

## DISEÑO FACTORIAL DEL ESTUDIO DE LA REMOCIÓN DE HIERRO PRESENTE EN EL CAOLÍN

**PATRICIA N. OLVERA VENEGAS<sup>1,a</sup>, LETICIA E. HERNÁNDEZ CRUZ<sup>1,b</sup>, GRETCHEN T. LAPIDUS<sup>2,c</sup>**

<sup>1</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.

<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.  
pattytolvera@gmail.com<sup>a</sup>, lesperanza.hernandez@gmail.com<sup>b</sup>, gtlI@xanum.uam.mx<sup>c</sup>

### RESUMEN

En el presente estudio se desarrolló un diseño factorial de experimentos en el software Minitab 16 Statistical para conocer los principales factores y su interacción en el estudio de la remoción de hierro presente dentro de un caolín proveniente de la mina La Guadalupe, ejido El Carbonero en Huayacocotla, Veracruz, México. El caolín se cribó en seco, obteniéndose tamaños de partícula entre -100 +250 mallas. El diseño factorial completo de dos niveles constó de 16 experimentos, los factores evaluados fueron la temperatura (90 Y 60 °C), pH (3 y 4) y la concentración de tiosulfato de sodio (0.1 y 0.5 M), así como, de ácido cítrico (0.5 y 0.9 M). La máxima extracción de hierro determinada mediante absorción atómica (99.6%) se obtuvo después de 240 minutos de tratamiento a 90 °C con pH 3, 0.5 M de tiosulfato de sodio y 0.9 M de ácido cítrico. Mediante el análisis e interpretación de los gráficos obtenidos del diseño factorial se determinó que la temperatura, el pH y la concentración de ácido cítrico son factores significativos en la remoción de hierro.

**Palabras clave:** Diseño factorial, disolución de hierro, cítrico, tiosulfato.

### ABSTRACT

In this study, a factorial design of experiments, using the statistical Minitab 16 software, was designed to determine the main factors and their interaction in the removal of iron present in the kaolin from the Guadalupe mine ejido El Carbonero in Huayacocotla, Veracruz, Mexico. Kaolin was dry screened, separating a fraction with particle sizes between -100 +250 mesh. The full factorial design of two levels consisted 16 experiments. The factors evaluated were temperature (60 and 90°C), pH (3 and 4) and sodium thiosulfate (0.1 and 0.5 M) and citric acid (0.5 and 0.9 M) concentrations. The maximum iron extraction (99.6%), as determined by atomic absorption, was obtained after 240 minutes of treatment at 90 °C with pH 3, 0.5 M sodium thiosulfate and 0.9 M citric acid. By analyzing and interpreting graphs obtained from the factorial design, temperature, pH and concentration of citric acid were found to be significant factors in iron removal.

**Keywords:** factorial design, iron dissolution, citric acid, thiosulfate.

## INTRODUCCIÓN

El caolín es una arcilla que consiste principalmente de caolinita y aluminosilicatos hidratados (Aghai y col., 2012). Una amplia investigación sobre la naturaleza de las impurezas de hierro en arcillas caolinitas concluyó que el hierro puede estar presente en la caolinita como parte de su estructura o como fases separadas ricas en Fe. El hierro estructural puede estar ya sea sustituyendo al aluminio en la hoja octaedral o al silicio en el esqueleto tetraedral Si-O. El hierro no estructural se refiere a especies libres ricas en hierro como son las micas que contienen hierro o los óxidos y oxhidróxidos de hierro (Bahranowski y col., 1993).

Esta arcilla es una materia prima importante utilizada en una variedad de aplicaciones de cerámica, vajilla de alta calidad, sanitarios, porcelana eléctrica, azulejos y vidrio. Hay algunos usos menos comunes, como la fibra de vidrio, el cemento blanco y ladrillos refractarios aislantes. Sin embargo, el Fe contamina y hace al caolín inutilizable para aplicaciones comerciales debido a la blancura insuficiente. Es por eso que los caolines deben ser beneficiados para eliminar los compuestos de Fe indeseables, para que puedan ser considerados como una materia prima adecuada para algunos de los fines antes mencionados (Styriakova y Styriak, 2000).

