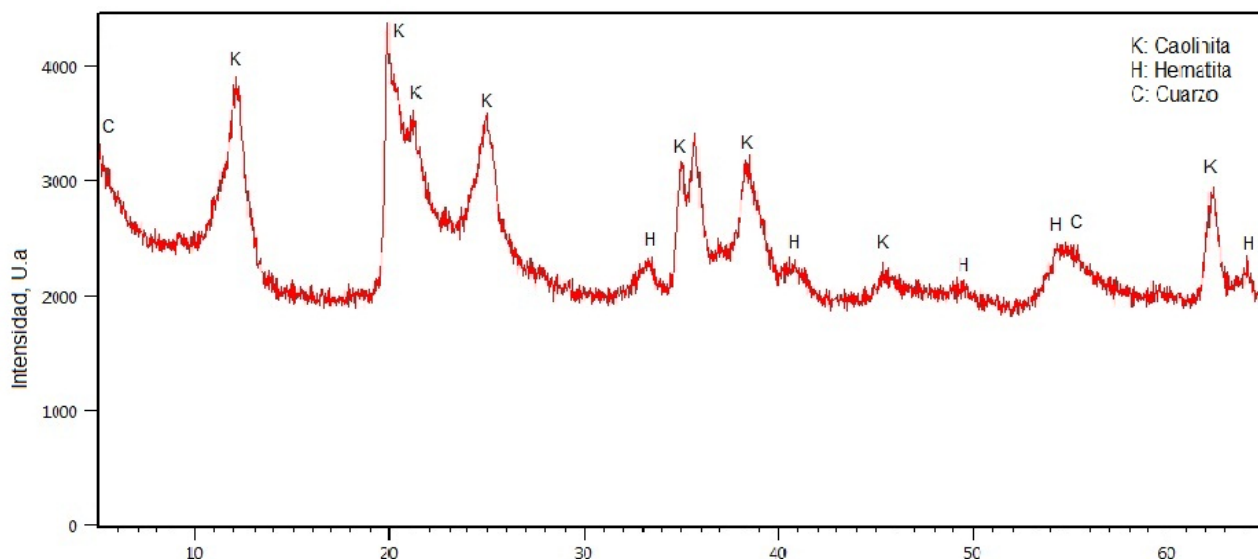


Figura 3.1. Difractograma de la muestra de arcilla Cayo Guam

En la tabla 3.1 se presenta una lista de los principales picos y las fases asignadas a estos, se presentan además los valores de “d”, a partir de los cuales se pueden identificar también las posibles fases minerales, que evidencia la presencia de estos minerales.

Tabla 3.1 Posición de picos y posibles minerales identificados

Posición del pico [°2Th.]	Amplitud [°2Th.]	d-espacio [Å]	Posibles Minerales
12,2560	0,2342	7,22192	Caolinita
19,8455	0,0669	4,47386	Caolinita
21,2865	0,3346	4,17416	Caolinita
24,9705	0,6022	3,56605	Caolinita
33,3007	0,6691	2,69059	Hematita
34,9925	0,3011	2,56429	Hematita
35,7116	0,2007	2,51429	Caolinita
38,3967	0,4015	2,34442	Caolinita
40,9207	0,8029	2,20545	Hematita
45,4724	0,5353	1,99472	Caolinita
49,3858	0,8029	1,84543	Hematita
54,3835	0,5353	1,68706	Cuarzo

62,3124	0,4015	1,49010	Caolinita
---------	--------	---------	-----------

3.2.1 Análisis por espectro FTIR de la muestra de arcilla natura

Estudios publicados sobre la identificación de arcillas a través del método de FTIR, se refieren fundamentalmente a fases mineralógicas prácticamente puras. A partir del establecimiento de patrones de referencia de minerales conocidos, como caolinita, dickita, nacrita, entre otros, la comparación y evaluación de la similitud de los espectros en cuanto a la posición e intensidad de las bandas, así como la cristalinidad, permite caracterizar cualitativamente la presencia de minerales arcillosos. La mayoría de estos estudios han centrado sus investigaciones en la zona de los OH - entre los 3400 cm^{-1} y los 3750 cm^{-1} , por ser estas bandas las que menos interferencia sufren con la presencia de minerales no arcillosos como cuarzo y feldespatos (Prost et al, 1989),(Madejová and Komadel, 2001).

Como se puede apreciar en la figura 3.2, la muestra de arcilla del yacimiento cayo Guam, se caracteriza por una intensa absorción en la zona de $4000\text{ a }2500\text{ cm}^{-1}$ típico de la montmorillonita o illita. Con picos a 3700 cm^{-1} asociado a la presencia de caolinita, a 3620 cm^{-1} que corrobora la existencia de material illítico aunque es de señalar que el pico a 1030 indica una mayor concentración de montmorillonita, con una absorción débil a 3500 que según J.L Pérez Rodríguez (1966) está asociada a la presencia de hidróxidos de hierro y aluminio pero no se corrobora esto por la ausencia de picos fuertes a 1527 y 1408 cm^{-1} .

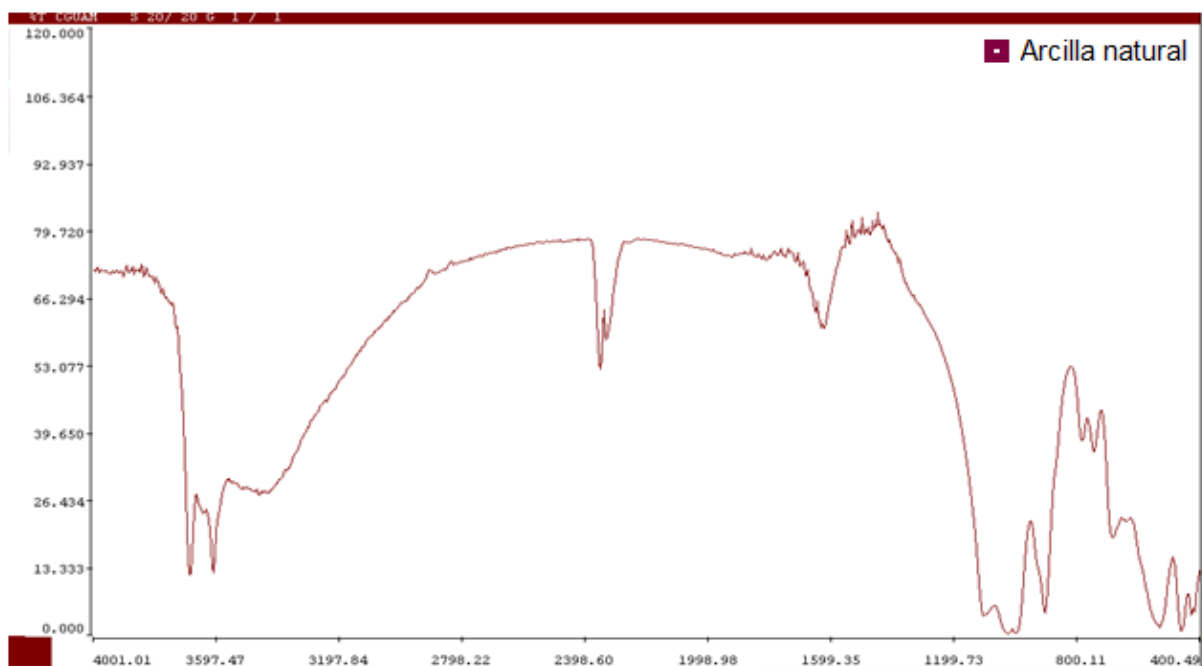


Figura 3.2. Espectro FTIR de la muestra de arcilla natural

El pico a 3420 cm^{-1} indica la presencia de illita o montmorillonita sin poder distinguir cual es, pues se solapa los minerales en ese rango, además un pico a 915 cm^{-1} que corrobora la presencia de caolinita en la muestra. La existencia de carbonato se corrobora por una absorción intensa en la zona de $1420\text{ a }876\text{ cm}^{-1}$ según S. N. Ghosh (1992), y picos representativos a $700\text{ y }749\text{ cm}^{-1}$ típico de la magnesita.

