

## ESTUDIO COMPARATIVO DE LA DISOLUCIÓN DE HIERRO A PARTIR DE UN MINERAL DE HIERRO Y CAOLÍN

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

Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, carretera Pachuca – Tulancingo, km 4.5 s/n, Mineral de la Reforma, C.P. 42184 Hidalgo, México. Correo e: pattytolvera@gmail.com.

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

### Resumen

En el presente trabajo se realizó un estudio comparativo sobre la disolución de hierro a partir de un mineral caolinítico y un mineral de hierro en una solución de ácido cítrico y tiosulfato de sodio. Todos los experimentos de lixiviación se llevaron a cabo a una concentración de 0.5 M de los reactivos, pH 3 y a 90 °C. Los resultados experimentales mostraron mayor disolución de hierro en la arcilla caolinítica que en el mineral de hierro.

### Introducción

Los óxidos de hierro están presentes en la tierra debido a la meteorización física y química de los minerales que contienen hierro. En los suelos, los óxidos se pueden encontrar como recubrimientos discretos que están unidos integralmente a un mineral portador, tal como las arenas de sílice. El hierro es la tercer especie catiónica más abundante en las rocas minerales. El hierro ocurre en varios estados de oxidación, sobre todo como 2+ (Fe(II)) y 3+ (Fe(III)). Los óxidos de hierro se producen en una variedad de formas y tienen varios precursores amorfos encontrados comúnmente, que incluyen los hidróxidos y oxi-hidróxidos<sup>[1]</sup>.

Los depósitos de caolín están contaminados por pequeñas cantidades de óxidos, hidróxidos y óxidos hidratados de hierro (férrico) contenidas en el mineral, como hematita, magnetita, goethita, lepidocrocita y ferrihidrita<sup>[2]</sup>. 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<sup>[3]</sup>, lo que deprecia su valor en el mercado. El uso de diferentes ácidos orgánicos e inorgánicos para la disolución de compuestos de hierro ha sido evaluado en varios estudios<sup>[4]</sup>. Sindhu y colaboradores (1981)<sup>[5]</sup> evaluaron la disolución de óxidos de hierro en ácido clorhídrico y perclórico. Charizia y Howrwitz (1999)<sup>[6]</sup> estudiaron la disolución de goethita en varios ácidos orgánicos pertenecientes a la familia de los ácidos carboxílicos y difosfónicos en presencia de agentes reductores. Ambikadevi y Latithambika (2000)<sup>[2]</sup> evaluaron varios ácidos orgánicos para disolver óxidos de hierro de caolines que contienen hierro.

La disolución de los óxidos de hierro se lleva a cabo mediante protonación, complejación, o por reducción, siendo este último el más importante. Los aniones orgánicos, adsorbidos en la superficie, pueden debilitar los enlaces Fe<sup>3+</sup>-O y por lo tanto, incrementar la disolución reductiva. Como se observa a menudo en la intemperie, las características de disolución de los cristales parecen seguir zonas de debilidad en el cristal<sup>[7]</sup>.



Los ácidos orgánicos, debido a su capacidad quelante, estabilizan la disolución de hierro en solución en forma de aniones complejos solubles en un amplio rango de pH, evitando la precipitación de hierro <sup>[8]</sup>. El ácido cítrico es uno de los ácidos orgánicos más ampliamente utilizados como agente complejante y quelante en el tratamiento de metales <sup>[9]</sup>. Chu y Wam (1993) determinaron que la velocidad de disolución del hierro puro incrementa con el aumento de la concentración de ácido cítrico debido a un eficiente efecto quelante de los iones citrato con los iones ferrosos <sup>[10]</sup>.

Por tal razón, en este trabajo se realizó un estudio comparativo de la disolución de hierro de una arcilla caolinítica y de un mineral de hierro, utilizando como agente reductor al tiosulfato de sodio y como agente complejante al ácido cítrico.

### Material y Métodos

El mineral caolinítico proviene de la mina La Guadalupe, ejido El Carbonero en Huayacocotla, Veracruz y el mineral de hierro es procedente del Municipio de Lázaro Cárdenas, Michoacán. Se llevó a cabo la disminución de tamaño de los minerales con una quebradora de quijadas modelo Dodge, marca Allis Mineral Systems. Posteriormente se cribaron en seco en un equipo rotap marca W.S. Tyler, modelo RX-812, obteniéndolos con tamaño de partícula entre -100 +250 mallas.

