



**UNIVERSIDAD DEL AZUAY**  
**FACULTAD DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA**  
**ESCUELA DE INGENIERÍA EN MINAS**

**“Blanqueo de caolín por medio de lixiviación  
en pilas con ácido oxálico”**

Trabajo de graduación previo a la obtención del título de

**INGENIERO EN MINAS**

**Autor:**

MAURICIO VICENTE TORRES VILLIZHAÑAY

**Director:**

ING. FERNANDO TULIO VALENCIA GUARICELA

**CUENCA - ECUADOR**

**2022**

## **DEDICATORIA**

Dentro de mi recorrido por la universidad, me pude dar cuenta de muchas habilidades en las que soy bueno y pude encontrar muchas destrezas en mí, gracias a los profesores que a través de su conocimiento supieron guiarme con su sabiduría. “La educación es el arma más poderosa para cambiar el mundo” Nelson Mandela.

A mí madre, por haberme guiado por el camino de la vida y por ser el mejor ejemplo a seguir, por su apoyo he podido lograr culminar mi carrera profesional.

**Mauricio Torres Villizhañay**

## **AGRADECIMIENTOS**

Quiero agradecer a mi director de tesis, Ing. Fernando Valencia, principal mentor de este proyecto de tesis, por ser el primero en ayudarme para la elaboración de este trabajo de titulación; por brindarme su conocimiento y su sabiduría durante este periodo universitario.

Mi gratitud a la Universidad del Azuay, a la Escuela de Ingeniería en Minas por haberme impartido conocimientos a través de sus docentes, que durante este trayecto universitario guiaron mi formación académica y profesional.

Quiero agradecer a mi madre por todo su apoyo y por la paciencia que me ha tenido. Gracias por darme la libertad de desenvolverme como ser humano.

A mi hermano Freddy por ayudarme con su conocimiento y habilidad en esté proyecto de tesis y a mi hermano Fernando por su apoyo.

**Mauricio Torres Villizhañay**

## ÍNDICE

### Contenido

<b>DEDICATORIA .....</b>	<b>ii</b>
<b>AGRADECIMIENTOS .....</b>	<b>iii</b>
<b>ÍNDICE .....</b>	<b>iv</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS.....</b>	<b>viii</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS.....</b>	<b>x</b>
<b>ÍNDICE DE ANEXOS .....</b>	<b>xi</b>
<b>RESUMEN.....</b>	<b>xii</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>xiii</b>
<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 1.....</b>	<b>3</b>
<b>MARCO TEÓRICO .....</b>	<b>3</b>
1.1 Datos generales del caolín.....	3
1.1.1 Propiedades físicas del caolín.....	5
1.1.2 Composición y estructura cristalina del caolín.....	5
1.2 Génesis y clasificación de la caolinita .....	6
1.2.1 Caolines primarios.....	7
1.2.1.1 Caolín hidrotermal .....	7
1.2.1.2 Alteración hidrotermal por hidrólisis.....	8
1.2.1.3 Caolín residual .....	8
1.2.2 Caolines secundarios .....	10
1.2.2.1 Caolines sedimentarios .....	11
1.2.2.2 Ball clays .....	11
1.2.2.3 Fire clays.....	11
1.2.2.4 Flint clays.....	11
1.2.2.5 Arenas caoliníticas.....	12

1.3 Los principales usos del caolín .....	12
1.3.1 Industria del papel .....	13
1.3.2 Productos de caucho, goma, fibra de vidrio y plásticos .....	13
1.3.3 Industria química .....	14
1.3.4 Industria del cemento .....	14
1.4 El caolín en la industria cerámica .....	15
1.4.1 Cerámica blanca .....	15
1.4.2 Caolines refractarios .....	16
1.5 La industria cerámica en el Ecuador .....	17
1.6 Principales contaminantes del caolín .....	18
1.6.1 Coloración en los caolines producidos por las impurezas contenidas.....	19
1.6.2 Presencia de compuestos de hierro en el caolín .....	21
1.7 Métodos de lixiviación.....	22
1.7.1 Lixiviación In-Situ .....	22
1.7.2 Lixiviación en botaderos .....	23
1.7.3 Lixiviación en bateas inundadas.....	24
1.7.4 Lixiviación por agitación.....	25
1.7.5 Lixiviación en pilas .....	25
1.7.5.1 Funcionamiento de la pila de lixiviación.....	26
1.7.6 Lixiviación en columna .....	27
1.8 Lixiviación con ácido oxálico .....	29
1.8.1 Ácido oxálico .....	29
1.8.2 Hematita .....	29
1.8.3 Lixiviación de hematita con ácido oxálico.....	30
1.8.4 Lixiviación ácida para la disolución de hierro .....	31
1.8.5 Efecto del pH sobre la disolución de hierro .....	33
1.9 Aglomeración.....	34

1.9.1 Fenomenología de la aglomeración.....	35
1.9.2 Tipos de aglomeración .....	36
1.9.2.1 Aglomeración por humedad .....	36
1.9.2.2 Aglomeración por adherentes .....	36
1.9.3 Equipos aglomeradores .....	36
1.10 Colorimetría .....	37
1.10.1 Modelo CIE-L*a*b* (1976).....	38
1.10.2 Diferencias de color CIE L*a*b* .....	39
<b>CAPÍTULO 2.....</b>	<b>41</b>
<b>DESARROLLO DEL EXPERIMENTO .....</b>	<b>41</b>
2.1 Caracterización del material.....	41
2.1.1 Preparación del caolín .....	41
2.2 Caracterización física del mineral.....	44
2.3 Procedimiento experimental.....	51
2.3.1 Aglomerado y curado .....	51
2.3.2 Diseño de las columnas de lixiviación .....	54
2.3.3 Lixiviación en columnas .....	56
2.4 Finalización del proceso de lixiviación.....	64
<b>CAPÍTULO 3.....</b>	<b>68</b>
<b>ANÁLISIS Y RESULTADOS.....</b>	<b>68</b>
3.1 Análisis e interpretación.....	68
3.2 Interpretación de los datos de los experimentos .....	68
3.2.1 Lixiviación del hierro .....	68
3.2.2 Modelo cinético para la lixiviación de remoción de hierro.....	74
3.3 Colorimetría del caolín.....	76
3.3.1 Colorimetría del caolín después de proceso de lixiviación .....	76
3.3.2 Colorimetría del caolín después de proceso de calcinación.....	78

3.4 Discusión de los resultados .....	81
<b>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....</b>	<b>83</b>
Conclusiones .....	83
Recomendaciones.....	86
<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>88</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>92</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.1</b> Introducción a la Cristalografía y Sistemas Cristalinos.....	6
<b>Figura 1.2</b> Estructura de la caolinita .....	6
<b>Figura 1.3</b> Usos del caolín a nivel industrial.....	13
<b>Figura 1.4</b> Diagrama esquemático de la lixiviación in situ.....	23
<b>Figura 1.5</b> Esquema de una batea de lixiviación de minerales .....	24
<b>Figura 1.6</b> Agitación mecánica y agitación neumática .....	25
<b>Figura 1.7</b> Esquema de una pila de lixiviación estática .....	27
<b>Figura 1.8</b> Representación de la relación pila-columna de lixiviación.....	28
<b>Figura 1.9</b> Diagrama de Pourbaix para el sistema hierro-oxalato.....	32
<b>Figura 1.10</b> Efecto del pH en la velocidad de disolución de hierro con ácido oxálico .....	34
<b>Figura 1.11</b> Esquema: (a) antes de la lixiviación y (b) durante la lixiviación .....	35
<b>Figura 1.12</b> Representación esquemática de la operación en un tambor .....	37
<b>Figura 1.13</b> Coordenadas CIE $L^*a^*b^*$ en un sistema tridimensional.....	38
<b>Figura 1.14</b> Diagrama del espacio del color CIE- $L^*a^*b^*$ (1976).....	39
<b>Figura 1.15</b> Cálculo gráfico de delta E entre dos estímulos r y s.....	40
<b>Figura 2.1</b> Caolín proveniente del grupo industrial GRAIMAN .....	42
<b>Figura 2.2</b> Coloración del caolín proveniente del grupo industrial GRAIMAN .....	42
<b>Figura 2.3</b> Molienda del caolín .....	43
<b>Figura 2.4</b> Tamizado y selección del caolín.....	43
<b>Figura 2.5</b> Masa del caolín húmedo y masa del caolín seco .....	45
<b>Figura 2.6</b> Cálculo de la densidad aparente del caolín.....	46
<b>Figura 2.7</b> Cálculo de la densidad real del caolín .....	47
<b>Figura 2.8</b> Cálculo de tamaño de partículas finas del caolín .....	48
<b>Figura 2.9</b> Realización de la permeabilidad del caolín .....	50
<b>Figura 2.10</b> Realización de la aglomeración del caolín .....	53

<b>Figura 2.11</b> Aglomeración del caolín.....	53
<b>Figura 2.12</b> Diámetro interno y externo del tubo de policarbonato transparente .....	54
<b>Figura 2.13</b> Diseño de la columna de lixiviación.....	55
<b>Figura 2.14</b> Las tres columnas de lixiviación implementadas .....	56
<b>Figura 2.15</b> Ácido oxálico utilizado para la solución lixivante .....	57
<b>Figura 2.16</b> Material aglomerado depositado en las columnas.....	62
<b>Figura 2.17</b> Procedimiento del goteo de las 3 columnas.....	63
<b>Figura 2.18</b> Proceso de lixiviación de las 3 columnas .....	63
<b>Figura 2.19</b> Material sacado de las columnas luego del proceso de lixiviación .....	65
<b>Figura 2.20</b> Material puesto en el horno .....	65
<b>Figura 2.21</b> Material sacado del horno.....	66
<b>Figura 2.22</b> El caolín seco de acuerdo a cada concentración.....	67
<b>Figura 2.23</b> Resultados del blanqueo del caolín en diferentes concentraciones de ácido oxálico .....	67
<b>Figura 3.1</b> Concentración lixiviada de hierro.....	72
<b>Figura 3.2</b> Fe Removido vs Tiempo .....	73
<b>Figura 3.3</b> Modelo cinético para la columna 1 de Fe Removido vs Tiempo .....	74
<b>Figura 3.4</b> Modelo cinético para la columna 2 de Fe Removido vs Tiempo .....	75
<b>Figura 3.5</b> Modelo cinético para la columna 3 de Fe Removido vs Tiempo .....	75
<b>Figura 3.6</b> Índice de blancura Vs Tiempo.....	78
<b>Figura 3.7</b> Placas realizadas del caolín después del proceso post quema.....	79
<b>Figura 3.8</b> Índice de blancura vs Temperatura.....	80

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.1</b> Elementos que se encuentran en el caolín.....	4
<b>Tabla 1.2</b> Composición mineralógica y química del caolín .....	10
<b>Tabla 1.3</b> Requisitos granulométricos, mineralógicos y composición química de los caolines para su uso en porcelana de mesa y sanitarios .....	17
<b>Tabla 1.4</b> Métodos aplicables para el blanqueamiento del caolín.....	19
<b>Tabla 1.5</b> Minerales que proporcionan coloración al caolín .....	21
<b>Tabla 2.1</b> Resumen de la caracterización física del caolín.....	51
<b>Tabla 2.2</b> Resumen de los resultados de los parámetros de las columnas .....	64
<b>Tabla 3.1</b> Variables de operación de cada columna de lixiviación .....	69
<b>Tabla 3.2</b> Concentración de hierro y volumen lixiviado.....	71
<b>Tabla 3.3</b> Hierro removido de cada columna .....	72
<b>Tabla 3.4</b> Resumen de los resultados del Índice de blancura para el caolín inicial y el caolín final.....	77
<b>Tabla 3.5</b> Comparación de los resultados del Índice de blancura para el caolín calcinado y el caolín lixiviado.....	80