3.2.2 Caracterización del material arcilloso lixiviado

3.2.3 Análisis del material arcilloso lixiviado realizado por DRX

La figura 3.3 se muestran los difractogramas de arcilla natural y la arcilla lixiviada a temperaturas de $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, a una concentración de ácido clorhídrico de 141 g/l y una granulometría de $0,074\text{ mm}$.

Como se puede observar en la figura, la arcilla tratada con ácido clorhídrico sufre cambios en comparación con la arcilla natural, es perceptible por la técnica analítica. Las principales fases como la caolinita y hematita, comienzan a sufrir transformaciones en la intensidad de sus picos, la hematita disminuye su intensidad

de pico y en algunas fases su intensidad desaparecen, en las fases de caolinita ganan en intensidad y los picos son más pronunciados, observándose que la fase que más prevalece es la caolinita, se puede observar un mejor ordenamiento en su estructura.

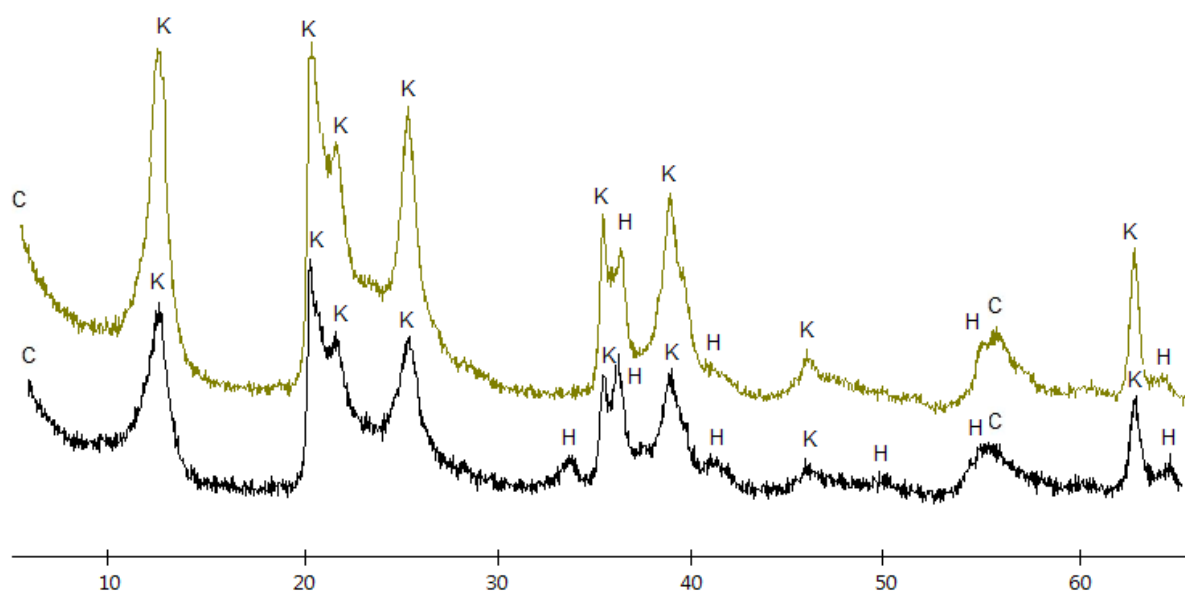


Figura 3.3 Transformaciones de la arcilla durante y la lixiviada analizadas por DRX.

Se puede apreciar que los picos que corresponden a las fases del cuarzo se mantienen y en otros puntos ganan en intensidad. Esto puede traer consigo una mejora de las propiedades físico-químicas de la arcilla, dado por la disminución de las fases de hematita.

3.2.4 Análisis por espectro FTIR de la muestra de arcilla lixiviada

En la figura 3.4 se observa la fase sólida obtenida después del tratamiento, se caracteriza por una intensa absorción en la zona de 4000 a 2500 cm^{-1} típica de la montmorillonita o illita. Con picos a 3700 cm^{-1} asociado a la presencia de caolinita en la mezcla corroborada por un máximo de absorción a 916 cm^{-1} que comienza alrededor de los 937 cm^{-1} . El pico a 1040 indica una tendencia a una mayor proporción de montmorillonita que de illita en la muestra.



Figura 3.4 Análisis minerográfico de la arcilla obtenida después de la lixiviación.

La ausencia de picos representativos de illita montmorillonita en la zona 1660 cm^{-1} a 670 cm^{-1} , solo puede indicar que el proceso de tratamiento aplicado, purificó la misma obteniéndose una caolinita más pura, con la consiguiente pérdida del material illítico, o sea la lixiviación de la mezcla hace que se pierda contenido de illita. La fase carbonatada está representada por una absorción intensa en la zona de 1420 a 876 cm^{-1} , S. según S. N. Ghosh (1992), y picos representativos a 700 y 749 cm^{-1} típico de la magnesita. Al parecer el proceso de lixiviación afectó muy poco su estructura.

3.2.5 Análisis comparativo entre las fases sólidas.

El análisis comparativo de los resultados por el espectro FTIR de las fases sólidas antes y después de la lixiviación ácida inversa y como patrón inicial el caolín, representada en la figura 3.5, permite corroborar que el método aplicado en la investigación es efectivo:

- no modifica la estructura cristalina de la arcilla, resultado que corrobora el análisis químico de las fases sólidas en las que se mantiene constante la relación óxido de aluminio/sílice.