Los experimentos de disolución se llevaron a cabo en un reactor de vidrio de capacidad de 1 L, el cual se colocó en una parrilla de calentamiento, mezclando la solución con un agitador magnético. La solución lixiviante se preparó utilizando 0.5 M ácido cítrico (P.S. Bakers Analyzed) y 0.5 M tiosulfato de sodio (J.T. Baker) en agua desionizada, ajustando el pH 3 con hidróxido de amonio. Todos los experimentos se realizaron a 90 °C. Se tomaron muestras a intervalos de tiempo preestablecidos y se analizaron por su contenido de hierro en un espectrofotómetro de absorción atómica con flama, Perkin Elmer 2380. Se midió continuamente el pH de la solución con un potenciómetro Corning Pinacle 545.

Se caracterizaron los sólidos con difracción de rayos X (DRX, GBC MMA) y por microscopía electrónica de barrido acoplada con energía dispersiva de rayos X (SEM-EDS, JEOL JSM-6300).

### Discusión de Resultados

De acuerdo, a la literatura <sup>[11]</sup> se sabe que el mecanismo de disolución del hierro depende de la fase en la que este elemento se encuentre. Por lo tanto, es importante efectuar la caracterización de los minerales de estudio. En este sentido se realizó DRX del mineral caolinítico (proveniente de la mina La Guadalupe, ejido El Carbonero en Huayacocotla, Veracruz), obteniendo el difractograma que aparece en la Figura 1, en el cual fue posible identificar la fase de la caolinita ( $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)\text{OH}_4$ ) así como algunas fases características de las impurezas, como la cristobalita ( $\text{SiO}_2$ ), tridimita ( $\text{SiO}_2$ ), cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ), greigita ( $\text{Fe}_3\text{S}_4$ ) y magnetita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).



El análisis efectuado por EDS para esta misma muestra (Tabla I) permitió determinar los compuestos mineralógicos inherentes de la caolinita, como la sílice (SiO<sub>2</sub>) y la alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), así como algunas impurezas como óxido de sodio (Na<sub>2</sub>O), óxido de magnesio (MgO), óxido de potasio (K<sub>2</sub>O), óxido de calcio (CaO), óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), óxido de hierro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y azufre (S). Para corroborar ese análisis se determinó el hierro por absorción atómica, encontrando que este mineral tiene un bajo contenido (0.77%).