## ÍNDICE DE ANEXOS

<b>Anexo 1</b> Análisis y resultados del porcentaje de hierro en el caolín .....	92
<b>Anexo 1.1</b> Análisis iniciales del porcentaje de hierro en el caolín .....	92
<b>Anexo 1.2</b> Análisis finales del porcentaje de hierro en el caolín.....	93
<b>Anexo 2</b> Resultados del índice de blancura del caolín .....	94
<b>Anexo 2.1</b> Comparación de los resultados del índice de blancura del caolín.....	94
<b>Anexo 3</b> Resultados de la solución lixiviada de las 3 columnas.....	96

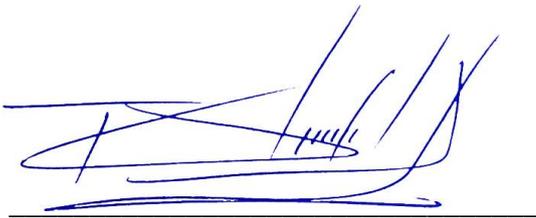
**“BLANQUEO DE CAOLÍN POR MEDIO DE LIXIVIACIÓN  
EN PILAS CON ÁCIDO OXÁLICO”**

**RESUMEN**

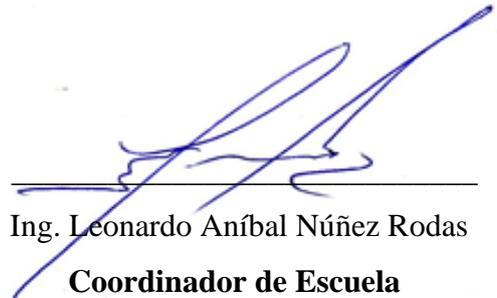
En el presente trabajo se desarrollaron pruebas de lixiviación en columnas con ácido oxálico, para el blanqueamiento de caolín a escala de laboratorio. El objetivo principal fue el blanqueo mediante la remoción del hierro presente sobre la superficie del mineral por medio de lixiviación en columnas, utilizando diferentes concentraciones de ácido oxálico en un tiempo de 20 días. Los resultados obtenidos para las concentraciones de 1 molaridad, 0.5 molaridad y 0.25 molaridad para la remoción de hierro fueron del 99.18 %, 85.20 % y 88.14 %, respectivamente; mientras que los índices de blancura obtenidos fueron del 88.92 %, 79.57 % y 81.04 %, respectivamente.

La investigación concluye en que utilizando este procedimiento si es posible alcanzar un alto índice de blancura del caolín, mejorando de esta manera la calidad del mineral.

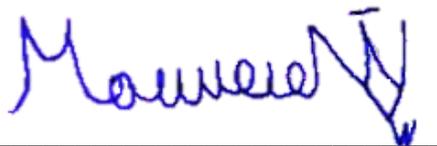
**Palabras clave:** Blanqueo de caolín, ácido oxálico, lixiviación en columnas.



Ing. Fernando Tulio Valencia Guaricela  
**Director del Trabajo de Titulación**



Ing. Leonardo Aníbal Núñez Rodas  
**Coordinador de Escuela**



Mauricio Vicente Torres Villizhañay

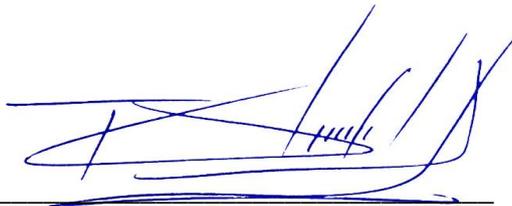
**Autor**

**“BLEACHING OF KAOLIN BY MEANS OF HEAP  
LEACHING WITH OXALIC ACID”**

**ABSTRACT**

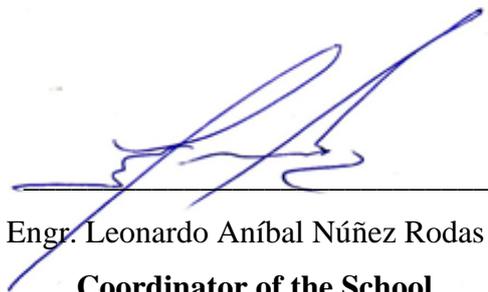
In this research, leaching tests were developed in columns with oxalic acid, for the bleaching of kaolin at a laboratory scale. The main objective was bleaching by removing the iron present on the mineral surface by column leaching. Different concentrations of oxalic acid over a period of 20 days were used. The results obtained for concentrations of 1 molarity, 0.5 molarity and 0.25 molarity for iron removal were 99.18 %, 85.20 % and 88.14 %, respectively; while the whiteness indices obtained were 88.92 %, 79.57 % and 81.04 %, respectively. The investigation concludes that through this procedure it is possible to achieve a high whiteness index of kaolin, thus improving the quality of the mineral.

**Keywords:** Bleaching kaolin, oxalic acid, column leaching.



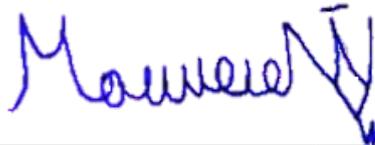
Engr. Fernando Tulio Valencia Guaricela

**Director of the Degree Project**



Engr. Leonardo Aníbal Núñez Rodas

**Coordinator of the School**



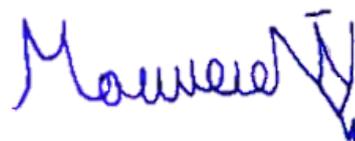
Mauricio Vicente Torres Villizhañay

**Author**

**Translated by**



Language department



Mauricio Vicente Torres Villizhañay

Mauricio Vicente Torres Villizhañay

Trabajo de Titulación

Ing. Fernando Tulio Valencia Guaricela

Marzo, 2022

## **“BLANQUEO DE CAOLÍN POR MEDIO DE LIXIVIACIÓN EN PILAS CON ÁCIDO OXÁLICO”**

### **INTRODUCCIÓN**

La realización de este proyecto de tesis, se llevó a cabo por la necesidad de buscar un método que permita lograr un blanqueamiento del caolín, debido al importante uso del mineral en la industria, especialmente en la cerámica. Un caolín, con un color blanco completo es muy demandado por los fabricantes y productores de cerámicas ya que a partir de los mismos se obtienen productos de gran calidad.

La presencia de yacimientos de caolín en la provincia del Azuay, ha provocado que sea una de las provincias más importantes en la producción de cerámica dentro del país, desarrollando productos como: vajillas, sanitarios, baldosas, tejas, etc. Sin embargo, en la mayoría de estos productos existen contaminantes, y uno de los principales es la presencia del hierro, el cual provoca un color amarillento y rojizo; por este motivo los productos pierden su calidad, principalmente su coloración blanquecina.

Debido a este problema se desarrolló una propuesta para el blanqueo de caolín, a través de un método hidrometalúrgico eficiente, como es la lixiviación en columnas utilizando ácido oxálico, convirtiéndolo en un método nuevo, alternativo y bastante utilizado en la industria minera, con muy buenos resultados, ya que se ha observado que mejora las propiedades de los caolines, haciéndolos más eficientes y rentables para la industria cerámica.

El proyecto de tesis es de carácter experimental y fue desarrollado a escala de laboratorio. Por lo tanto, este proyecto servirá como fuente de información experimental para una de las empresas más importantes de la industria como es GRAIMAN, en donde podrán mejorar aún más la calidad de sus productos principalmente en el índice de blancura del caolín.

## CAPÍTULO 1

### MARCO TEÓRICO

#### 1.1 Datos generales del caolín

El caolín se le puede definir como “Toda roca masiva con un porcentaje variable de minerales de arcilla, de composición igual o próxima a la del mineral caolinita  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  que sean fáciles de concentrar por separación de los restantes minerales” (Bartolomé, 1997, pág. 7).

El caolín es una arcilla blanca constituida por caolinita, halloysita, nacrita y diquita; se forma por el metamorfismo de feldespatos que puede ser de tipo hidrotermal o meteorizado (Ospina & Blanco, 1994). Estos minerales están compuestos de arcillas como: cuarzo, feldespatos alcalinos, micas, esmecitas, clorita, biotita, moscovita, illita y vermiculita, además dependiendo de la roca madre pueden estar constituidos con otros minerales complementarios como: óxidos de hierro, gibbsita, carbonatos, pirita, zeolitas, zircón, etc.

La composición química del caolín está formada en función de los óxidos de algunos elementos. El caolín aparte de estar constituido por caolinita, está compuesto por otros elementos como aluminio, cobre, silicio, manganeso, magnesio, titanio, carbón, calcio, etc. (Muñoz, 2010). En la tabla 1.1 se indica los elementos que se encuentran en el caolín y qué minerales lo conforman:

**Tabla 1.1** Elementos que se encuentran en el caolín

<b>Elemento</b>	<b>Forma como están compuestos</b>
Hierro	Óxido de Hierro $Fe_2O_3$
Aluminio	Alúmina $Al_2O_3$
Cobre	Óxido de Cobre $CuO$
Potasio	Óxido de Potasio $K_2O$
Sodio	Óxido de Sodio $Na_2O$
Manganeso	Óxido de Manganeso $MnO$
Magnesio	Magnesia $MgO$
Titanio	Dióxido de Titanio $TiO_2$
Calcio	Cal $CaO$
Silicio	Sílice $SiO_2$
Sulfuro	Trióxido de Azufre $SO_3$
Carbón	Dióxido de Carbono $CO_2$
Hidrógeno-Oxígeno	Agua $H_2O$

**Fuente:** (Muñoz, 2010).

La explotación del caolín normalmente se realiza a cielo abierto. Si el depósito de este mineral es sedimentario, su extracción es sencilla y económicamente rentable. El material en primer lugar es secado, triturado y molido, después pasa por una corriente de aire a velocidad constante. Si el depósito del caolín es primario, se procede a utilizar grandes presiones de agua para romper el granito o la matriz caolinizada. El caolín se utiliza como materia prima para varias industrias, principalmente se utiliza en la industria de la cerámica, por sus propiedades como son: su color blanco, ausencia de toxicidad, partículas de tamaño fino, etc. (Bartolomé, 1997).

El caolín obtenido de una explotación minera puede presentar diversos porcentajes de caolinita, dependiendo de la formación de la roca madre, también puede estar compuestos por otros minerales, como el cuarzo, feldspatos y micas, etc. El caolín bruto extraído se procesa y se expone a distintos procedimientos mecánicos; en el cual, se concentra el mineral, logrando incrementar el contenido de filosilicatos de caolinita con alúmina a más de 80%, obteniendo partículas de tamaño menor a 20  $\mu m$ , llegando

a concentrar un caolín con alta calidad, dando como resultado una composición de caolinita con alúmina superior al 80% (Gallarday, 2007).

### 1.1.1 Propiedades físicas del caolín

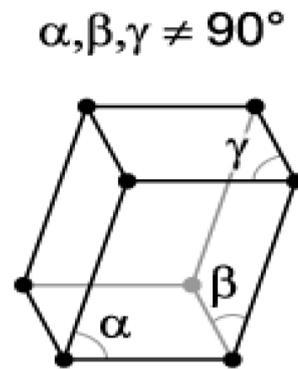
El caolín se caracteriza por presentar un color blanco, con matriz amarillenta, rojo, verde o azul, debido a impurezas o contaminantes, principalmente por el contenido de hierro como: la hematita, magnetita, goethita; también el caolín tiene un brillo nacarado en escamas y láminas sueltas. Las principales características del caolín es su peso específico de  $2.4 \frac{g}{cm^3}$ , su punto de fusión es de 1785 °C, y su tamaño de grano muy fino (Lorenz & Gwosdz, 2004).