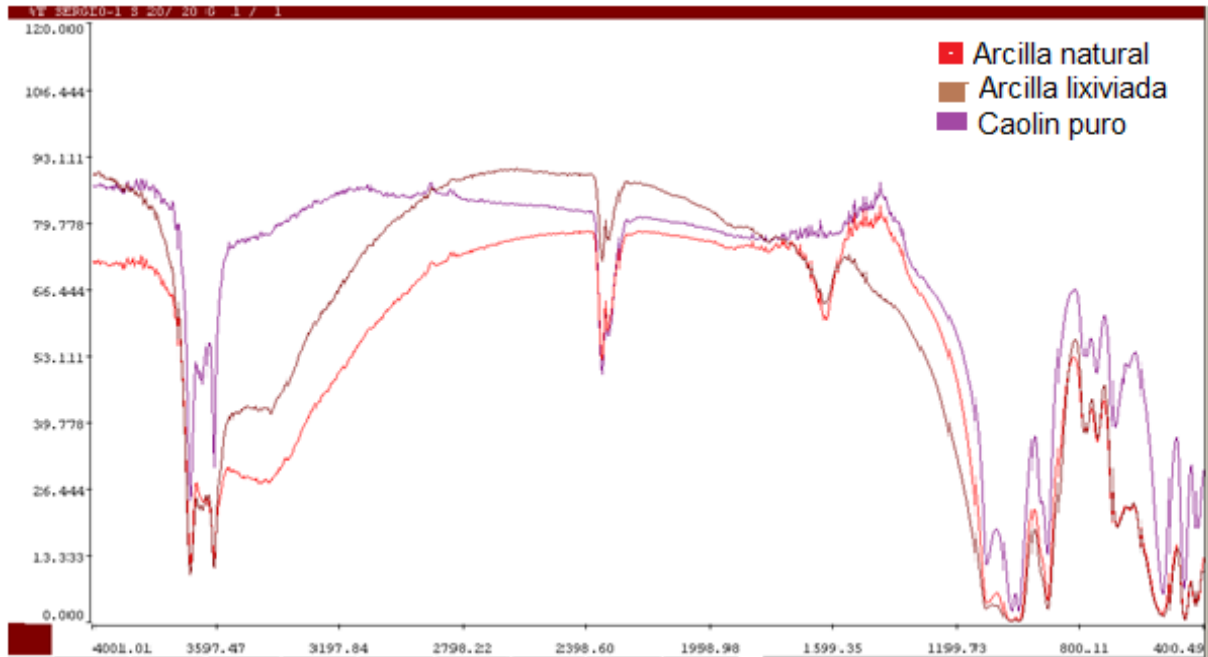


Figura 3.5 Análisis minerográfico comparativo de las arcilla caoliníticas.

- actúa como un método de beneficio de la arcilla al disminuir el contenido de las impurezas, lo que se demuestra al compararse los resultados de los análisis espectrofotométricos infrarrojos de la arcilla del yacimiento de Cayo Guam y la arcilla obtenida de la lixiviación ácida inversa con el espectro de la arcilla caolinítica reportada en la literatura.
- Al disminuir la intensidad de los picos de hematita en la arcilla y al desaparecer algunas fases, hay un mayor acercamiento a las fases de caolinita más pura como se puede observar en las curva.

3.3 Análisis estadísticos de los resultados

3.3.1 Análisis para la extracción de hierro

En la figura 3.6 se muestra la gráfica de la varianza para la los parámetros tecnológicos estudiado, temperatura, concentración y granulometría.

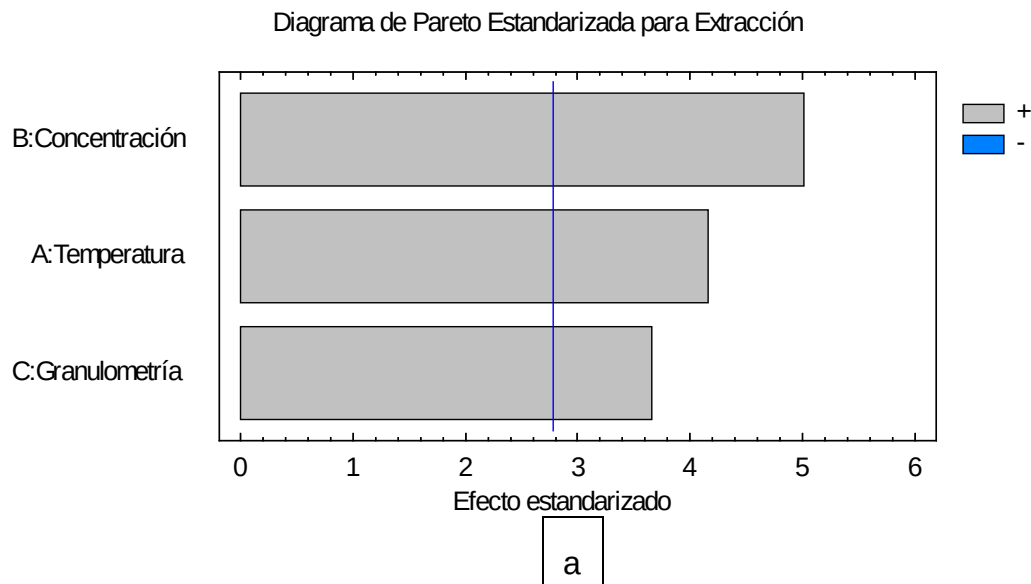


Figura 3.6. Diagrama para la extracción de hierro.

En el diagrama “a” se muestra que para los parámetros estudiados, la interacción entre ellos influyen de forma positiva en el proceso de lixiviación acida inversa de la arcilla roja del yacimiento Cayo Guam en la extracción de hierro.

Como se puede observar en la figura, la amplitud del rango de la concentración de ácido clorhídrico en la extracción influye de forma positiva, demostrándose que la concentración inicial de ácido de 141 g/l es la de mayor extracción de hierro y es la que más influye en el proceso.

También se demuestra que la temperatura y la granulometría tienen una influencia positiva en el proceso, la temperatura con una amplitud del rango mayor que la de la granulometría.

En la tabla 3.2 se muestra el análisis de la varianza para la extracción de hierro, donde se muestra el comportamiento del P-valor.

Tabla 3.2 Análisis de Varianza para Extracción

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Temperatura	387,672	1	387,672	17,26	0,0142
B:Concentración	564,312	1	564,312	25,12	0,0074
C:Granulometría	299,513	1	299,513	13,33	0,0217
Error total	89,8528	4	22,4632		
Total (corr.)	1341,35	7			

En la tabla 3.2 aparece el análisis de la varianza para la temperatura, concentración y granulometría en la extracción de hierro, teniendo una diferencia significativa por tener un valor-P de 0,05. Indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95,0%.

En la figura 3.7 Se muestran los efectos principales que tienen las variables temperatura, concentración y granulometría en la extracción de hierro por lixiviación acida inversa de la arcilla caolinitica.

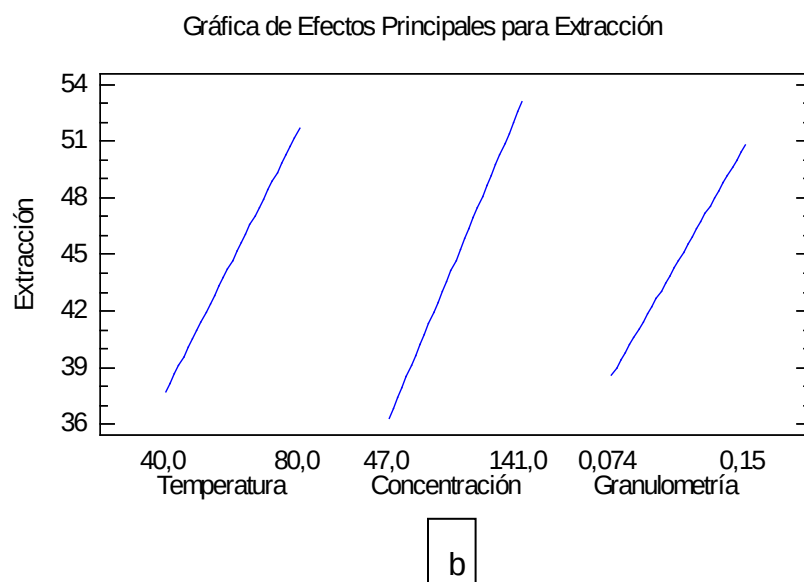


Figura 3.7. Gráficas de efectos principales para la extracción de hierro.