En la disolución de los óxidos de hierro, la protonación de los sitios de la superficie M-O debilita el enlace, acelerando la velocidad de liberación del hierro. La disolución de hierro también puede ser alcanzada usando agentes reductores o complejantes. En todos los casos, hay mucha mayor solubilidad de hierro en la solución cuando es reducido a ion ferroso, ya que es más soluble el Fe (II) por la formación de complejos (Veglio y col., 1998).

Se han realizado numerosos estudios sobre la disolución de óxidos/oxhidróxidos de hierro con diferentes ácidos orgánicos e inorgánicos y también en presencia de algunos agentes reductores (Afonso y col., 1990, Veglio y col., 1996, Lee y col., 2007). Algunos autores han utilizado un diseño estadístico de experimentos para estudiar los principales factores que afectan la disolución de hierro. La planeación de sus experimentos la han realizado mediante algunas técnicas de diseño de experimentos (Veglio col., 1996, Parida y col., 1997) o con ayuda de algún software especializado como Minitab Statiscals (Tuncuk y col., 2013).

De acuerdo a estas consideraciones, el objetivo del presente estudio es desarrollar un diseño factorial de experimentos en el software Minitab 16 Statistical para conocer los principales factores y su interacción en la remoción de hierro contenido en el caolín utilizando como agente reductor al tiosulfato de sodio y como agente complejante al ácido cítrico.

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

La arcilla caolinítica con la que se trabajó es proveniente de la mina La Guadalupe, ejido El Carbonero en Huayacocotla Veracruz, México; la cual fue previamente reducida de tamaño y tamizada en seco, obteniéndose una fracción entre -100 +250 mallas. Se

tomó una muestra representativa de la arcilla tamizada y se caracterizó para conocer el contenido de hierro mediante espectrofotometría de absorción atómica (Perkin Elmer 2380). Los experimentos de lixiviación se llevaron a cabo en un reactor de vidrio de capacidad de 1 L. Para la agitación y control de la temperatura se utilizó una parrilla de calentamiento y agitación con una barra magnética. Todos los experimentos se efectuaron con 50 g de la arcilla caolinítica por litro de solución de tiosulfato de sodio y ácido cítrico (de acuerdo a las concentraciones estudiadas). Se ajustó el pH con hidróxido de amonio y se midió continuamente en la fase líquida con un medidor de pH (Corning Pinnacle 545 pH-meter). Se prepararon las soluciones utilizando reactivos de grado analítico (JT Baker) y agua desionizada (15 $\Omega$ ). Se alcanzó la temperatura deseada en el reactor antes de agregar los sólidos. Se tomaron alícuotas a intervalos de tiempos preestablecidos, las cuales se centrifugaron con la finalidad de separar las fases y posteriormente se analizó la concentración de hierro de la fase líquida, utilizando espectrofotometría de absorción atómica.

El diseño de experimentos se llevó a cabo variando dos niveles y evaluando los cuatro factores mostrados en la Tabla I.

**Tabla I.** Condiciones experimentales estudiadas en la disolución de hierro contenido en el caolín.

Factores	Niveles	
	Temperatura	60 °C
pH	3	4
Concentración de ácido cítrico	0.5 M	0.9 M
Concentración de tiosulfato de sodio	0.1 M	0.5 M

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Es importante conocer la concentración de hierro contenida en el caolín para tomarla como referencia y poder determinar la cantidad de hierro que se remueve conforme se evalúan los distintos factores. El contenido de Fe, fue cuantificado mediante absorción atómica encontrando un bajo contenido de este elemento (0.77%). Por otra parte, de acuerdo al diseño de experimentos completo 2<sup>4</sup>, se evaluaron 16 experimentos, realizando un análisis de varianza (ANOVA) en el software Minitab 16 y utilizando la respuesta del porcentaje de extracción de hierro con la finalidad de determinar los factores estadísticamente significativos. Las características de los experimentos y la respuesta del porcentaje de Fe extraído del diseño factorial completo 2<sup>4</sup>, se muestran en la Tabla II.