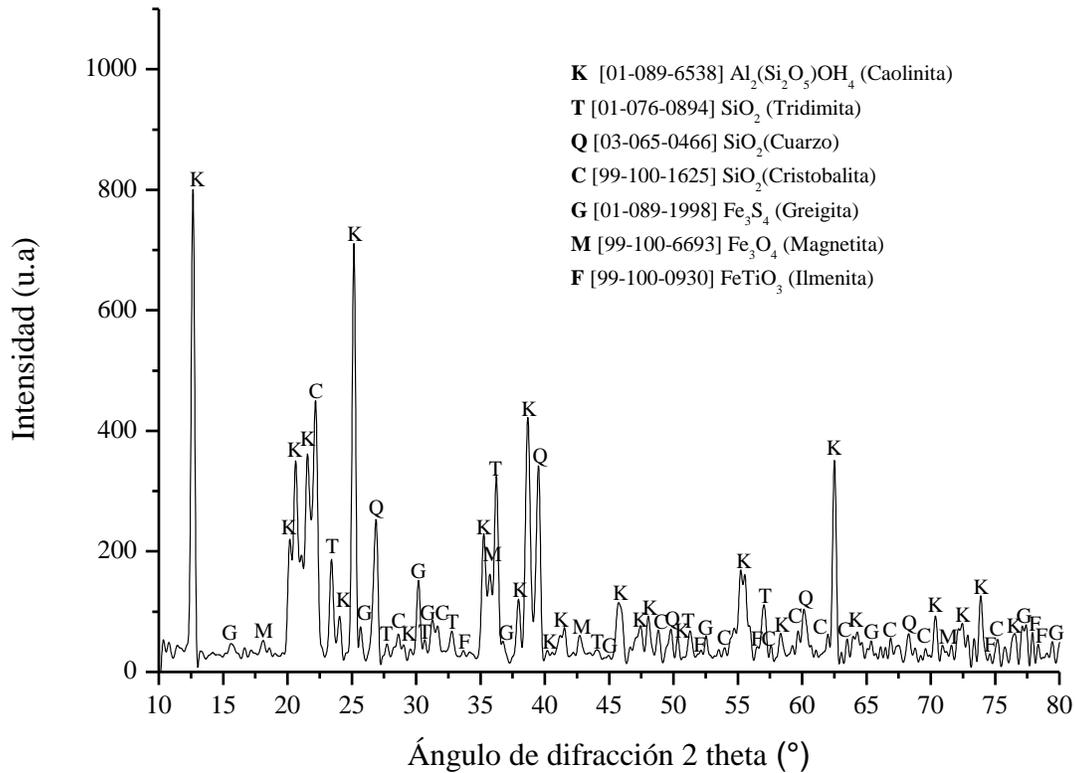


Figura 1. Difractograma del mineral caolinítico proveniente de la mina la Guadalupe, ejido el carbonero en Huayacocotla, Veracruz, tamaño de partícula -100 +250 mallas.

Tabla I. Resultados obtenidos por espectroscopia por dispersión de energía de rayos X, de mineral caolinítico.

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



En lo que respecta al mineral de hierro del Municipio de Lázaro Cárdenas, Michoacán, al efectuar la caracterización por DRX (Figura 2), fue posible identificar óxidos de hierro como son Magnetita ( $Fe_3O_4$ ) y Hematita ( $Fe_2O_3$ ); además se encontraron greigita ( $Fe_3S_4$ ) y óxido de silicio ( $SiO_2$ ). Se confirmó la presencia de algunos de estos compuestos con el análisis en EDS (Tabla II) y por absorción atómica, cuantificando el hierro en 55%.

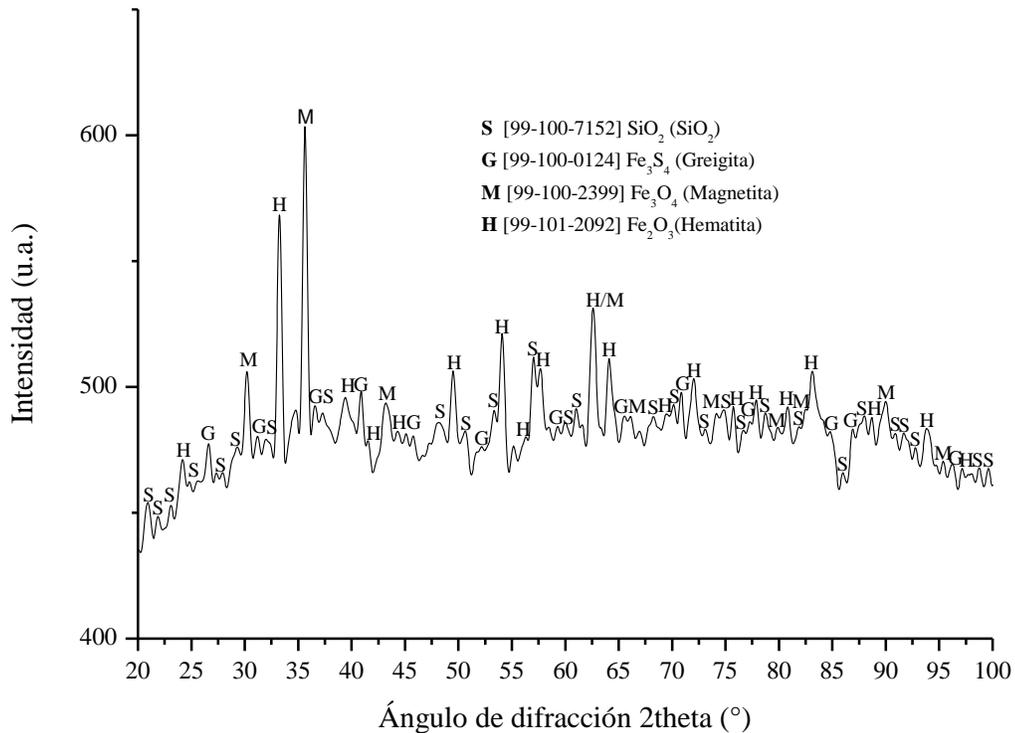


Figura 2. Difractograma del mineral de hierro proveniente del municipio de Lázaro Cárdenas, Michoacán, tamaño de partícula -100 +250 mallas.