En el diagrama “b” se puede observar el efecto que tiene la concentración para la extracción de hierro es positiva, es decir, a medida que se incrementa la concentración de ácido aumenta la extracción de hierro contenido en la arcilla para un 53,10 %.

La temperatura tiene un efecto positivo en la extracción de hierro, es decir, a medida que se va aumentando la temperatura en el proceso aumenta la extracción de hierro en un 51,66 % de extracción y en menor medida ocurre con la granulometría para una extracción del 50,82 %.

Con el procesamiento de toda la información se obtiene la ecuación de regresión que se ha ajustado a los datos. La ecuación de los modelos ajustados para las variables estudiadas.

Ecuación de regresión que se ha ajustado a los datos y la ecuación del modelo ajustado es

$$\text{Extracción} = -11,0142 + 0,348062 \cdot \text{Temperatura} + 0,178697 \cdot \text{Concentración} + 161,02 \cdot \text{Granulometría}$$

En la tabla 3.3 aparecen los datos del coeficiente de regresión para la extracción del modelo ajustado.

Tabla 3.3 Coeficiente de regresión para extracción

Coeficiente	Estimado
constante	-11,0142
A:Temperatura	0,348062
B:Concentración	0,178697
C:Granulometría	161,02

En la siguiente tabla 3.4 aparecen los factores y el valor óptimo de extracción

Valor óptimo = 66,18

Tabla 3.4 Para maximizar la extracción

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
Temperatura	40,0	80,0	80,0

Concentración	47,0	141,0	141,0
Granulometría	0,074	0,15	0,15

La tabla muestra la combinación de los niveles de los factores, la cual maximiza la extracción sobre la región indicada donde se llevará a cabo la optimización, se establecer el valor de uno o más factores a una constante, estableciendo los límites alto y bajo en ese valor.

$$\text{Extracción} = -11,0142 + 0,348062 \cdot 80 + 0,178697 \cdot 141 + 161,02 \cdot 0,15$$

$$\text{Extracción} = 66,18$$

Por lo que se pudo comprobar mediante el modelo de extracción, que los valor óptimo son a una temperatura de 80 °C, a una concentración de ácido clorhídrico de 141 g/l y a una granulometría de 0,15, para un valor óptimo de 66, 18 y una confianza de un 95 %.

3.4 Efecto de la concentración inicial del ácido clorhídrico

La concentración inicial del agente lixiviante juega un papel fundamental en la extracción del hierro a partir de la arcilla caolinítica. En la práctica de laboratorio como parámetro que refleja el contenido de ácido en la pulpa de lixiviación es la relación ácido mineral.

La regulación de la concentración inicial de ácido clorhídrico en el proceso de lixiviación depende de:

- Concentración de ácido.
- Temperatura.
- Granulometría del sólido.

En la figura 3.8 se muestra el efecto de la concentración inicial de ácido clorhídrico en la extracción de hierro contenido en la arcilla, corroborando el análisis termodinámico realizado de modo que la extracción se favorece con la disminución del pH.

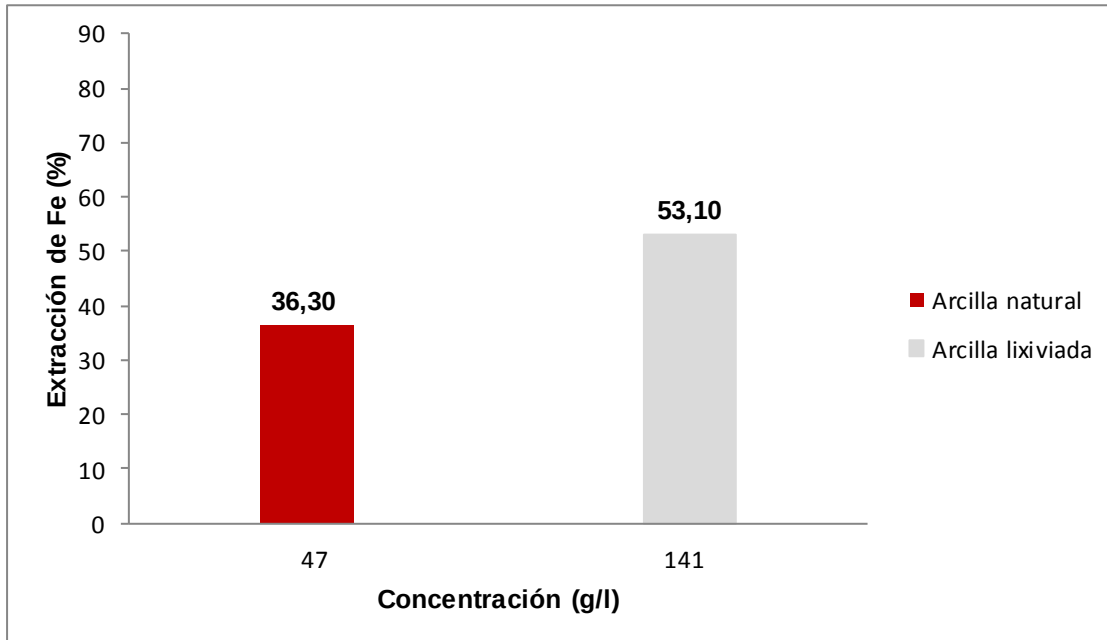


Figura 3.8 Efecto de la concentración inicial del ácido clorhídrico en la extracción del hierro.

Como se puede observar en la figura 3.8, la concentración inicial de ácido clorhídrico (agente lixiviante) influye positivamente sobre la extracción de hierro y directamente proporcional, es decir, a medida que aumentamos la concentración inicial de ácido clorhídrico, la extracción de hierro aumenta, cuando la concentración inicial es de 141g/L, el valor de extracción de hierro es de aproximadamente un 53,10 %, y para una concentración de 47 g/L, el valor de extracción de hierro es de 36,30 %, lo que representa un crecimiento de la extracción de hierro de un 44,70 %.

3.5 Efecto de la temperatura

Los resultados del estudio termodinámico y estadístico experimental del proceso de lixiviación del hierro a partir de las arcillas rojas del yacimiento Cayo Guam con ácido clorhídrico como agente lixiviante, señala a la temperatura como otro de los factores principales que determinan la extracción de hierro.

En la figura 3.9 se muestran los resultados de la influencia de la temperatura en la extracción de hierro. Como se muestra en la figura, la temperatura como una de las variables del proceso de lixiviación acida, tiene una influencia directamente proporcional

con respecto a la extracción, es decir, con el incremento de la temperatura se incrementa la extracción de hierro.