La Tabla III, presenta los resultados de ANOVA utilizando como respuesta el porcentaje de extracción de Fe. El análisis determinó que sólo la temperatura y el pH tienen efecto

significativo en el porcentaje de remoción de hierro. La concentración de tiosulfato y ácido cítrico así como las demás interacciones no tuvieron efecto significativo en este análisis.

**Tabla II.** Experimentos evaluados y su respuesta (% de Fe extraído del diseño factorial completo  $2^4$  de la disolución de hierro de caolín).

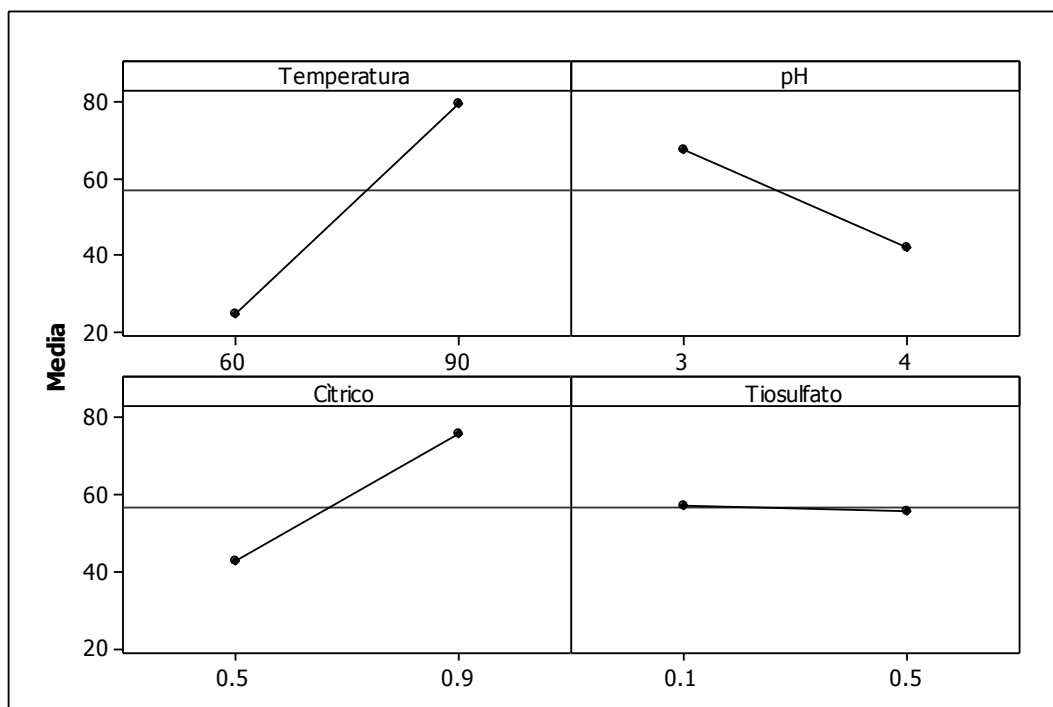
Temperatura (°C)	pH	[Cítrico] (M)	[Tiosulfato] (M)	% Fe Extraído
90	4	0.9	0.1	76.90
60	3	0.9	0.5	47.74
60	4	0.5	0.1	3.21
60	3	0.5	0.5	36.88
90	4	0.5	0.1	47.11
60	4	0.9	0.1	2.48
90	4	0.5	0.5	59.01
90	3	0.5	0.5	77.13
60	4	0.9	0.5	2.50
90	3	0.9	0.5	92.26
90	4	0.9	0.5	76.08
60	3	0.5	0.1	29.55
60	4	0.5	0.5	6.90
60	3	0.9	0.1	22.26
90	3	0.9	0.1	89.00
90	3	0.5	0.1	99.61