En las investigaciones de (Murray, 2007) describe las principales propiedades físicas del caolín como:

- Su dureza es de 2 en la escala de Mohs
- Su brillo generalmente terroso mate o nacarado cuando es cristalino
- Raya blanca
- Hidrofóbico (dispersa el agua rápidamente)
- Su plasticidad puede estar de baja a moderada
- Resistente a agentes químicos, es aislante eléctrico y resiste altas temperaturas
- Se dispersa rápido, tiene baja viscosidad a alto porcentaje de sólidos en solución
- Es inodoro y moldeable
- No es tóxico ni abrasivo
- Tiene un rango de pH variable que puede ir de 4 a 9

### 1.1.2 Composición y estructura cristalina del caolín

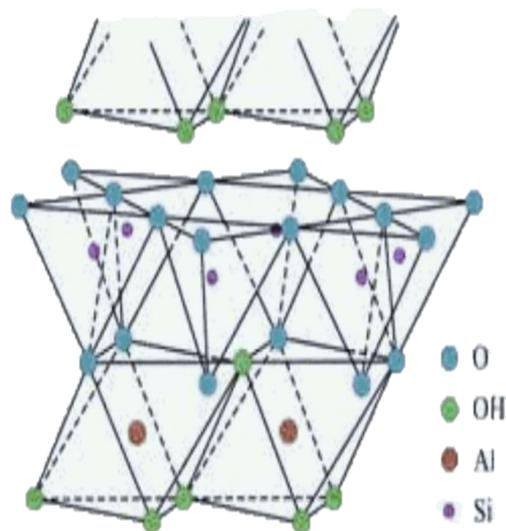
La composición de la caolinita  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$  está formada por:  $SiO_2$  (46,54%),  $Al_2O_3$  (39,50%) y  $H_2O$ (13,96%). Su estructura cristalina es triclinica en láminas muy pequeñas, delgadas, rómbicas o de forma hexagonal: ( $a = 5.14 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.93 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.37 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 91^\circ 48'$ ,  $\beta = 104^\circ 30'$  y  $\gamma = 90^\circ$ ) (D. Howard & M. Howard, 2008).



**Figura 1.1** Introducción a la Cristalografía y Sistemas Cristalinos

**Fuente:** (D. Howard & M. Howard, 2008).

La caolinita se encuentra formada por masas arcillosas, pueden estar compactas como sueltas. La estructura de la caolinita está formada por una lámina T-O, se encuentra constituida por una hoja de tetraedros (T) de silicio-oxígeno (sílice) unida a otra hoja de octaedros (O) de aluminio-oxígeno-OH, combinadas que forman los vértices libres de los tetraedros de sílice y se encuentran en uno de los planos aniónicos de los octaedros (Salisbury, 1986).



**Figura 1.2** Estructura de la caolinita

**Fuente:** (Salisbury, 1986).

## 1.2 Génesis y clasificación de la caolinita

El caolín es una roca que está constituida de caolinita, mineral con una litología favorable y de condiciones ambientales que permite la transformación de los silicatos

ricos en aluminio hidratados; producto de la descomposición de rocas feldespáticas y micas presentes en pegmatitas y esquistos micáceos; también se encuentra acompañado de otros minerales de arcilla como la montmorillonita, illita, esmectita, etc. Las concentraciones explotables del caolín, están formadas por rocas como gneises, granitos, pizarras alumínicas, areniscas, vulcanitas ácidas, arcosas y micaesquistos; en descomposición de minerales por la meteorización en condiciones climáticas templadas y húmedas (Bartolomé, 1997).

Los caolines de acuerdo a su clasificación se pueden definir en dos grandes grupos: caolines primarios de origen residual o hidrotermal, que poseen una relación directa con la roca madre, adquiriendo las características principales de textura y estructura originales de la roca; compuesto de rocas como granito, pegmatita, riolita y gneis. Y caolines secundarios de origen sedimentarios procedentes de la disgregación de los horizontes de alteración primaria, se presentan como masas que han sido arrastradas por el agua y que luego fueron depositados formando yacimientos. Los caolines secundarios están formados por: arenas caoliníferas, ball clays, fire clays y flint clays (Lorenz & Gwosdz, 2004).

### **1.2.1 Caolines primarios**

Los caolines primarios son los que se forman en yacimientos que han sufrido alteración in situ de otros minerales como feldespatos u otros silicatos alumínicos. Estos yacimientos se forman en sectores fracturados, con alta presencia de agua.

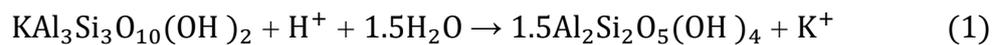
#### **1.2.1.1 Caolín hidrotermal**

El caolín sufre meteorización debido a la alteración hidrotermal, con relación a procesos post magmáticos, lo que genera la formación de depósitos metálicos, produciendo aguas ácidas que contienen CO<sub>2</sub> sobre los aluminosilicatos y silicatos de aluminio; produciendo la circulación de agua caliente debido al ascenso de una gran masa intrusiva. Este proceso da lugar a la pseudomorfosis de caolín en sustitución de uno u otros minerales; por ejemplo, en sustitución de los feldespatos, la muscovita, el topacio, leucita, andalucita, etc. Los granitos son las rocas más abundantes asociadas a los depósitos de yacimientos de caolines primarios (Lorenz & Gwosdz, 2004).

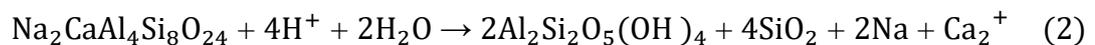
### 1.2.1.2 Alteración hidrotermal por hidrólisis

La alteración hidrotermal por hidrólisis del feldespato, se origina en ambientes húmedos, cargados de vapor y de  $\text{CO}_2$ . A causa de la acción del vapor caliente que se emana de la corteza terrestre, el mineral sufre algunos cambios produciendo depósitos puros de caolín esquistico. La alteración hidrotermal por hidrólisis consiste en un proceso químico por el desdoblamiento de una molécula en la reacción con el agua, específicamente los iones  $\text{H}^+$ , que hacen que el agua se comporte como un ácido débil. Dando como resultado a la separación y lavado de la sílice, la mica y los feldespatos. (Hemley & Jones, 1964) demostraron en las siguientes reacciones ejemplos de la alteración hidrotermal por hidrólisis en la formación del caolín:

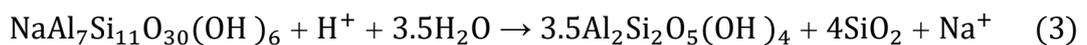
Sericita (mica potásica)  $\rightarrow$  Caolín



Andesina  $\rightarrow$  Caolín + Cuarzo



Montmorillonita  $\rightarrow$  Caolín + Cuarzo



El resultado de todas estas reacciones demuestra empobrecimiento de  $\text{H}^+$  en el fluido hidrotermal, seguidamente un aumento del pH de la solución. Demostrando que las reacciones de hidrólisis producen como subproducto  $\text{SiO}_2$  lo que causa que el cuarzo esté presente en estas rocas alteradas.

### 1.2.1.3 Caolín residual

Se produce en rocas meteorizadas sobre la superficie topográfica que fueron formadas en antiguos ciclos de erosión y han quedado sellados por formaciones geológicas más recientes. La meteorización se realiza con mayor frecuencia en climas tropicales cálidos y húmedos. Los caolines residuales pueden presentarse por la descomposición de feldespatos y aluminosilicatos en granitos y rocas meta-mórficas.

(Bartolomé, 1997) demuestra el resultado del caolín residual en el proceso de hidratación de aluminosilicatos anhidros relacionado por la deposición de álcalis:

Feldespatos Potásicos + Agua → Kaolinita + Sílice + Potasa



Los minerales que poseen hierro, como por ejemplo la biotita dentro de la caolinita presentan una coloración marrón, amarilla, rosa o roja. Si se produce una alteración intensa se disuelve completamente la sílice en la matriz, lo que provoca que la caolinita desarrolle un proceso de desilicatación como resultado se obtienen minerales del grupo de la bauxita:

Kaolinita + Agua → Gibbsita + Sílice



En cambio, en estas condiciones la bauxita está delimitada interiormente por una capa en la que domina la caolinita. La mayoría de las bauxitas explotadas están presentes en capas de arcillas caoliníficas, obteniendo rocas ricas en óxidos de hierro (Bartolomé, 1997).

**Tabla 1.2** Composición mineralógica y química del caolín

<b>Composición mineralógica</b>	<b>Yacimiento Primario (In situ)</b>	<b>Yacimiento Secundario (Re depositado)</b>
Caolinita	40 % a 80 %	Mayor a 80 %
Illita y Mica	3 % a 20 %	3 %
Feldespato	1 % a 30 %	Bajo
Cuarzo	10 % a 45 %	Bajo
Mineral interestratificado	3 % a 11 %	Bajo
<b>Composición química</b>	<b>Yacimiento Primario (In situ)</b>	<b>Yacimiento Secundario (Re depositado)</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12 % a 23 %	38.4 % a 39.9 %
TiO <sub>2</sub>	0.1 % a 1.2 %	1.4 % a 1.8 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2 % a 4.5 %	0.2 % a 1.9 %
MgO	0.1 % a 1.5 %	-
Na <sub>2</sub> O	Menor a 0.1 %	-
K <sub>2</sub> O	0.2 % a 4.7 %	0.1 % a 0.5 %

**Fuente:** (Lorenz & Gwosdz, 2004).

### 1.2.2 Caolines secundarios

Los caolines secundarios son aquellos que han sido depositados en una zona diferente a la de su origen. Debido a la alteración del proceso diagénesis se produce la aparición de algunos caolines secundarios; por ejemplo, las arenas caoliníticas, son producto de la alteración in situ de los minerales feldespatos en una arena arcósica, debido a la circulación de aguas superficiales (Bartolomé, 1997).

Los caolines secundarios se clasifican en: caolines sedimentarios, ball clays, fire clays, flint clays y arenas caoliníferas.

### **1.2.2.1 Caolines sedimentarios**

Los caolines sedimentarios constituyen un 60% de los caolines que son utilizados en las industrias. Después de su tratamiento los caolines secundarios son usados en la producción de papel, donde la calidad del brillo en crudo es un factor determinante; también para la producción en la industria cerámica debido a su alta blancura.

### **1.2.2.2 Ball clays**

Las arcillas ball clays presentan propiedades importantes como su brillo, debido a procesos de calcinación; por lo general todas estas características son debido a la mezcla de grano muy fino de caolinita alterada, también a la presencia de mica ilítica y componentes orgánicos. Las arcillas ball clays son el resultado de la transportación a depósitos en lagos o en las zonas de desbordamiento de ríos (Gallarday, 2007).

### **1.2.2.3 Fire clays**

Las fire clays o arcillas refractarias, son arcillas compactas; resultado de la alteración de las arcillas ball clays por el aumento de profundidad y un mayor enterramiento, lo que provoca que empiece a litificarse formándose un material no plástico. Están formadas con óxido de hierro y su composición mineralógica es altamente de caolinita desordenada; también su cocción y fusión es mayor a 1520°C. Debido a que están compuestas con un alto porcentaje de hierro y titanio, no son económicamente rentables para su explotación por su baja calidad y su poco brillo (Gallarday, 2007).

### **1.2.2.4 Flint clays**

Las flint clays o caolines pétreos son arcillas refractarias que se definen como un agregado mineral formado por silicatos hidratados de aluminio, que están constituidas especialmente por caolinita ordenada y bien cristalizada en tamaños de partículas extremadamente pequeñas. Son rocas duras, no plásticas, de alto grado, masivas y con fractura concoidea; generalmente presentan un bajo contenido de hierro y de otros componentes fundidos. Son materiales resistentes a procesos de calcinación y densos (Bartolomé, 1997).

### **1.2.2.5 Arenas caoliníticas**

Son arenas que tienen un contenido de caolín menor al 20%. Estas arenas caoliníticas se forman por la alteración de los feldspatos in situ de una arcosa y por la circulación de aguas superficiales. También se pueden formar por la mezcla de caolín y arena. Estas arenas caoliníticas se utilizan como material de construcción (Bartolomé, 1997).