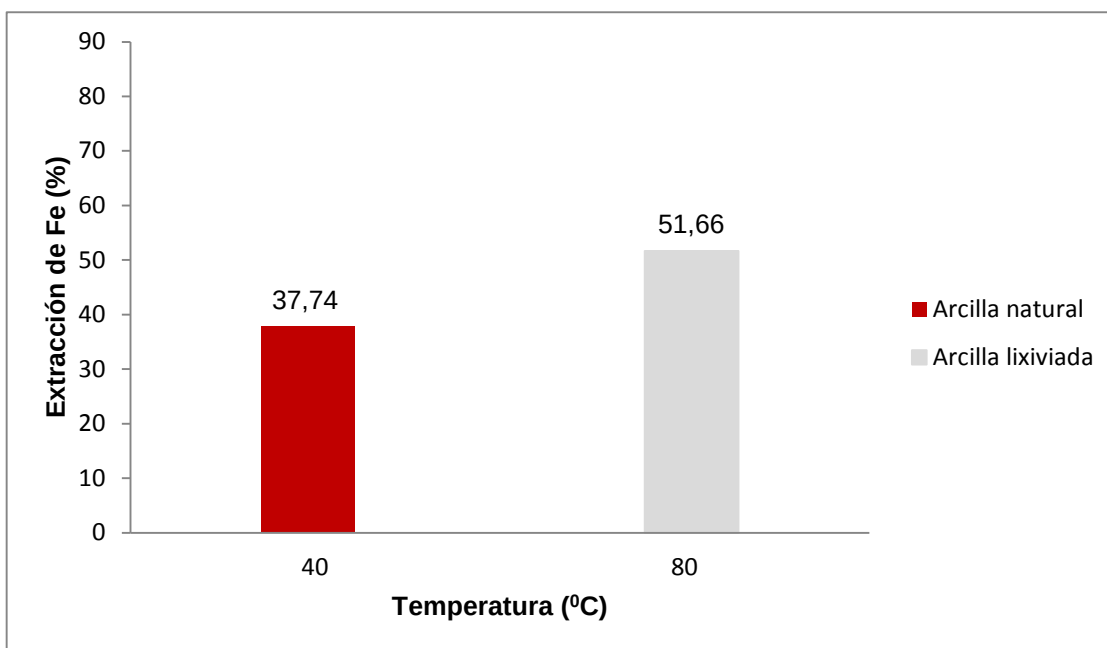


Figura 3.9 Efecto de la temperatura en la extracción del hierro.

Para valores de temperatura de 80 °C, se obtiene una extracción de hierro superior de 51,66 %, mientras que para temperatura de 40 °C, la extracción de hierro no supera los 37,74 %, lo que indica que existe una influencia significativa de la temperatura en la extracción de hierro, por lo que tiene que ser considerada como un parámetro fundamental dentro del proceso de lixiviación a presión atmosférica de las arcillas para la extracción del hierro como impureza principal en las arcillas rojas de Cayo Guam.

La extracción de silicio y aluminio es inversamente proporcional a la temperatura, a medida que aumenta la temperatura son menores los valores de extracción de estos elementos.

3.6 Efecto de la granulometría

La influencia de la granulometría durante la lixiviación ácida inversa de la arcilla caolinítica, es una de las variables de estudio y tiene una menos influencia en el proceso de lixiviación ácida inversa, actúa de forma positiva en el proceso demostrándose que los

valores máximos promedios de extracción de hierro se obtuvieron a una granulometría menor de 0,074 mm, extrayéndose un 50,82 % del hierro contenido en la arcilla. Para una granulometría menor de 0,15 mm el valor promedio de extracción es de 38,58 % como se muestra en la figura 3.10.

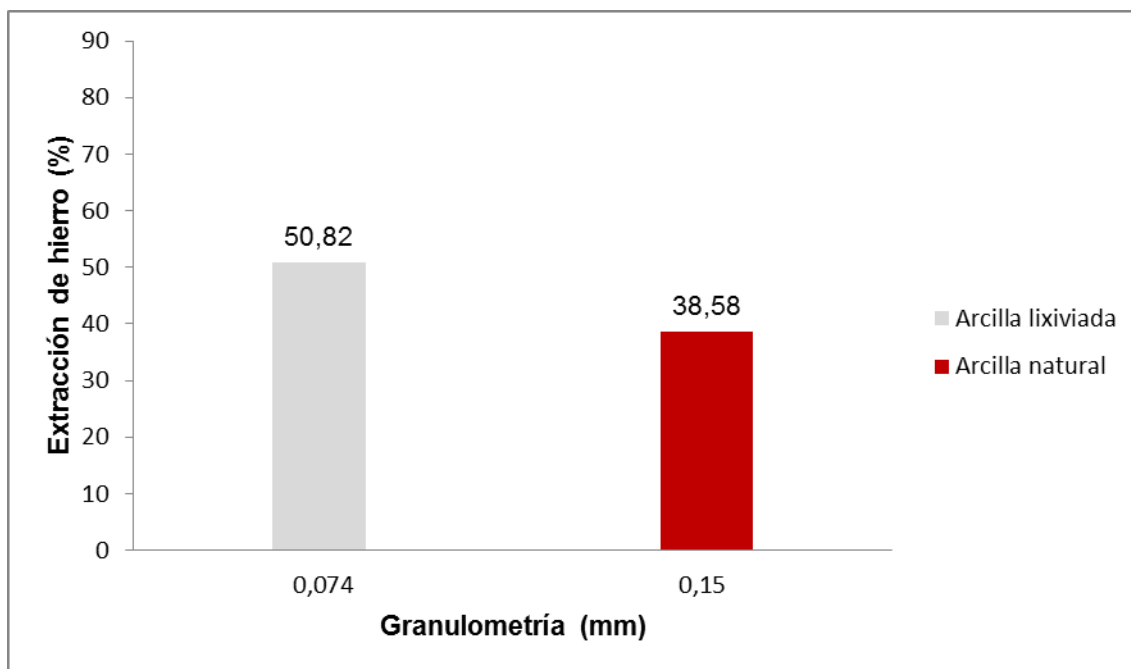


Figura 3.10 Efecto de la granulometría en la extracción del hierro.

El comportamiento de la sílice y el aluminio, poseen un carácter descendente. Estos últimos son inversamente proporcionales a la granulometría, es decir que a medida que aumenta la granulometría los valores de extracción de estos elementos disminuye.

3.7 Composición química del producto final de la lixiviación ácida inversa de la arcilla del yacimiento Cayo Guam

Los resultados de los análisis químicos permitieron calcular los valores de extracción para diversos elementos presentes en la arcilla natural usada como materia prima.

En la tabla 3.5 se muestra la composición química de la fase sólida para los experimentos 1, 3 y 5 en los que se alcanzan bajos contenidos de hierro, siendo los mejores resultados los experimentos 1 y 5 en el cual las variables de experimentación son 141 g/L de HCL, 80 °C y granulometría 0,075 mm.

Tabla 3.5. Composición química del sólido lixiviado (%).

Experimento	FeO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
1	3,2	18,74	38,24
3	5,3	20,75	37,94
5	4,6	20,79	37,88

Comparando este resultado con la composición inicial de la arcilla caolinítica indicada en la tabla 3.6, en el elemento 1 se observa una disminución en el contenido de óxido de hierro del 3,2 %, una pequeña disminución del óxido de aluminio de un 18,74 % y una menor disminución del óxido de silicio de un 38,24 % es decir se logra una mayor disminución del contenido de hierro como impureza principal contenida en la arcilla, aumentando significativamente la calidad de la arcilla con bajo contenido de impureza.

Tabla 3.6 Composición química de la arcilla natural (%)

FeO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
10,20	23,39	41,91

En la tabla 3.7 se indican las extracciones promedios obtenidas para hierro, aluminio y la sílice en cada uno de los experimentos acorde a la planificación de experimentos.

En el caso particular del hierro principal impureza de la arcilla del yacimiento Cayo Guam se observa amplio rango en los valores de extracción, destacándose las obtenidas en los experimentos 1, 3 y 5, los que son superiores al 50% y en particular el experimento 1 donde se logra extraer el 68,49 % del hierro presente inicialmente en el mineral arcilloso.