Tabla II. Resultados obtenidos por espectroscopia por dispersión de energía de rayos X, del mineral de hierro.

Mineral de hierro			
Fórmula	% Peso	Fórmula	% Peso
$Fe_2O_3$	69.82	$MgO$	3.63
$SiO_2$	13.05	$K_2O$	5.27
$Al_2O_3$	0.35	$CaO$	2.19
$SO_3$	0.23	$TiO_2$	0.98
$Na_2O$	4.48	<b>%Total</b>	<b>100</b>



En cuanto al mecanismo de disolución (lixiviación) de los óxidos de hierro, la reducción de ion férrico a ferroso produce un gran incremento en la velocidad de disolución <sup>[12]</sup>; por lo tanto, se seleccionó al tiosulfato como agente reductor. Algunos autores, como Senanayake y colaboradores (2011) <sup>[13]</sup>, determinaron que los agentes inorgánicos, como el tiosulfato ( $S_2O_3^{2-}$ ), reducen directamente óxidos de alta valencia de hierro. Además, se sabe que el tiosulfato de sodio es inestable en soluciones ácidas y rápidamente se descompone en reactivos intermediarios de azufre y dióxido de azufre, los cuales juegan un rol de reactivos reductores. Por otra parte, se seleccionó al ácido cítrico por su habilidad para complejar tanto iones ferrosos como férricos <sup>[14]</sup>.

La Figura 3 muestra las disoluciones máximas de hierro proveniente de ambos minerales, al utilizar estos reactivos a pH 3 y temperatura de 90 °C. Se observó que existe mayor disolución de hierro en la arcilla caolinítica (100%) que en el mineral de hierro (79%), lo cual se atribuye a que el caolín contiene mayoritariamente magnetita en su composición y a que su contenido de hierro es muy bajo. Por el contrario, el mineral de hierro está compuesto por magnetita, hematita y greigita. Se ha visto en la literatura que la disolución de la hematita es más lenta que la magnetita ( $FeO \cdot Fe_2O_3$ ) y otros óxidos de hierro hidratados tales como goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), lepidocrocita ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ) e hidróxido de hierro ( $Fe(OH)_3$ ) <sup>[4]</sup>.

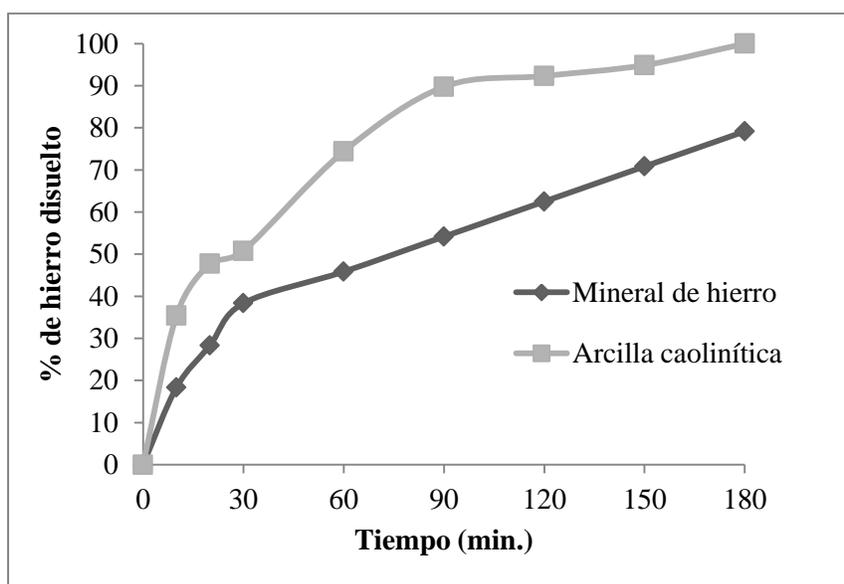


Figura 3. Disolución de hierro con respecto al tiempo, utilizando tiosulfato de sodio y ácido cítrico a pH 3 y 90 °C de una arcilla caolinítica y un mineral de hierro.