La Figura 1 muestra los efectos principales para el porcentaje de Fe extraído, donde se puede comparar la fuerza relativa de cada factor. Si la línea es horizontal (paralela al eje X), no se presenta un efecto significativo; por lo contrario, si la línea no es horizontal, puede presentar un efecto principal; mientras más grande es la pendiente de la línea, más fuerte es el efecto. De acuerdo a lo anterior, se observa que la temperatura, el pH y la concentración de ácido cítrico son efectos significativos, la temperatura de 90 °C, el pH 3 y 0.9 M de ácido cítrico actúan con mayor fuerza, es decir, producen mejor disolución de hierro que a 60 °C, pH 4 y 0.5 M de ácido cítrico. En el caso particular de la concentración de ácido cítrico, el ANOVA no presentó efecto significativo en la extracción de hierro, sin embargo, la pendiente de la gráfica de efectos principales (Figura 1) señala que éste tiene una respuesta significativa aunque menor que el pH y la temperatura.

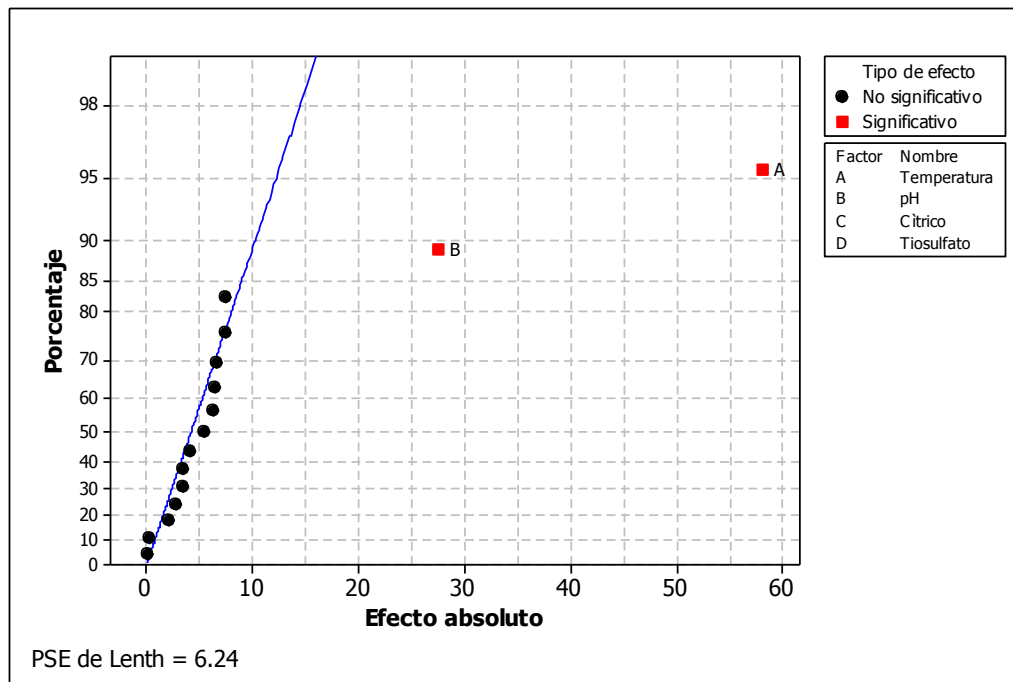
**Tabla III.** Análisis de varianza del diseño factorial completo  $2^4$ .

Fuente de Variación	G.L	SC	SC Ajuste	CM Ajuste	F	P $\alpha=0.05$	Obs.
Efectos principales	4	16774.8	16774.8	4193.7	33.52	0.001	▲
Temperatura	1	13526.9	13526.9	13526.9	108.13	0.000	▲
pH	1	3041.5	3041.5	3141.5	24.31	0.004	▲
Cítrico	1	157.4	157.4	157.4	1.26	0.313	▼
Tiosulfato	1	49.1	49.1	49.1	0.39	0.559	▼
2-Interacciones del número de factores	6	443.3	443.3	73.9	0.59	0.731	▼
Temperatra*pH	1	32.5	32.5	32.5	0.26	0.632	▼
Temperatura*Cítrico	1	172.8	172.8	172.8	1.38	0.293	▼
Temperatura*Tiosulfato	1	122.7	122.7	122.7	0.98	0.368	▼
pH*Cítrico	1	69.2	69.2	69.2	0.55	0.490	▼
pH*Tiosulfato	1	0.2	0.2	0.2	0.00	0.974	▼
pH*Tiosulfato	1	46.0	46.0	46.0	0.37	0.571	▼
Error residual	5	625.5	625.5	125.1			
Total	15	17843.7					