Tabla 3.7 Extracciones promedios de los elementos.

Extracciones promedio de los elementos (%)								
Pruebas	1	2	3	4	5	6	7	8
Fe	68.49	48.99	52.40	33.40	54.55	40.37	31.21	28.20
Al	21.14	11.94	13.71	54.26	16.48	44.25	49.25	54.13

SiO₂	9,65	10,31	16,44	3,88	16,94	17,44	11,59	16,39
------------------------	------	-------	-------	------	-------	-------	-------	-------

Con relación a los contenidos de aluminio la mayor extracción fue de 54,26 % para el caso 4 y para el elemento silicio la mayor extracción fue de 16,94 para el caso 5. Un análisis comparativo de estos resultados experimentales demuestran que en el caso del hierro se logran extracciones muy superiores, basado en una mayor interacción entre el óxidos de hierro con el agente lixiviante (HCl).

En general estos resultados muestran la posibilidad de usar la lixiviación ácida inversa para reducir el contenido de las impurezas en la arcilla del yacimiento Cayo Guam.

De igual modo en los experimentos realizados se cumple que las extracciones de hierro son superiores a la sílice y el aluminio, además no se logra una relación constante entre las extracciones de ambos metales, que constituyen la estructura principal de la arcilla caolinítica.

En la figura 3.11 se muestra el resultado de la disminución del hierro como impureza y el cambio de coloración de la arcilla desde rojo hasta blanco, este satisfactorio resultado corrobora la factibilidad de aplicar la lixiviación ácida inversa para la obtención de una arcilla con elevada calidad, al no variar el contenido de los óxidos que definen la calidad de la arcilla caolinítica.

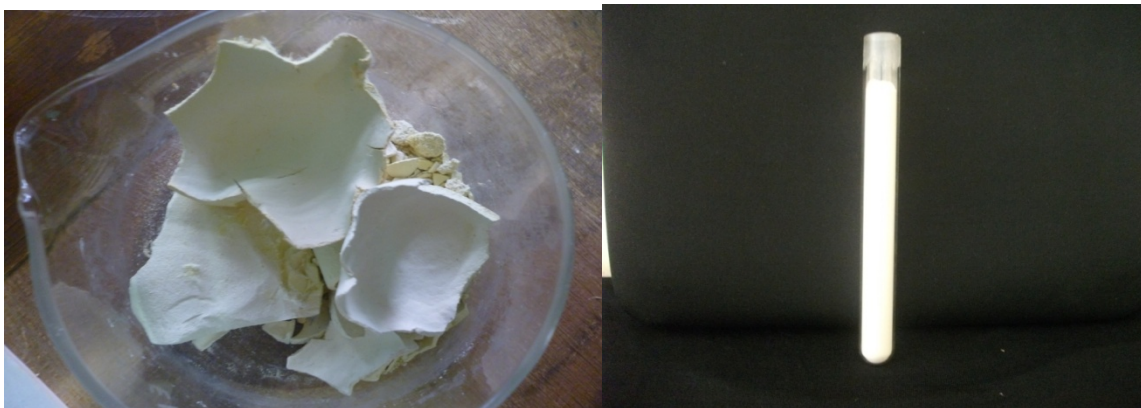


Figura 3.11. Producto final de la arcilla roja del yacimiento Cayo Guam.

3.8 Ensayo en tubo cerrado del solido lixiviado bajo calentamiento en el mechero Bunsen.

Se realizó el ensayo en tubo cerrado del mineral arcillo después de un proceso de lixiviación con ácido clorhídrico, según la metodología descrita en el capítulo 2 materiales y métodos y atendiendo a las observaciones descrita en dicho capítulo.

Se procedió a realizar este ensayo, se le realizó un tratamiento al solido lixiviado reduciendo sus fragmentos en polvo, luego se colocó en tubo de ensayo y se cerró su extremo abierto con una goma de caucho pequeña, luego se calentó en la llama de un mechero en varios minutos evitando que el tubo de cristal no sufriera cambios.

Atendiendo a las observaciones descritas en el capítulo 2, después de realizar este ensayo al solido lixiviado, se observaron algunos resultados positivos en el sólido durante el calentamiento.

3.8.1 Observaciones del ensayo en tubo cerrado del solido lixiviado bajo el calentamiento en el mechero.

Se observó durante el calentamiento que en la parte superior del tubo de cristal hay acumuladas pequeñas gotas de agua, esto significa que las observaciones antes descritas son positivas, la arcilla después de un proceso de lixiviación con ácido clorhídrico conserva su agua de cristalización, el ácido clorhídrico no modificó su estructura cristalina dejando su agua estructural, luego se verificó si el agua contenía ácido, con un indicador de pH se verificó la acidez de las gotas de agua, el indicador mostro su coloración al interactuar con las pequeñas gotas de agua indicando un pH-7 neutro, significa que las gotas de agua contenida en la arcilla tratada no contiene ácido clorhídrico.

Conclusiones parciales

1. La eficiencia en la extracción del hierro de la arcilla del yacimiento de Cayo Guam es función de la temperatura, concentración del ácido y la granulometría, descrita mediante el modelo estadístico matemático obtenido.
2. La lixiviación acida inversa de la arcilla del yacimiento de Cayo Guam no afecta la estructura de la arcilla y constituye un método de beneficio al disminuir las impurezas.

CONCLUSIONES

Durante la investigación se demostró que para la extracción de hierro los parámetros de estudio tienen influencia positiva, siendo el de mayor influencia la concentración de ácido clorhídrico, seguido de la temperatura y por último la granulometría.

- El análisis termodinámico demostró que es posible aplicar la lixiviación ácida inversa para eliminar las impurezas de la arcilla del yacimiento Cayo Guam.
- La lixiviación ácida inversa de la arcilla caolinítica del yacimiento Cayo Guam constituye un método adecuado que permite disminuir el contenido del óxido de hierro hasta un 47 %, principal impureza del mineral.
- En las condiciones prefijadas, es posible una alta extracción de hierro desde las arcillas rojas de Cayo Guam, por medio de la lixiviación ácida inversa. Para la concentración inicial de ácido clorhídrico de 141 g/L, la extracción de hierro fue de 53,10 %, para la temperatura de 80 °C, la extracción fue de un 51,66 %, para la granulometría de 0,074 mm, la extracción fue de 50,82 %, para un contenido de sólido de 30 %, se obtiene una extracción de hierro de 51,85 %.

RECOMENDACIONES

1. Realizar el estudio cinético de la lixiviación inversa de la Arcilla del Yacimiento de Cayo Guam.
2. Ampliar la caracterización de las fases sólidas inicial y final de la investigación.
3. Elaborar un esquema para la recuperación de los residuales de la lixiviación ácida inversa.
4. Realizar escalado de la investigación.