### **1.3 Los principales usos del caolín**

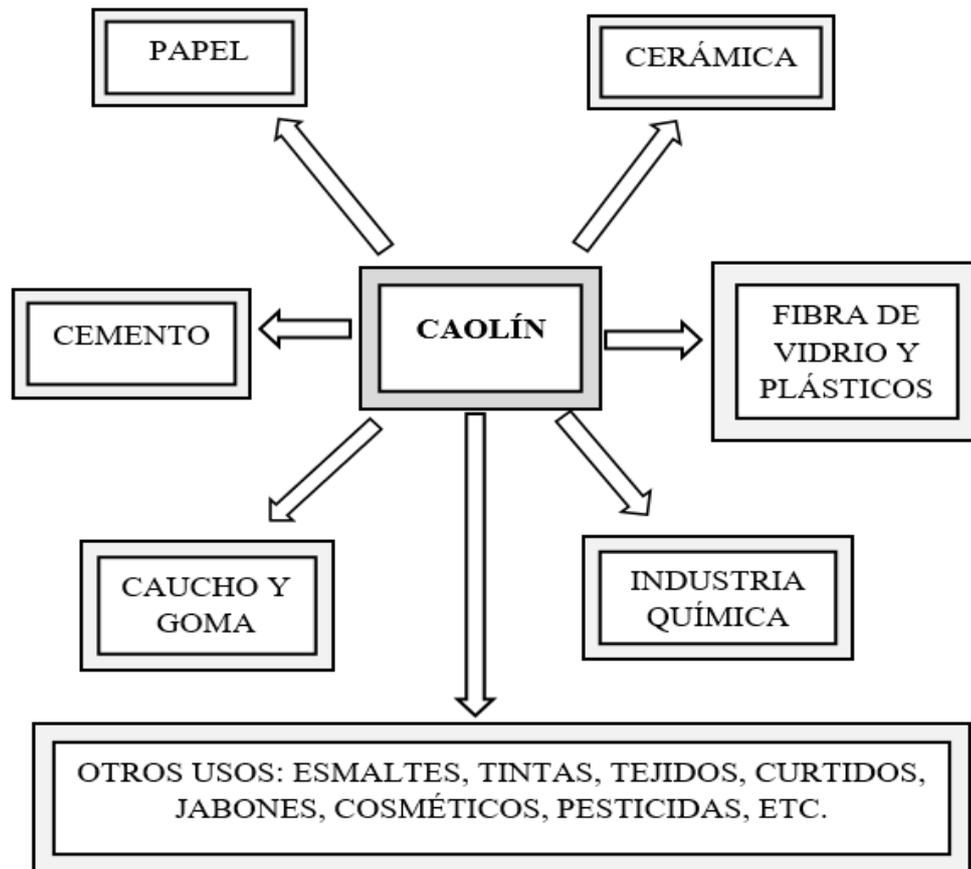
Los usos del caolín y su abundancia hacen que sea la principal materia prima no metálica de mayor consumo, comercialización e importancia en las industrias cerámicas, debido a: su blancura, inercia con los agentes químicos, poco o nada de su toxicidad, gran superficie específica, alta refractariedad, ser absorbentes y adherentes, etc.

(Pruett & Pickering, 2006) señalaron en sus investigaciones los principales usos del caolín:

- Uso en la industria de papel
- Elaboración de caucho, plástico, losetas y productos de fibra de vidrio
- Materia prima de cerámica
- Uso en la industria del cemento
- Industria química
- Fabricación de productos refractarios

También otro porcentaje pequeño del caolín se usa en:

- Ingeniería civil
- Aplicaciones agrícolas
- Farmacéuticos
- Remediación ambiental
- Industria minera



**Figura 1.3** Usos del caolín a nivel industrial

**Fuente:** (Bartolomé, 1997).

### 1.3.1 Industria del papel

Una de las aplicaciones más importantes del caolín es en la industria del papel, donde se utiliza para el revestimiento y relleno del papel. El caolín es mezclado con fibras de celulosa proveniente de la madera. Por último, el caolín es mezclado con agua, adhesivos y aditivos, para después recubrir la superficie del papel. La propiedad más importante del caolín en la industria del papel, es por su estabilidad reológica que permite la consistencia del papel recubierto (Murray, 2007).

### 1.3.2 Productos de caucho, goma, fibra de vidrio y plásticos

En la industria del caucho, el caolín se utiliza como materia prima por su alta resistencia a la abrasión. Las arcillas que se utilizan son tipo de caolín duras, debido a su tamaño fino, lo que permite que el caucho sea más resistente al desgaste, y tiene un costo relativamente bajo en comparación con otros pigmentos.

También el caolín es utilizado como relleno en la elaboración de productos de goma, además se ocupa como accesorio en los procesos de filtración. El caolín es la materia prima más usada en la producción de fibra de vidrio, debido a que es un aislante.

En productos de plástico es usado también el caolín como: relleno, auxiliar en procesos de filtración y revestimientos para ductos y tejas plásticas. Proporciona suavidad, estabilidad dimensional, resistencia a ataque químico; mejorando la calidad de las propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas de los plásticos. En la industria de polietilenos y resinas, se utiliza el caolín calcinado con el propósito de mejorar la absorción. Además, el caolín se utiliza para la fabricación de cables y en discos fonográficos (Murray, 2007).

### **1.3.3 Industria química**

En la industria química es de gran importancia el caolín principalmente en la elaboración de alúmina, catalizadores, absorbentes y acabados de textiles, en la elaboración de productos de jabón, recubrimientos, curtiduría, productos de asbesto, detergentes e insecticidas. También los caolines con alta pureza son utilizados en la fabricación para extractos medicinales, que sirve en la industria farmacéutica, incluso es utilizado como absorbente para los trastornos gastrointestinales, ya que produce la absorción de toxinas y de las bacterias dañinas y a su vez recubre el tracto digestivo.

El caolín es de gran importancia para remediación ambiental; especialmente la zeolita, fabricada a partir de la caolinita que se utiliza para la remoción de contaminantes como el exceso de fosfato en los sistemas de drenaje naturales producidos por los vertidos de detergentes. El caolín también tiene otros usos, por ejemplo, en la industria cosmética, en la elaboración de talcos corporales; debido a sus propiedades como partículas finas, igualmente por su gran poder de recubrimiento, resistencia a la grasa y tiene una gran adhesión a la piel (Murray, 2007).

### **1.3.4 Industria del cemento**

Se utiliza el caolín en la industria de cemento como materia prima para la fabricación de varios tipos de cementos como: cemento blanco, cemento refractario y cemento ácido resistente (Murray, 2007).

## **1.4 El caolín en la industria cerámica**

El caolín se usa como materia prima en la industria cerámica, para la elaboración de productos como: sanitarios, lozas, vajillas, porcelana, tejas de alto grado, objetos de baño, también se usa como material refractario. Para su proceso se emplea una gran variedad de composiciones y diferentes métodos de procesado. La industria cerámica exige una calidad alta de caolín, para ello se requiere un alto índice de blancura; por lo general el caolín tiene un alto contenido de impurezas, entre ellas están los óxidos, hidróxidos y óxidos hidratados de hierro férrico, como es la hematita, que producen una coloración rojiza hasta amarillosa.

Para la elaboración de cerámica se pueden observar la presencia de diferentes minerales como: caolín, otras arcillas, sílice y fundentes empleados en elementos cerámicos; por lo cual; el porcentaje de las pastas cerámicas para sanitarios, esmaltado, porcelana, pavimentos, revestimientos y gres, se compone entre el 10% y el 40%, mezclado con cuarzo, feldspatos o minerales derivados como el caolín o las arcillas producto de la meteorización o caolinización (Galán & Aparicio, 2006).

Para otros métodos de fabricación y procesos para la producción de cerámica se utilizan arcillas caoliníferas obteniendo productos como: el conformado plástico, el colado y el prensado de polvos. El caolín puede estar compuesto de un 60% si es un producto de porcelana; en productos de gres, en loza sanitaria, porcelana eléctrica o los azulejos de pasta blanca se encuentra a un 25%. En productos de porcelana las propiedades del caolín son de mayor importancia como la blancura, su impermeabilidad, dureza, resistencia a los ácidos, su transparencia, también la plasticidad del caolín para su moldeo; así mismo el caolín resiste altas temperaturas es decir mayores a 1200°C; y tiene alta resistencia mecánica antes y después de la cocción (Bartolomé, 1997).

### **1.4.1 Cerámica blanca**

La cerámica blanca está constituida por las arcillas caoliníferas, en específico por las arcillas ball clays; debido a su consistencia química de su composición, hacen que las características de cocido y vitrificación de su estructura no cambien, entonces, al someterse por procesos de calcinación se obtiene un brillo de calidad. Por lo general

está cerámica blanca son de origen sedimentario o residual y contienen más del 50% de minerales del caolín. Tiene un grano muy fino menor a  $2\mu\text{m}$  que le da su composición como arcilla, son grises o negras, pero son blancas después de cocerlas a  $1200^{\circ}\text{C}$ ; se les considera como arcillas plásticas y semi-refractarias adecuadas para fabricar cerámica blanca por métodos tradicionales (Galán & Aparicio, 2006).

#### **1.4.2 Caolines refractarios**

Los productos refractarios más comunes fabricados por caolines son: los ladrillos refractarios, bloques de diversos tamaños, ladrillos aislantes. Todos estos productos son realizados en procesos a elevada temperatura, alrededor de  $1500^{\circ}\text{C}$ . Son usados en caolines sedimentarios o residuales; moderadamente plásticos, con baja resistencia mecánica y alta contracción a la cocción, por lo general son caolines de baja calidad con impurezas de óxidos de hierro, titanio y álcalis, que producen cuerpos cerámicos densos. A veces presentan minerales de gibbsita; también están compuestos por una alta cantidad de alúmina; en proporciones de mullita, cristobalita y vidrio, en materiales calcinados (Galán & Aparicio, 2006).

**Tabla 1.3** Requisitos granulométricos, mineralógicos y composición química de los caolines para su uso en porcelana de mesa y sanitarios

Uso	Granulometría	Mineralogía	Composición química
<b>Porcelana de mesa</b>	< 63µm 100%	Caolinita > 80%  Cuarzo 5%  Illita + esmectita + feldespatos < 3%	SiO <sub>2</sub> < 50%  Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > 34%  Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> < 0.5%  TiO <sub>2</sub> < 0.1%  CaO < 3%  K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O < 3%
<b>Sanitarios</b>	> 53µm 0.1 % a 0.05%  > 10µm 18 % a 25 %  < 2µm 38 % a 40 %	Caolinita 80% a 85%  Illita 10% a 15%  Feldespatos 0% a 1%  Cuarzo 0% a 1%	SiO <sub>2</sub> 46% a 48%  Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 37% a 38%  Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.7% a 0.8%  TiO <sub>2</sub> 0.06% a 0.07%  MgO 0.15% a 0.24%  CaO 0.08% a 0.10%  K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O 1.5% a 2%

**Fuente:** (Galán & Aparicio, 2006).

### 1.5 La industria cerámica en el Ecuador

En el Ecuador, dentro de la zona austral, “Se ha desarrollado la industria cerámica para la elaboración de vajillas artísticas por la buena calidad de las materias primas, abasteciendo el mercado subregional” (Barroso & Ibáñez, 2014, pág. 335). Esta industria se desarrolla especialmente en los territorios del austro, exactamente en la provincia del Azuay. Lo que hace que esta zona sea privilegiada debido a sus

yacimientos, ya que se concentran altas calidades de minerales como los caolines, arcillas y feldespatos (Grupo industrial Graiman, 2016).