Donde: G.L=grados de libertad, SC= suma de cuadrados, SC Ajuste= Ajuste de la suma de cuadrados, CM Ajuste= Ajuste media cuadrática, ▲=significativo, ▼= no significativo.

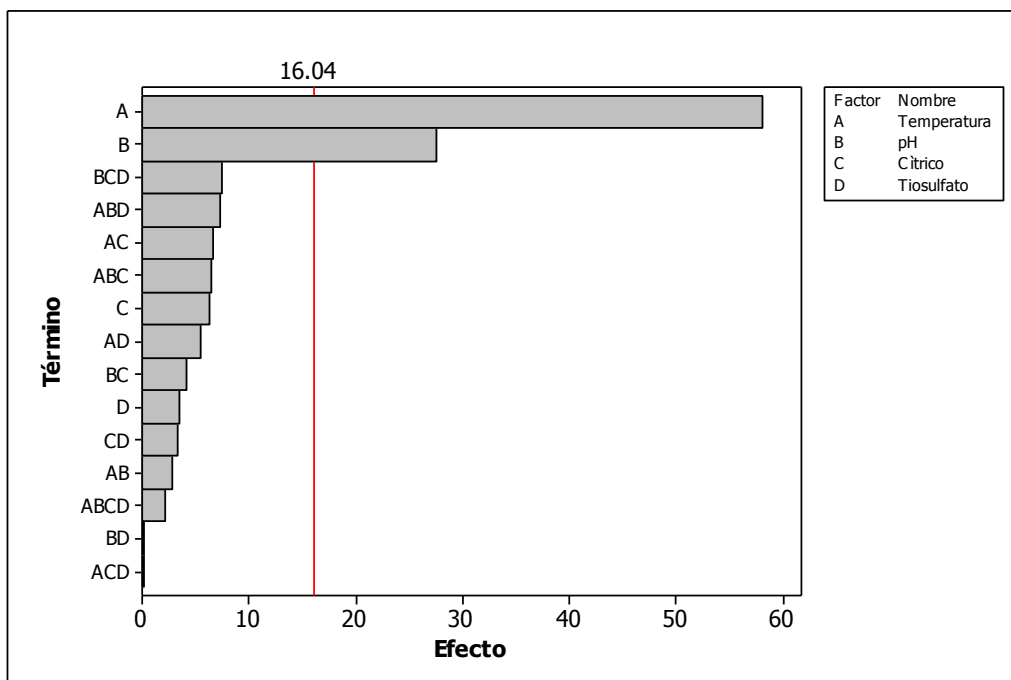
**Figura 1.** Representación gráfica de efectos principales de la extracción de Fe.

La Figura 2 muestra los efectos normales absolutos para la extracción de Fe, la comparación entre la magnitud y la significancia estadística tanto de los efectos principales, como de sus interacciones. La línea ajustada (azul) indica donde deberían estar ubicados todos los puntos si todos los efectos fueran cero. Los puntos que no se sitúan cerca de la línea generalmente señalan efectos significativos, como lo es el caso de A= temperatura y B= pH. Nótese, que entre más alejado se encuentre el punto de la línea ajustada, el efecto es más significativo, es decir, la temperatura favorece en mayor cantidad que el pH la disolución de hierro.



**Figura 2.** Representación gráfica de efectos normales (absolutos) de la respuesta porcentaje de extracción de hierro.

Por otra parte, la Figura 3, también muestra la representación gráfica de los efectos y sus interacciones con respecto al porcentaje de extracción de hierro, pero se observan los valores absolutos de los efectos y su interacción en orden decreciente. La línea de referencia en la gráfica indica cuales efectos del análisis estadístico son significativos, como es el caso de la temperatura y el pH. Por otra parte, se puede observar que el efecto que menos significancia tuvo en el análisis estadístico fue Temperatura\*cítrico\*tiosulfato (ACD).