BIBLIOGRAFÍA

- ASPECTOS GEOLÓGICOS DE PROTECCIÓN AMBIENTAL. Instituto Tecnológico Geo-minero. Madrid. España. 1991.
- AMBIKADEVI.V.R. LALITHAMBIKA.M. 2000. "Effect of organic acids on ferric iron removal from iron-stained kaolinite", Applied Clay Science., vol.16, pp. 133-145.
- BASCHINI, MIRIA. Minerales Arcillosos: Un Enfoque Químico.
- BENNETT. R. HULBERT. M. 1986. "Clay Microstructure". Published by D. Reidel Publishing Company. 161 pp.
- BLANCO T.R.Y SOTO G.L.D.1983. Materiales de Construcción. La Habana, Cuba. Editorial Pueblo y Educación. 147 p.
- BOLGER. R. 1995. "Industrial Minerals in Pharmaceuticals". Industrial Minerals. August. pp. 52-63.
- CAILLIERE. S.HÉNIN. S.RAUTUREAU. M. 1982. Minéralogie des argiles. Tomos I y II. Ed. Mason.
- CAMESELLE ET AL. 2007. Electrokinetic Bleaching of Kaolin Clay, 6th Symposium on electrokinetic remediation, Deposito Legal: VG□586□2007, Vigo, España, Junio 12 15. pp. 133-134.
- COLECTIVO DE AUTORES. Características de las arcillas.
- COORD. J. GARCÍA. G Y MARTÍNEZ.J. Textos Universitarios (C.S.I.C.) 15. pp 27-44.
- DOVAL. M. M., Coord. J., García. G., Martínez. J. F. 1990. "Bentonitas". En: Recursos Minerales de España. Textos Universitarios (C.S.I.C.) 15. pp 45-69.
- ERIKA G. MAGALI. V, ROSARIO. S, ABEL .G. 2005. Modificación química de arcillas y

- su aplicación en la retención de colorantes. Rev. Soc. Quím. Perú, 71, Nº 1, (26-36).
- EUN-YOU L., KYUNG-SUK C. 1999. "Microbial removal of Fe (III) impurities from clay using dissimilatory iron reducers", Bioscience and bioengineering, Vol.87, No.3. pp. 397-399.
- FERREIRO. Y. G, E. S.-D., RAMÍREZ. E. L, LEYVA. O. G., MACHADO.M.G. R. 2006. evaluaron experimental de la recuperación del cobalto con ácido orgánico a partir de las colas de la empresa "René Ramos Latour" de Nicaro.
- FIGUEIRAL. S. R. C. D. V. 2010. Valoración de Mezclas de Arcillas de la Región de Centeno para su Utilización en la Industria de Materiales Locales. [ISMM]. Moa 48 p.
- FIGUERAS. F. 1988. "Pillared Clays as Catalysis". Catal. Rev. Sci. Eng. Vol. 30 (3) pp. 457-499.
- FLORES. S. J. C., REYES. C V. E., LEGORRETA. G. F., HERNANDEZ. C. L.E., RODRÍGUEZ M. A. 2012. Purificación de Arcillas de Caolín Mediante Técnicas Electroquímicas.
- FONSECA. R. D. 2003. Evaluación de mezclas de arcillas de la región de centeno, Moa.Pons Herrera, J.(Tutor). Tesis de Maestría. ISMM.72 p
- FONSECA.D, GÓNGORA.E, RODRÍGUEZ. A., MARTÍNEZ. O. 2004. Evaluación de mezclas de arcillas de la región de Centeno, Moa, Cuba. Ingenierías, Enero-Marzo Vol. VII, No. 22.
- GALAN. H. E. 1990. "Arcillas" En: Recursos Minerales de España. Coord. J. García Guinea y J. Martínez Frias. Textos Universitarios (C.S.I.C.) 15. pp 23-25.
- GALAN. H. E. Coord. J. García. G., Martínez. J. F. 1990. "Palygorskita y sepiolita" En: Recursos Minerales de España. Textos Universitarios (C.S.I.C.) 15. pp 71-94.
- GARCÍA. E. 2011. Extracción de cobalto por lixiviación acida de los residuales solios de la tecnología carbonato amoniacal. Moa, ISMM.
- GONZÁLES J. A.; PINO. E., RUIZ. Y. M. 2003. Blanqueado de arcilla mediante la

- eliminación de hierro en la etapa de quemado. Jornada Sam/Conamet/Simposio Materia. Argentina Sam Luz.
- GONZALEZ. I. Coord. J. García. G., Martínez. J. F. 1990. "Arcillas comunes" En: Recursos Minerales de España Textos Universitarios (C.S.I.C.) 15. pp 96-112.
- GORCHAKOV G. I. 1984. Materiales de Construcción. Moscú. Editorial MIR. 400 p.
- GRIM, R. E. GUVEN. N. (1978). "Bentonites: Geology, Mineralogy and Uses". New York. Amsterdam. Elsevier.
- GRIM. R. E. 1968. Clay Mineralogy. McGraw Hill.
- HERNÁNDEZ. H.R. A.; LEGORRETA .G. F.; HERNÁNDEZ .C. L.E.; MATA. M P.F.; OLIVER. A. V P. N., MARTÍNEZ L. A. 2011. Decoloración de arcillas caoliníferas por lixiviación para la obtención de caolín con alto índice de blancura. Memorias del XX Congreso Internacional en Metalurgia Extractiva, Hemosillo, Sonora, México, 18-20 de mayo.
- <http://www.gratisweb.com/wilben/cap07.html>.
- <http://www.medioambiente.cu/legislacion/leyes/L-81.htm>, 2002
- <http://www.monografias.com/trabajos7/miar/miar.shtml>, 2002
- http://www.mycoad.com/mycoad/spa_5_14.htm, 2002
- INSTITUTO TECNOLÓGICO GEOMINERO DE ESPAÑA (ITGE). 1995. "Libro Blanco de la Minería de la Comunidad de Madrid". 285 pp.
- JIMENEZ. S, J. A., DE JUSTO ALPAÑES, J. L. (1975). "Geotecnia y Cimientos". Vol. I. "Propiedades de los Suelos y de las Rocas.", 2ª Edición. Editorial Rueda, 466 pp.
- JONES, W. 1988. "Catalysis Today". Elsevier Science Publishers B. V. Amsterdam. -- pp.
- KENDALL, T. 1996. "Bentonite. Major Market Review". Industrial Minerals. May. pp.25-37.
- KUZVART, M. 1984. Industrial Minerals and Rocks. Developments in Economic Geology, 18, Elsevier. Checoslovaquia, 454 pgs.

- LAGREDA. M. D.; BUCKINGHAM, P. L. EVANS. J. 1996. "Gestión de Residuos tóxicos. Tratamiento, Eliminación y Recuperación de suelos". Mc. Graw. Hill. 1316 pp.
- 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.
- LEFOND, S. J. (Edit.) 1983). Industrial Minerals and Rocks. Society of Mining Engineers. AIME. New York. 2 Vol. 452 pgs.
- LEY DE MINAS. Portal del Medio ambiente cubano, 21-12-1994. <http://www.medioambiente.cu/legislacion/leyes/L-76.htm>
- LEY DEL MEDIO AMBIENTE. Portal del Medio ambiente cubano, 11-07-1997.
- Licor residual (WL) de la empresa "Comandante Pedro Soto Alba" – Moa Nickel S.A.
- LOP.J.L; M. D. NOTARI; E. BARRACHINA; I. N EBOT; I. NÚÑEZ y J.B. CARDA. 2010. Tratamientos en arcillas con vistas a mejorar sus coordenadas cromáticas para el proceso de fabricación de gres porcelánico. Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 49, 6, 413-422.
- LÓPEZ. G, A. VISERAS IBORRA, C. 2000. "Pharmaceutical apoolications of fibrous clays (sepiolit and palygorskite) from some circum-mediterranean deposits" Proceedings of the 1 Latin american Clay Conference, Fucnchal, Vol. 1 ppp258-270.
- LOPEZ.M, COLMENAR J.1990 "Caolín y arcillas caolínferas" En: Recursos Minerales de España.
- MARABISH. F. T. 2005. Evaluación preliminar y caracterización de la manifestación de caolinitas en la zona de Cayo Guam, Instituto Minero Metalúrgico.
- MAYO. O., I. R. 2002. Geología de los yacimientos de arcillas para la cerámica. Quinta Conferencia Científico Técnica de la Construcción, Jornada Iberoamericana, La Habana. Editorial SOFTCAL, IR 824-831.
- MEDRANO. A. 2007. Lixiviación Ácida de los Residuales Sólidos de la tecnología Carbonato amoniaca. Moa, ISMM.