Entre algunas de las empresas más importantes de esta industria cerámica está Graiman Cía. Ltda., Italpisos S.A., Ecuacerámica y Cerámicas Rialto S.A. Dentro de los productos que manufacturan estas industrias cerámicas se encuentran: vajillas de porcelana, adornos decorativos, porcelana sanitaria, accesorios para baño, tejas, baldosas, bloques para pisos, ladrillos, etc.; estos productos son elaborados principalmente por minerales como arcillas, feldespatos, caolines, calizas y otros materiales comunes; siendo Azuay la principal provincia para la fabricación y elaboración de estos productos cerámicos.

Uno de estos productos es el porcelanato producido por la empresa Graiman, es un producto de alta calidad por sus excelentes propiedades físicas y químicas. El porcelanato y varios productos de cerámica siguen estrictamente altas normas técnicas y controles de calidad internacionales, con un sistema de producción de última tecnología (Grupo industrial Graiman, 2016).

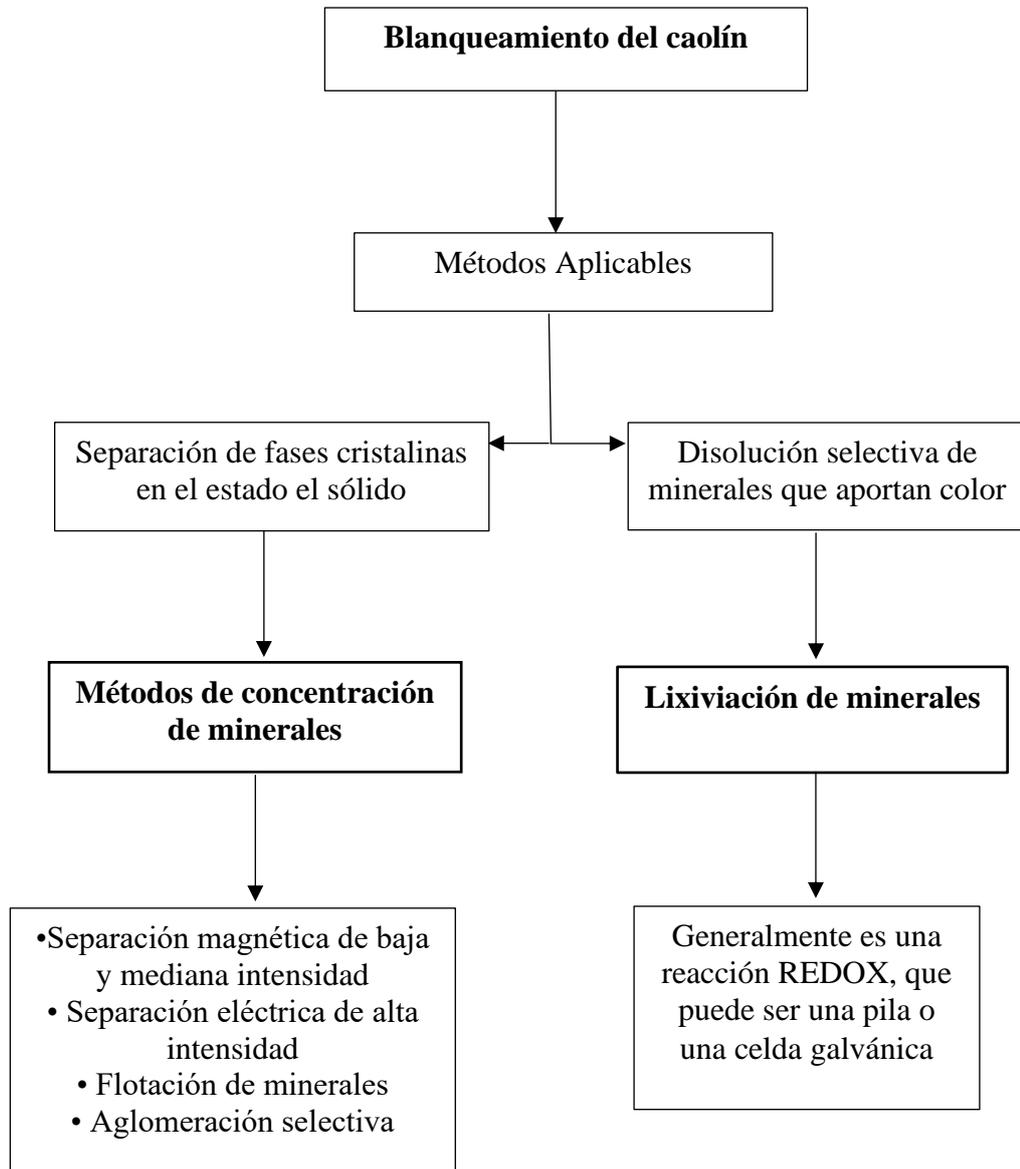
### **1.6 Principales contaminantes del caolín**

Unas de las propiedades importantes del caolín es su color blanco; por lo cual en muchas aplicaciones industriales exigen una alta calidad de su brillo y blancura. Entre estas aplicaciones y su uso; el papel requiere que sea mayor al 86% de su blancura y brillo, dependiendo del tipo y calidad del papel; en la industria cerámica, el caolín exige una blancura en crudo del 78% al 83% en productos de alta resistencia; en productos de loza para baño se requiere su blancura entre el 75% y el 80%, en usos como en la industria de pintura se requieren especificaciones del 83% de blancura y brillo; y en productos de cementos se requiere sólo la quema del caolín para así obtener un producto blanco (Muñoz, 2010).

Para el uso de la caolinita en la industria, se pueden aplicar varios métodos de separación especialmente de los contaminantes por la metalurgia extractiva. Estos métodos pueden clasificarse en físicos y químicos o una combinación de ambos. Los métodos físicos utilizan técnicas de separación de fases cristalinas en estado sólido, como: flotación espumante y ultra flotación; también se utiliza la separación magnética

de alta intensidad (González & Ruiz, 2006). Para la utilización de métodos químicos está la lixiviación, empleando agentes lixiviantes y produciendo la separación de metales como el hierro para lograr una blancura efectiva del caolín.

**Tabla 1.4** Métodos aplicables para el blanqueamiento del caolín



**Fuente:** (Muñoz, 2010).

### 1.6.1 Coloración en los caolines producidos por las impurezas contenidas

La blancura del caolín es buscada por las industrias, por lo general los objetos fabricados tienen que tener una norma en blancura y brillo, pero debido a ciertas impurezas que, aunque estén en proporciones muy pequeñas, especialmente de hierro,

afectan en la calidad de sus productos. “Particularmente el hierro imparte un color amarillento al caolín, afectando sus propiedades para sus diversas aplicaciones” (Saikia et al., 2003, pág. 93). Estas modificaciones de los colores principalmente el tono gris, ocurre en los caolines por la presencia de: pirita o carbonato ferroso. Algunos materiales cerámicos fabricados de caolines, bauxitas, lateritas, etc., presentan estos colores amarillentos o rojizos; resultado de la presencia de limonita y hematita.

Los colores generados por los compuestos de hierro pueden clasificarse en tres tipos: amarillos, rojos y azules. El estado del color del caolín varía por compuestos férricos como óxidos férricos ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) libres o combinados con agua pueden pasar de amarillo pálido a amarillo fuerte, anaranjado, hasta llegar a un color rojo, dependiendo de la cantidad, tamaño y distribución de las partículas en la masa; y en compuestos ferrosos como el óxido ferroso ( $\text{FeO}$ ) provocando un tinte azulado o verdoso.

Generalmente, “la calidad del caolín está medida en términos del contenido de hierro y regularmente el caolín está acompañado de algunos minerales de hierro como son: hematita, magnetita, goethita, maghemita y pirita” (González & Ruiz, 2006, pág. 220). “Estos óxidos e hidróxidos disminuyen el índice de blancura del caolín, dando como resultado arcillas de coloración café-amarillento, dependiendo del contenido de hierro” (Cameselle et al., 1995, pág. 291).

**Tabla 1.5** Minerales que proporcionan coloración al caolín

<b>Mineral</b>	<b>Estructura</b>
Anatasa	$\text{TiO}_2$
Goethita	$\alpha - \text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$
Hematita	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
Ilmenita	$\text{Fe}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3$
Magnetita titanífera	$\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$
Biotita	$\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$

**Fuente:** (Muñoz, 2010).

### 1.6.2 Presencia de compuestos de hierro en el caolín

En la contribución al estudio de los caolines, (Franconetti, 1947) reportó distintos compuestos que presentan la presencia del hierro:

- 1) Óxido ferroso  $\text{FeO}$
- 2) Óxido férrico  $\text{Fe}_2\text{O}_3$
- 3) Óxido magnético  $\text{Fe}_3\text{O}_4$
- 4) Sulfuro ferroso  $\text{SFe}$
- 5) Sulfuro férrico  $\text{S}_2\text{Fe}$
- 6) Carbonatos e hidróxidos
- 7) Ferro-silicatos y Ferro-aluminosilicatos
- 8) Sales solubles especialmente  $\text{SO}_4\text{Fe}$

Los principales efectos son:

- a) Alteración del color
- b) Puede reducir la refractariedad
- c) Los compuestos solubles pueden formar espuma

## 1.7 Métodos de lixiviación

La lixiviación se le puede definir como un proceso hidrometalúrgico, en la realización de métodos físico-químicos en fase líquida sobre un mineral al que se le incorporan soluciones que actúan como disolventes de los metales, para que intervengan como oxidantes o reductores en la disolución del metal mediante un cambio en los potenciales REDOX.

Existen diferentes métodos de lixiviación que dependen de las condiciones y características de los minerales que se quieren tratar, con el objetivo de alcanzar los requerimientos de maximizar los beneficios económicos con los más bajos costos posibles de inversión y operación. La lixiviación se somete a procesos químicos que para acelerar y optimizar el rendimiento cinético considera el uso de reactivos, agitación, temperatura y presión cuando el caso lo requiera. Además, se estudian los tiempos en que se logra obtener la mayor recuperación, para establecer el método más rentable para cada mineral o situación en particular (Portal Minero, 2006).

Entre algunos de los métodos más conocidos de lixiviación están:

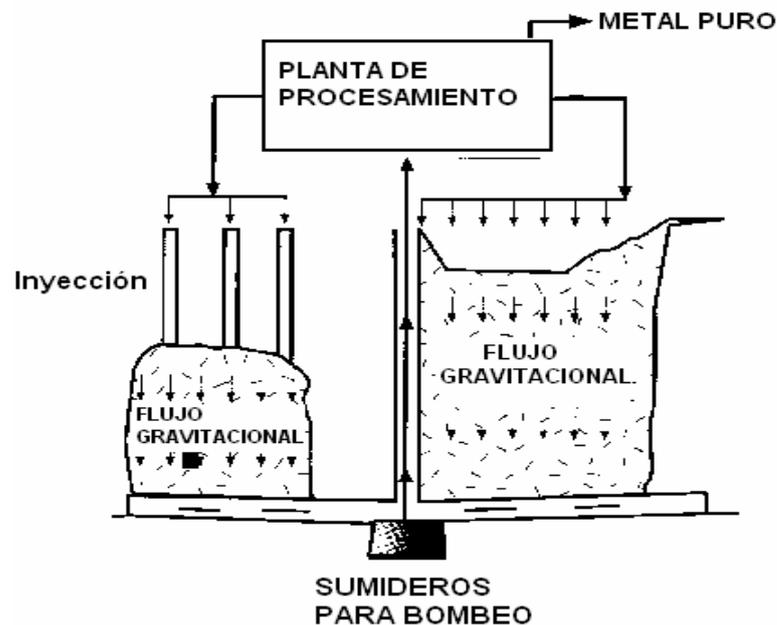
### 1.7.1 Lixiviación In-Situ

La lixiviación “in situ”, es un método poco común en la recuperación de minerales y elementos metálicos en yacimientos minerales. La aplicación de esta técnica consiste en depositar diferentes soluciones lixiviantes en agua, mediante compuestos químicos acuosos sobre los minerales en su lugar de origen, a través de dos modalidades: según su ubicación respecto del nivel freático; este método es utilizado en menas de muy baja ley, profundidad de emplazamiento, disseminación y con alto grado de permeabilidad natural o creada artificialmente mediante técnicas de perforación en donde se depositan los lixiviantes, dejando que actúen los mismos largos periodos de tiempo (Ruiz, 2013). Las lixivitaciones in situ más aplicadas son:

- a) **Lixiviación in situ gravitacional:** Se aplica a yacimientos ubicados sobre el nivel freático de las aguas subterráneas; el factor principal es la gravedad, esto permite que las soluciones lleguen a percolar en forma natural con el mineral, además el mineral tiene que tener una alta permeabilidad o una fragmentación, producto de

faenas mineras, permitiendo la disolución por concentración de lixiviantes que fluyen por la gravedad.