**Figura 3.** Diagrama de Pareto de los efectos y las interacciones de la respuesta porcentaje de extracción de hierro.

### CONCLUSIONES

Se desarrolló un diseño factorial de experimentos completo  $2^4$  en el software Minitab 16 Statistical con la finalidad de estudiar los principales factores y su interacción en la remoción de hierro contenido en caolín. El diseño constó de 16 experimentos. El análisis de ANOVA de la respuesta porcentaje de extracción de hierro determinó que solo la temperatura y el pH son efectos principales. Esto se corroboró mediante la interpretación de los distintos gráficos y adicionalmente se encontró que el cítrico también es significativo, pero en menor cantidad. Por otra parte, se observó que la temperatura afecta en mayor magnitud que el pH y que, contrariamente la interacción temperatura\*cítrico\*tiosulfato no causó ningún efecto. El diseño estadístico de experimentos proporciona una idea de cómo afectan los diversos factores evaluados sobre la disolución de hierro. Sin embargo, no se sabe porque algunos factores influyen más que otros ó la razón del comportamiento. Por lo anterior es importante estudiar otros aspectos como son las distintas especies de hierro y su complejación, haciendo uso de diagramas de especiación o bien de distintas herramientas termodinámicas, además estudiar a profundidad el mecanismo y la cinética de disolución para así vislumbrar lo que ocurre en el sistema.

### REFERENCIAS

Afonso, M., Morando, P. J., Blesa, M. A., Banwart, S., & Stumm, W. The Reductive Dissolution of Iron Oxides by Ascorbate. *Journal of Colloid and Interface Science* , 138 (1), 74-82, 1990.

Aghaie, E., Pazouki, M., Hosseini, M., & Ranjbar, M., Kinetic modeling of the bioleaching process of iron removal from kaolin. *Applied Clay Science* , 65-66, 43-47, 2012.

Bahranowski, K., Serwicka, E. M., Stoch, L., & Strycharsky, P., On the possibility of removal of non-structural iron from kaolinite-group minerals. *Clay Minerals* , 28 (3), 379-391, 1993.

Lee, S., Tran, T., Jung, B., Kim, B., Kim, S., & Kim, M., Dissolution of iron oxides using oxalic acid. *ScienceDirect* , 87 (3-4), 91-99, 2007.

Parida, K. M., Das, J., & Datta, P., Application of statistical design of experiments in the study of dissolution of Goethite ( $\alpha$ -FeOOH) in hydrochloric acid in the presence of ascorbic acid. *Hydrometallurgy* , 46 (3), 271–275, 1997.

Styriakova, I., & Styriak, I., Iron removal from kaolins by bacterial leaching . *Ceramics* , 44 (4), 135-141, 2000.

Tuncuk, A., Ciftlik, S., & Akcil, A., Factorial experiments for iron removal from kaolin by using single and two-step leaching with sulfuric acid. *Hydrometallurgy* , 134-135, 80-86, 2013.

Veglio, F., Pagliarini, A., & Toro, L., Factorial experiments for the development of a kaolin bleaching process. *International Journal of Mineral Processing* , 39 (1-2), 87-99, 1993.

Veglio, F., Passariello, B., Barbaro, M., Plescia, P., & Marabini, A., Drum leaching tests in iron removal from quartz using oxalic and sulphuric acids. *International Journal of Mineral Processing* , 54 (3-4), 183-200, 1998.

Veglio, F., Passariello, B., Toro, L., & Marabini, A. M., Development of a Bleaching Process for a Kaolin of Industrial Interest by Oxalic, Ascorbic, and Sulfuric Acids: Preliminary Study Using Statistical Methods of Experimental Design. *Ind. Eng. Chem. Res.* , 35, 1680-1687, 1996.