### Conclusiones

En este trabajo se realizó un estudio comparativo de la disolución de hierro a partir de un mineral de hierro proveniente del municipio de Lázaro Cárdenas, Michoacán y un mineral caolinítico proveniente de la mina La Guadalupe, ejido El Carbonero en Huayacocotla, Veracruz, utilizando como agente reductor al tiosulfato de



sodio y como agente complejante al ácido cítrico. Además, se caracterizaron ambos compuestos minerales mediante DRX, EDS y Absorción atómica, encontrando que la arcilla caolinítica contiene 0.77% de hierro en forma de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), Greigita ( $\text{Fe}_3\text{S}_4$ ) e ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ). En cambio, el mineral de hierro contiene 55% de hierro contenido en greigita ( $\text{Fe}_3\text{S}_4$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

Por otra parte, se obtuvo el 100% en la disolución de hierro del mineral caolinítico y sólo el 79% para el mineral de hierro en un tiempo de 180 minutos. La menor lixiviación en el mineral de hierro se debe a que la hematita y la goethita son más estables (menos solubles) que los compuestos de hierro (como la magnetita) que contiene la arcilla caolinítica <sup>[15]</sup>.

### Referencias Bibliográficas

- [1] Larrahondo, J.M., Choo, H., Burns, S.E. (2011). Laboratory-prepared iron oxide coatings on sands: Submicron-scale small-strain stiffness. *Engineering Geology*, 121 (1-2), pp. 7-17.
- [2] Ambikadevi, V.R., Latithambika, M. (2000). Effect of organic acids on ferric iron removal from iron-stained kaolinite. *Applied Clay Science*, 16 (3-4), pp. 133-145.
- [3] Cameselle, C., Nuñez, M.J., Lema, J.M., Pais, J. (1994). Leaching of iron from kaolins by a spent fermentation liquor: influence of temperature, pH, agitation and citric acid concentration. *Journal of Industrial Microbiology*, 14 (3-4), pp. 288-292.
- [4] Oh Lee, S., Tran, T., Yong Park, Y., Yun Kim, S., Yun Kim, M. (2006). Study on kinetics of iron oxide leaching by oxalic acid, *International Journal of Mineral Processing*, 80 (2-4), pp. 144-152.
- [5] Sidhu P.S., Gilkes, R.J., Cornell, R.M., Posner, A.M., Quirk J.P. (1981). Dissolution of iron oxides and oxhydroxides in hydrochloric and perchloric acids. *Clays Clay Miner*, 29 (4), pp. 269-27.
- [6] Charizia, R., Horwitz E.P. (1991). New formulation for iron oxides dissolution. *Hidrometallurgy*, 27 (3), pp. 339-360.
- [7] Schwertmann, U. (1991). Solubility and dissolution of iron oxides. *Plant and soil*, 130 (1-2), pp. 1-25.
- [8] Taxiarchou M., Panias D., Douni I., Paspaliaris I., Kontopoulos A. (1997). Dissolution of hematite in acidic oxalate solutions. *Hydrometallurgy*, 44 (3), pp. 287-299.
- [9] Kirimura K., Honda Y., Hattori T. (2011). 3.13 – Citric Acid. *Comprehensive Biotechnology*, 3: Industrial Biotechnology and Commodity Products, pp. 135-142.
- [10] Chu C.M., Wan C.C. (1993). Effect of citric acid as a chelating agent on anodic behavior of pure iron with potentiostatic polarization and cyclic voltammetry methods. *Materials Chemistry and Physics*, 33 (3-4), pp. 189-196, 1993.
- [11] Xu N., Gao Y. (2007). Characterization of hematite dissolution affected by oxalate coating, kinetics and pH. *Applied Geochemistry*, 23 (4), pp. 783-793.



- [12] Papias D., Taxiarchou M., Paspaliaris I., Kontopoulus A. (1996). Mechanism of dissolution of iron oxides in aqueous oxalic acid solutions. *Hydrometallurgy*, 42 (2), pp. 257-265.
- [13] Senanayake G., Childs J., Akerstrom B.D., Pugaev D. (2011). Reductive acid leaching of laterite and metal oxides - A review with new data for Fe(Ni,Co)OOH and a limonitic ore. *Hydrometallurgy*, 110 (1-4), pp. 13-32.
- [14] Olvera P.N, Hernández L.E., Lapidus G.T. (2012). Estudio de la remoción de hierro de una arcilla caolinítica por medio de lixiviación reductiva, *Memorias del XXI Congreso Internacional de Metalurgia Extractiva*, México D.F, pp. 444-453.
- [15] Cornell R.M., Schwertmann U. (2003). *The Iron Oxides*, Wiley-VCH GmbH & Co, Weinheim, pp. 217-220.