- b) **Lixiviación in situ forzada:** Se lo realiza en yacimientos inaccesibles ubicados debajo del nivel freático, por su complicado acceso y extracción de la solución rica en mineral, por lo cual; se utiliza las condiciones naturales de temperatura, la permeabilidad interna de la roca y las altas presiones que se genera por la gran profundidad (Ahumada, 2019).



**Figura 1.4** Diagrama esquemático de la lixiviación in situ

**Fuente:** (Ruiz, 2013).

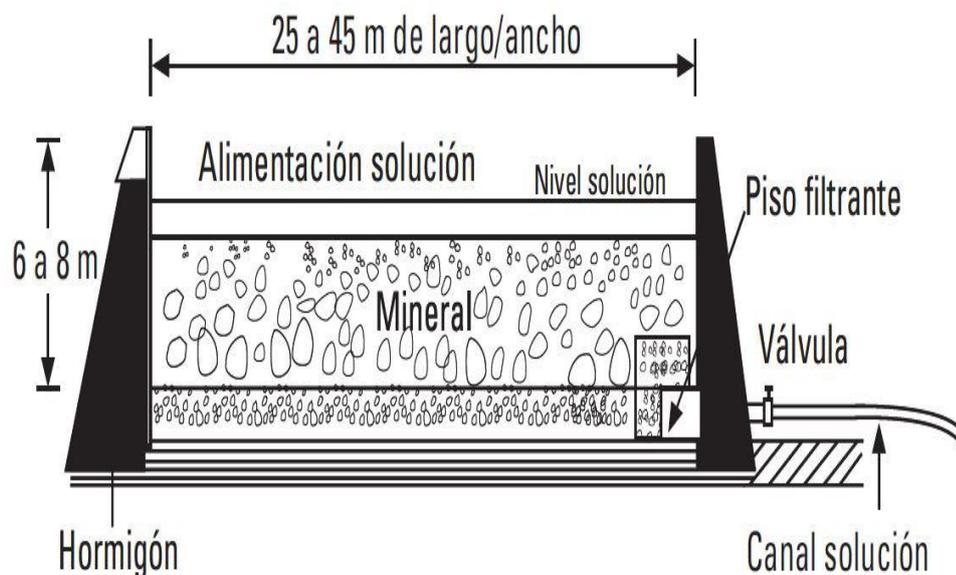
### 1.7.2 Lixiviación en botaderos

La lixiviación en botaderos o Dump Leaching, es un método que se aplica en el tratamiento de minerales de baja ley, que se encuentran en escombreras o zonas donde los depósitos del mineral estéril alcanzan grandes alturas. En este método es necesario irrigar soluciones lixiviantes sobre los botaderos mediante goteros o aspersores, tomando en cuenta las condiciones de evaporación que presenta el lugar y de la cantidad de agua que se disponga. Además, se instala un sistema de gravedad para la recolección de las soluciones que luego son depositadas en piscinas, para finalmente ser trasladadas a la planta de recuperación (Portal Minero, 2006).

### 1.7.3 Lixiviación en bateas inundadas

La lixiviación en bateas inundadas, conocida también como sistema de “lixiviación por percolación”, consiste en una batea de hormigón reforzado internamente por una película de resina epóxica o asfalto antiácido; en la parte interior cuenta con un fondo falso de madera y tela filtrante, que se llena con mineral hasta una altura de entre 0.5 a 0.75 pulgadas y se inunda con soluciones lixiviantes. Desde la zona del interior de las telas filtrantes, las soluciones son recirculadas y conducidas a la siguiente batea. Por lo tanto, las constantes recirculaciones permiten que las soluciones provoquen un aumento de la ley, para después ser llevadas a recuperación electrolítica directa.

Esta técnica consiste en depositar el mineral con una solución acuosa que percola e inunda la batea o estanque. Tomando en cuenta que las bateas responden a la lixiviación de minerales que poseen cinéticas de disolución bastante rápidas. Los minerales a tratar por este método deben presentar contenidos metálicos, para lixiviar el mineral en un tiempo aproximado de 6 a 12 días, el mineral percolado es depositado en los bordes de la batea que se encuentran a continuación, formando un circuito de 10 a 12 bateas, facilitando la operación de carguío mediante un puente móvil, como correas transportadoras que finalmente trasladan la solución lixiviada (Ahumada, 2019).



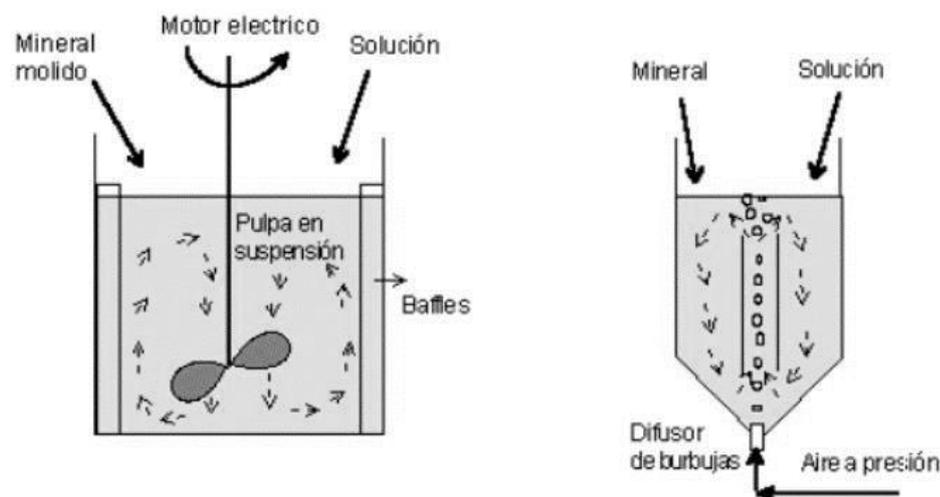
**Figura 1.5** Esquema de una batea de lixiviación de minerales

**Fuente:** (Domic, 2001).

### 1.7.4 Lixiviación por agitación

La lixiviación por agitación se utiliza para minerales con alta ley, su funcionamiento conlleva una molienda húmeda, asegurando altas recuperaciones en tiempos cortos. El mineral finamente molido es depositado en los estanques de lixiviación que poseen agitadores, los que permiten disminuir el espesor de la capa límite de difusión, maximizando al mismo tiempo el área de la interfase gas-líquido.

La finalidad de la lixiviación por agitación permite mantener la pulpa en suspensión hasta que se logre la disolución completa. Teniendo en cuenta que esta lixiviación tiene un alto costo de inversión y operación; sin embargo, en comparación con otros métodos de lixiviación resulta eficiente, debido a su alta recuperación en tiempos cortos de procesamiento (Ahumada, 2019).



**Figura 1.6** Agitación mecánica y agitación neumática

**Fuente:** (Domic, 2001).

### 1.7.5 Lixiviación en pilas

La lixiviación en pilas se aplica al tratamiento de mineral con una ley alta, para ello, el mineral debe ser molido y aglomerado, hasta obtener una granulometría controlada que permita un buen coeficiente de permeabilidad antes de ser incorporando al proceso de lixiviación en pilas. Una vez preparado el mineral, se coloca en pilas de sección trapezoidal a una gran altura y se procede a regar la solución lixivante mediante aspersores donde se vierte constantemente una solución ácida compuesta principalmente de agua en la superficie de las pilas; luego es filtrada. Esta solución

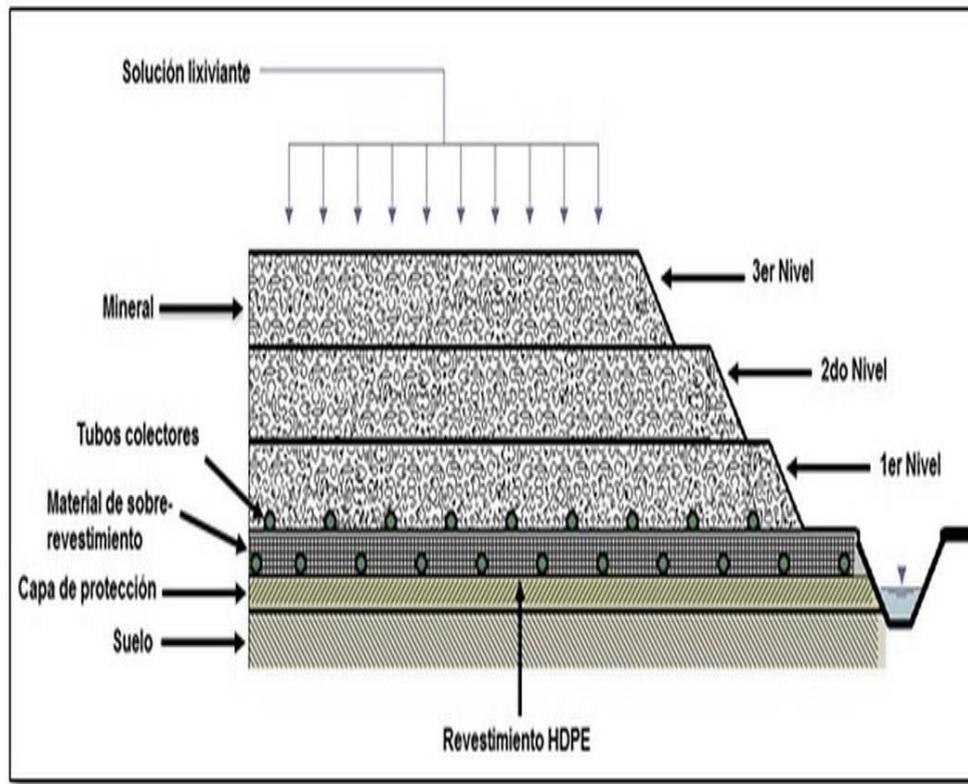
disuelve el mineral de interés durante varios días, el cual se concentra en una solución, que después es trasladada y depositada en canaletas impermeabilizadas. Los líquidos sobrantes del proceso vuelven a ser recirculados hacia las pilas. También es necesario añadir agua nueva, para reponer las cantidades de líquidos perdidos por la evaporación del circuito (Barros-Daza & Bustamante-Baena, 2015).

### **1.7.5.1 Funcionamiento de la pila de lixiviación**

Las pilas de lixiviación pueden variar en su altura, puede estar entre 3 a 10 metros, y se instalan por encima una capa impermeable de grosor que varía entre 0.1 a 1.5 mm, generalmente protegido con una geomembrana de plástico como polietileno o de cloruro de polivinilo; también se instala un sistema de tuberías perforadas y canaletas abiertas; por lo cual, a medida que se aumenta la altura de la pila, será mayor las exigencias de la geomembrana (Ahumada, 2019).