- MÉNDEZ D. A. T. D. 2010. Caracterización mineralógica y tecnológica de materiales arcillosos del territorio de Moa para su empleo en la Industria Local, Instituto Superior Minero Metalúrgico.
- MESQUITA. L.M.S., RODRÍGUEZ, T., GOMES, S.S. 1999. "Bleaching of Brazilian kaolins using organic acids and fermented médium". Miner. Eng., Vol. 9, No.9, pp. 965-971.
- MOKAYA. R. JONES. W. 1995. "Pillared Clays and Pillared acid-activated Clays: A Comparative Study of Physical, Acid and Catalitic Properties". Journal of Catalysis. 153. pp. 76-85.
- MONTOYA. D. GARCÍA. M, E. LUQUE DEL VILLAR. J. MARTIN-VIVALDI CABALLERO, J. L. y RODAS GONZALEZ, M. (1991). "Arcillas Industriales: Yacimientos y Aplicaciones". En: Yacimientos Minerales. Editores: R. Lunar y R. Oyarzun. Editorial Centro de Estudios Ramon Areces, S. A. Madrid. pgs 582-608.
- MOORE. D. M. AND REYNOLDS. R. C. JR. 1989. X-Ray diffraction an the Identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford University Press. 332 pgs.
- Murray. H. H. 2000. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview", Applied Clay Science., vol. 17, pp. 207-221.
- MUSTAPHA. C. 1997. Contribución a la valoración de las ferralitas níquelíferas de Nueva Caledonia. La Habana, CIPIMM.
- MATOS, T. R. Y HING, C. R. 1986: Aspectos fundamentales de la química física. Tomo I. 333p.
- NAVARRO, D. E. F. 2003. Evaluación de Mezclas de Arcillas de la Región de Centeno, Moa. [ISMM]. Moa 85 p.
- NEWMAN. A. C. D., BROWN. G. 1987. "Chemistry of Clay Minerals". Mineralogical Society Monograph n1 6. Ed by Newman. A. C. D. Longman Scientific & Technical Mineralogical society. London. 480 pp.

- NJILA, T. T. D. M. 2011. Caracterización químico-mineralógica de cortezas de meteorización ferrosialíticas en el Noreste de Cuba Oriental.
- ODOM. I. E. 1984. "Smectite Clay Minerals: Properties and Uses". Phil Trans. R. Soc. London. A311, pp. 391-409.
- OROZCO, G. 1995: Caracterización de las arcillas de Cayo Guam. Informe técnico. ISMM.
- ORTÍZ. R. T. 1992. Recopilación bibliográfica y estudio preliminar de las materias primas de la región de Moa con posibilidades en la cerámica refractaria. Informe técnico. ISMM.
- PABLO. G. L. 1964. "Las arcillas, Clasificación, identificación, usos y especificaciones industriales". Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, tomo XXVII, 2, 49-92, México.
- PALACIOS, A. 2001. Recuperación de cobalto por medio de la lixiviación ácida de los escombros lateríticos. Moa, ISMM.
- PATTERSON. S. H., MURRAY. H. H. 1983. "Clays". In: Industrial Minerals and Rocks. Soc. of Min. Engh. of Am. Inst. of Min. Met. and Petrol. Eng. New York.
- PITANO Y. 2003. Caracterización preliminar de las arcillas de Cayo Guam, con vistas a su utilización en la industria cerámica. Trabajo de Diploma. Mao, ISMM.
- PONS. H, J. A., LEYVA. C. 1996. Empleo de las arcillas ferrocaoliniticas – gibbsíticas de la región de Moa en los talleres de fundición. Revista Minería y Geología XIII (3):93 p.
- RAGHAVAN. P., CHANDRASEKHAR. S. A. D. 1997. International Journal of Mineral Processing, 50, pp. 307-316.
- RAMÍREZ. Y. C.; ALMENARES. R. S.R., OCHOA. Y. M. 2011: Evaluación de mezclas de arcilla de la región de centeno, Moa, Cuba y arena sílice residual.
- RAMOS M. 2002. Caracterización físico mecánico de las arcillas de Mao para su utilización en la industria de cerámica. Trabajo de Diploma, Mao, ISMM.

- REGUEIRO. GONZÁLEZ. B. M. 1995. "Spanish Industrial Minerals and Rocks". Industrial Minerals. May. pp. 63-77.
- REGUEIRO. GONZÁLEZ.B.M., LOMBARDERO.B. M. 1997. Innovaciones y avances en el sector de las rocas y minerales industriales. Ilustre colegio Oficial de Geólogos de España. 78 pgs
- REYES, I. R. T. D. D. 2013. Caracterización de materiales arcillosos del depósito Cayo Guam para su posible empleo como material cementicio suplementario, Instituto Superior Minero Metalúrgico.
- RODRÍGUEZ. L. A. D. R. T. "Arcillas cerámicas: una revisión de sus distintos tipos, significados y aplicaciones."Boletín de la sociedad Española de cerámica y vidrio.
- SAEED. A. 1996. "Bentonite in Animal Feed". Industrial Minerals. July. pp. 47-51.
- SAIKIA. N. J. ET AL. 2003. Characterization, beneficiation and utilization of a kaolinite clay from Assam, India. Applied clay science , No. 24.pp. 93-103
- SAIKIA. N.J. BHARALI. D.J., SENGUPTA. P, BORDOLOI. D., GOSWAMEE. R.L., SAIKIA. P.C., BORTHAKUR. P.C. 2003. Characterization, beneficiation and utilization of a kaolinite clay from Assam, India, Applied Clay Science, Vol. 24, pp. 93-103.
- SALCEDO. A., H., F. Los materiales cerámicos.
- SOSA. M. 2007. Recuperación de las especies metálicas contenidas en el
- VEGLIO. F., PASSARIELLO. B., TORO. L., MARABINI. A. M. 1996. "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.
- VEGLIO. F., TORO L. 1994. "Process development of kaolin pressure bleaching using carbohydrates in acid media". Mineral processing, Vol. 41, pp. 239-255.
- VELHO. J. GOMES. C. ROMARIZ C.1998. Minerais Industriais. Geología, Propiedades, Tatamentos, Produções e Mercados. G. D. G. C. Gráfica de Coimbra, Lda. 591 pgs.

ZELIKMAN. A .N; VOLDMAN G.M., BELIAEVSKAYAL. V. 1982. Teoría de los
Procesos Hidrometalúrgicos. Moscú. Editorial Pueblo y Educación. 493 p.