(Ruiz, 2013) reportó que la secuencia combinada de operación del proceso de lixiviación en pilas, se lo debe realizar sobre un mineral fino, aglomerado con agua y curado con ácido; estas variables de operación del proceso de lixiviación en pilas incluyen:

- Granulometría del mineral
- Dosificación de agua y ácido en el curado
- Grado de aglomeración de los finos durante el curado y consiguiente aumento de la porosidad del lecho
- Altura del lecho de mineral
- Concentración de agentes de lixiviación en las soluciones
- Ritmo de regado
- Duración de los ciclos de lixiviación
- Número de ciclos



**Figura 1.7** Esquema de una pila de lixiviación estática

**Fuente:** (Broggi, 2015).

### 1.7.6 Lixiviación en columna

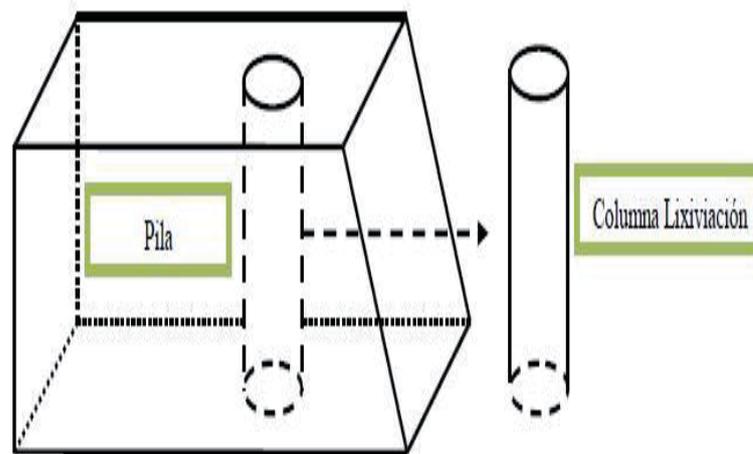
La lixiviación en columna se realiza en tubos de cloruro de polivinilo (PVC), policarbonato, polimetilmetacrilato (PMMA) transparentes, de diferentes medidas y diámetros según la granulometría del material, y con diferentes longitudes dependiendo del tiempo requerido para el proceso. En su parte inferior, en muchos casos se coloca un lecho filtrante como arena o material inocuo, y también en la parte superior para la distribución de la solución.

Para tener una lixiviación por columna efectiva la dimensión básica en el diámetro tiene que existir una relación de 6:1 con respecto al tamaño máximo de alimentación, esto permite reducir el efecto de deslizamiento de la solución lixivante por las paredes del tubo y predominando el efecto de percolación del mineral.

La metodología de esta lixiviación por columnas consiste en colocar la muestra de material o mineral a lixiviar en el interior del tubo con la compactación o aglomeración apropiada, y después realizar el goteo de la solución lixivante; el caudal de solución

que circula suele expresarse en litros por segundo por  $m^2$  (sección transversal). Y finalmente en la parte inferior se recoge la solución concentrada en probetas, cilindros, vasijas o recipientes, establecida en distintos períodos de tiempo.

Estos métodos de lixiviación por columnas son ensayos que se emplean a cualquier sistema de minería por disolución, por lo general se utiliza como ensayos a escala de laboratorio, en representación de una pila de lixiviación; lo que permite analizar el comportamiento del mineral como la compactación y permeabilidad en la columna del material (Instituto Tecnológico GeoMinero de España, 1991).



**Figura 1.8** Representación de la relación pila-columna de lixiviación

**Fuente:** (Olivares, 2013).

En las investigaciones del Instituto Tecnológico GeoMinero de España en 1991 se realizaron ensayos de lixiviación en columnas y se determinaron las principales variables a tener en cuenta:

- a) Determinación del tamaño del alimento
- b) Reactivos lixiviantes (ácidos), concentración, recirculación de solución estéril
- c) Cinética de lixiviación, mediante la velocidad de disolución o tiempo de lixiviación
- d) Recuperación a diferentes periodos de tiempo
- e) Calidad de solución del concentrado, es decir impurezas
- f) Agotamiento o períodos de restauración
- g) Recuperación del metal valioso o mineral de interés

## 1.8 Lixiviación con ácido oxálico

### 1.8.1 Ácido oxálico

El ácido oxálico ( $C_2H_2O_4$ ) es un ácido dicarboxílico con dos átomos de carbono; es definido como un ácido débil; debido a su baja capacidad de disociarse en solución acuosa, lo que representa una disolución parcial, estableciendo un equilibrio entre el ácido y sus iones. Dentro de los ácidos débiles están los ácidos orgánicos, con alta efectividad en la disolución de hierro (Veglio & Toro, 1993). Entre estos ácidos orgánicos débiles se encuentra el ácido oxálico, con una alta efectividad para la lixiviación y reducción del hierro en el proceso de blanqueo de caolines (Panias et al., 1996).

Se han realizado estudios donde se ha observado que el ácido oxálico puede disolver la mayoría de los óxidos de hierro, también presenta un menor riesgo de contaminación de las materias tratadas después de la calcinación. Según estudios realizados por (Ambikadevi & Lalithambika, 2000) y (Veglio & Toro, 1993) el ácido oxálico es el ácido orgánico con mayor capacidad de lixiviación, reducción y formador de complejos de hierro, logrando así mejores tasas de extracción e índices de blancura en los caolines.

Entre las propiedades del ácido oxálico ( $C_2H_2O_4$ ) se presenta como un sólido incoloro (cristales higroscópicos o polvo blanco) con un sabor amargo, su densidad es  $1.9 \frac{g}{cm^3}$ , también tiene un alto poder reductor, en comparación con otros ácidos orgánicos. El ácido oxálico es el más simple de los ácidos dicarboxílicos alifáticos, se trata de un ácido orgánico saturado, de cadena normal y muy fuerte (comparado con el ácido acético); sus niveles de reacción son muy altos con oxidantes fuertes, forma oxalatos al reaccionar con bases, es muy ácido y venenoso, es soluble en agua y en alcohol y se cristaliza fácilmente en el agua.

### 1.8.2 Hematita

Es el mineral y mena más abundante de hierro, compuesta por óxido de hierro; constituida por una composición química pura de Fe (70%) y O (30%), puede contener Ti y Mg, por lo que está relacionada con la ilmenita. De textura dura, con densidad

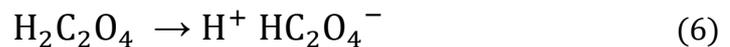
entre  $4.9 \frac{g}{cm^3}$  a  $5.3 \frac{g}{cm^3}$ , de lustre metálico a opaco, sin hendiduras, con dureza entre 5.5 a 6.5 en la escala de Mohs, cuyo color puede estar entre gris claro, oscuro o negro; cuando es ferroso su color es rojo. Se caracteriza por pertenecer a los tres grupos de roca: ígneas, sedimentarias y metamórficas; por lo cual; se encuentra distribuida en rocas de todas las épocas, comúnmente en las extrusivas, ya que requiere de un ambiente oxidante. Frecuentemente se encuentra en rocas sedimentarias producto de la diagénesis, que se cristaliza a altas temperaturas y presiones que prevalecen en la profundidad en el interior de la tierra, puede formar placas cristalinas brillantes; también se encuentra en rocas metamórficas de bajo grado de meteorización y como producto de sublimación en las exhalaciones volcánicas (Molina, 2018).

### 1.8.3 Lixiviación de hematita con ácido oxálico

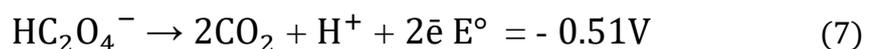
En la lixiviación de hematita con agentes lixiviantes orgánicos como el ácido cítrico, acético y láctico, no han dado resultados efectivos en el tratamiento de hematita, debido a que los iones disociados no experimentan reacciones REDOX. En cambio, los ácidos ascórbico y oxálico; si resultan presentar reacciones de intercambio iónico con componentes del medio y reaccionar la disolución de especies que requieran cambios en la valencia del metal para su incorporación como catión en medio acuoso. El ácido más efectivo es el oxálico, porque ha mostrado el mejor resultado en la disolución de hematita debido a sus características reductoras (Molina, 2018).

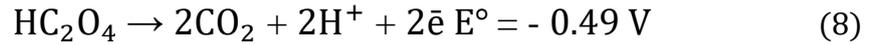
(Lee et al., 2006) adjuntan el mecanismo de disolución de hematita en medio oxalato en las siguientes reacciones:

- a) **Reacción de disociación de oxalato:** depende principalmente del pH; si es moderado, la especie iónica predominante es del tipo aniónica:

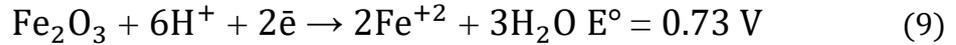


- b) **Oxidación de oxalato y ácido oxálico en medio ácido:** el ácido oxálico y el oxalato disociado puede oxidarse irreversiblemente en medio acuoso produciendo anhídrido carbónico, con un pH moderado en las reacciones de oxidación, como se muestran en las siguientes reacciones:



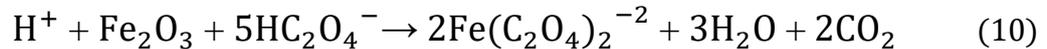


c) **Reducción de hematita en medio ácido:** la hematita en medio ácido, presenta la siguiente reacción de reducción:



d) **Formación de oxalatos de hierro:** los iones disociados de ácido oxálico, por las interacciones electrostáticas se aproximan a los sitios activos de la hematita formando oxalatos metálicos con los iones ferrosos expulsados de la red.

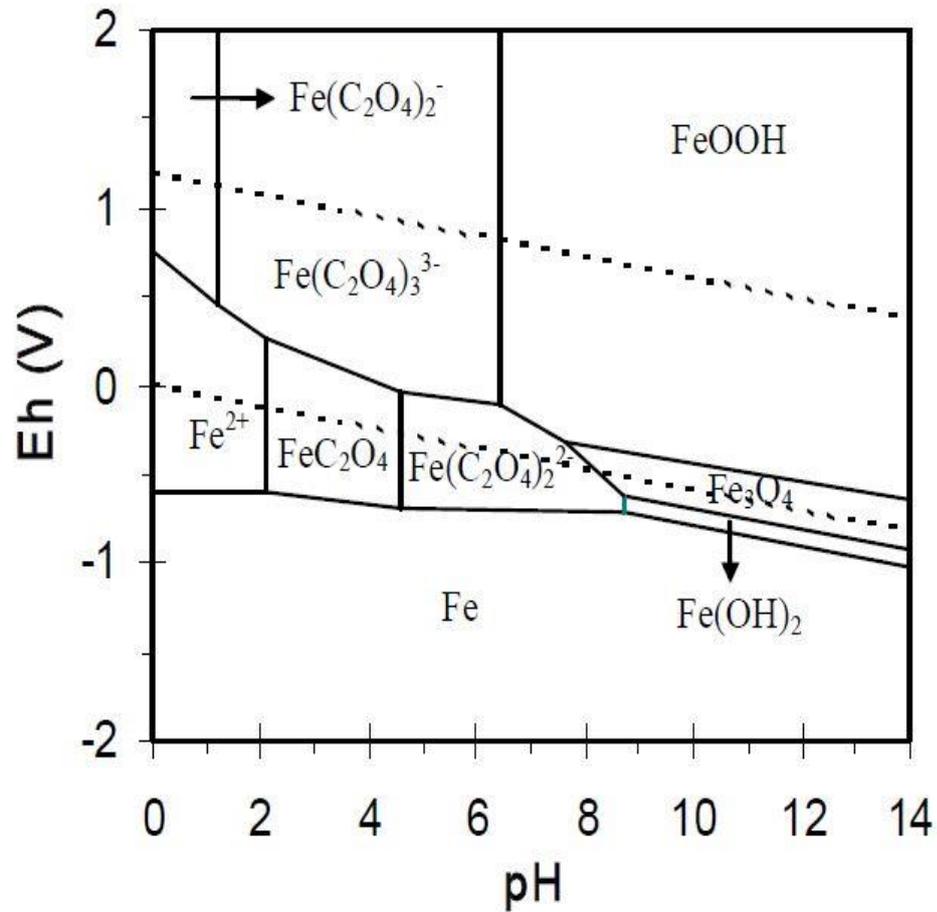
Definitivamente se concluye la ecuación global de disolución de hematita con ácido oxálico:



La lixiviación de óxidos de hierro con valencia superior, es necesaria por la presencia de agentes reductores que permitan la liberación del hierro como ion ferroso a la solución. En todos estos estudios de lixiviación de especies minerales con ácidos orgánicos como es el oxálico; el óxido férrico es el más estudiado debido a que contiene muchas impurezas (Molina, 2018).

#### 1.8.4 Lixiviación ácida para la disolución de hierro

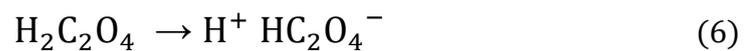
De acuerdo a las investigaciones de (Pérez et al., 2010), mediante el diagrama de Pourbaix para el sistema Fe-oxalato, el hierro es soluble en ácido oxálico en el rango de pH de 0 a 9, formando tres complejos: dioxalato férrico,  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ , dioxalato ferroso,  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$  y trioxalato férrico,  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ .



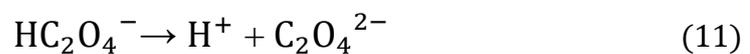
**Figura 1.9** Diagrama de Pourbaix para el sistema hierro-oxalato

**Fuente:** (Pérez et al., 2010).

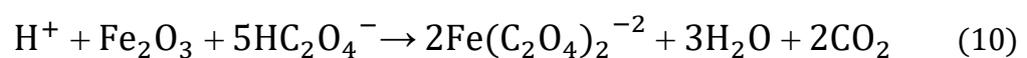
En solución, el ácido oxálico ( $\text{HC}_2\text{O}_4$ ) se disocia liberando el ion bioxalato ( $\text{HC}_2\text{O}_4^-$ ):



Por su parte, el bioxalato formado se disocia liberando el ion oxalato ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ):



De estas especies, (Lee et al., (2007) confirmaron que se considera que el bioxalato es el responsable de la disolución del hierro:



En consecuencia, por las condiciones en el medio lixivante deben ser las que favorezcan la prevalencia del ion  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$ .

### 1.8.5 Efecto del pH sobre la disolución de hierro

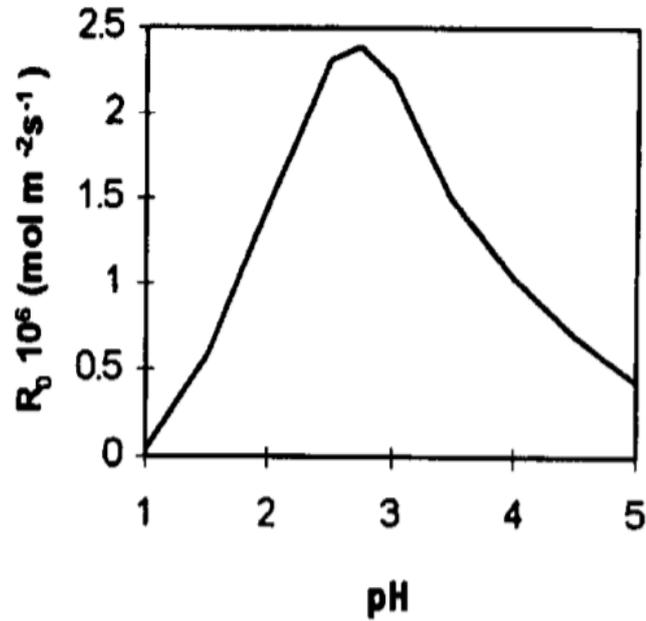
En los resultados concluidos por los autores (Lee et al., 2007) relacionado a los iones en la solución de ácido oxálico con el pH. Concluyen que a un pH entre 1 y 2 la disociación del  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  es baja, mientras que a un pH entre 2.5 y 3 el ion predominante es el bioxalato ( $\text{HC}_2\text{O}_4^-$ ). Por su parte a un pH superior a 3.5 predomina el ion oxalato ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ). Indicando que a un pH cercano a 3 se tiene la mayor preponderancia del ion bioxalato, por lo cual, es el responsable de la disolución de hierro.

El producto resultante es  $\text{FeC}_2\text{O}_4$ , que es la especie sólida en el diagrama de Pourbaix (Figura 1.9). Según como vaya reaccionando el pH cerca de la superficie de las partículas aumenta, debido al consumo de los iones hidrógeno, llegando a alcanzar en esta zona valores de pH superiores a 4. Aquí los valores de pH en el oxalato existen principalmente como  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , debido a la acumulación de  $\text{Fe}^{2+}$  cerca de la interfase de reacción. (Lee et al., 2006) observaron un comportamiento parecido durante la lixiviación de hematita pura, concluyendo que la cinética está controlada por la difusión a través de una capa de productos.

Validando estos resultados, los autores (Ambikadevi & Lalithambika, 2000) reportaron que el ácido oxálico resulta ser el mejor ácido para la disolución de hierro, ya que, al aumentar la concentración de ácido, aumenta la concentración de oxalato y de iones de hidrógeno. Esto quiere decir que con el aumento en la cantidad de oxalato se propicia la formación de bioxalato, que principalmente está especie es la responsable de la extracción de hierro y el aumento en los iones hidrógeno, por lo tanto, tiene una influencia directa en el pH.

Finalmente, los reportes de los autores (Panias et al., 1996) evidenciaron; que la disolución reductora, es el principal mecanismo de disolución de los óxidos de hierro consta de dos etapas; el período de inducción (primera etapa), cuando se usa ácido oxálico como reactivo disolvente y tiene lugar la generación de iones ferrosos en la solución; y el período de disolución autocatalítica (segunda etapa), cuando se ha formado una cantidad suficiente de iones de oxalato ferroso.

El pH de la solución acuosa inicial; dan resultados satisfactorios en el rango 2-3, siendo el valor óptimo 2.6.



**Figura 1.10** Efecto del pH en la velocidad de disolución de hierro con ácido oxálico

**Fuente:** (Pantias et al., 1996).

### 1.9 Aglomeración

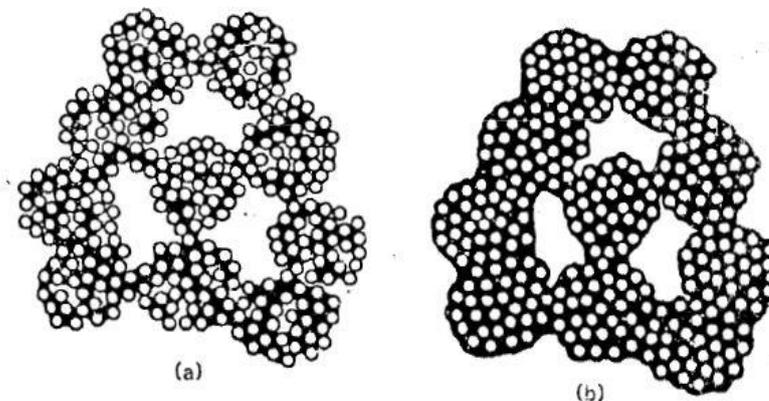
El proceso de aglomeración tiene como finalidad acondicionar el material mineralizado para la lixiviación; de tal manera, de tener un buen coeficiente de permeabilidad de la solución. Sin embargo, la permeabilidad también influye en la variación de las propiedades físicas de un mineral como la porosidad, que está dada por la relación que existe entre cada una de las partículas contenidas en cada material. Las granulometrías inferiores a 5-10 micrones, se clasifican en finos, y granulometrías inferiores a 100-150 micrones se clasifican en gruesos.

Cuando se tiene un alto porcentaje de materiales finos, entre el 10% al 20% se genera problemas de permeabilidad del lecho, evitando la disolución y extracción de los metales de interés, ya que el material fino aísla provocando una filtración reducida, lo que no permite la percolación, ni un contacto de la solución con el mineral. Finalmente, el proceso de aglomeración, tiene como objetivo principal adherir el material fino a otro de mayor tamaño; facilitando la percolación y permitiendo un flujo uniforme de la solución enriquecida (Ahumada, 2019).

### 1.9.1 Fenomenología de la aglomeración

La aglomeración se desarrolla mediante una metodología aplicada compuesta principalmente por partículas y en mínima proporción por líquido, lo que disminuye la energía libre superficial mediante la reducción del área interfacial agua-aire, por fuerzas de adhesión. (Escalona, 2007) describe los mecanismos principales que se desarrollan:

- Fuerzas de adhesión del tipo Van der Waals que aparecen por dipolos permanentes o instantáneos originados en las moléculas.
- Fuerzas atractivas electrostáticas que surgen como consecuencia de potenciales de contacto o de interfase y fuerzas de atracción magnética, originados por las características ferromagnéticas de las sustancias.
- Exceso de carga en las partículas; por lo tanto, para el caso específico de materiales no conductores, produce fuerzas de tipo coulombico.
- Uniones líquidas entre partículas denominadas pendular y funicular. Surgen debido a fenómenos de “mojabilidad” o tensión superficial. Debido a que los sólidos, al tener una energía libre por unidad de área (tensión superficial) causa enlaces desbalanceados de su superficie (proceso de mojado), forman uniones líquidas donde cubre parcialmente o totalmente a las partículas envolviéndolas.
- Presión capilar en espacios porosos llenos de líquidos. La fuerza y la propiedad de formación de la aglomeración son dependientes en la tensión interfacial; sin embargo, la formación de enlaces líquidos sea por drenaje o inhibición es de decisiva importancia.



**Figura 1.11** Esquema: (a) antes de la lixiviación y (b) durante la lixiviación

**Fuente:** (Domic, 2001).

## **1.9.2 Tipos de aglomeración**

### **1.9.2.1 Aglomeración por humedad**

Es el tipo de aglomeración simple, consiste de humedecer el mineral con agua, hasta alcanzar un porcentaje de humedad que origine una tensión superficial, para lograr una colisión entre las distintas partículas, los finos se adherirán a los gruesos. Esta aglomeración solo se realiza cuando el contenido de finos es relativamente bajo.

### **1.9.2.2 Aglomeración por adherentes**

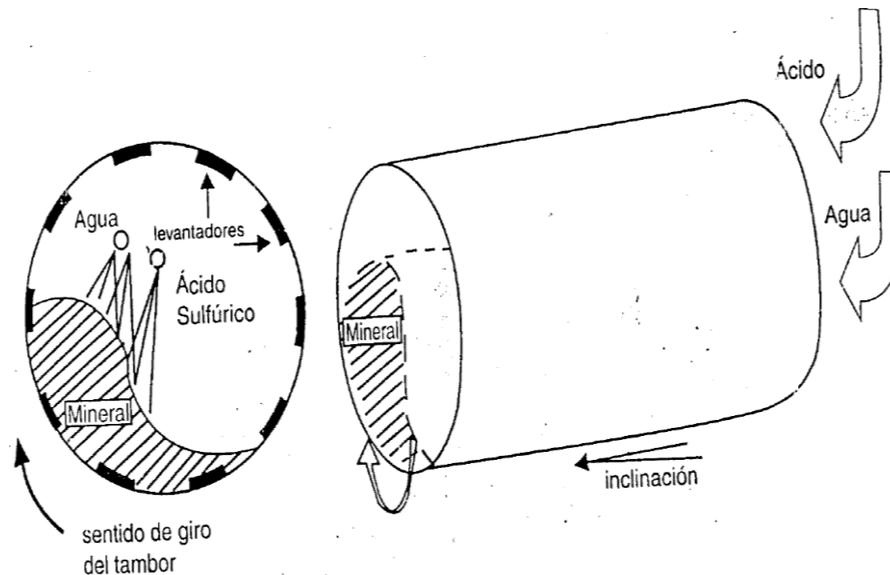
Existen algunos materiales que permiten aumentar la adhesión de partículas finas a una más gruesa, desarrollando la unión al ser manipulado y en la ejecución del proceso de lixiviación. Estos adherentes como el agua mezclada con el ácido sulfúrico concentrado permiten elevar la resistencia logrando la unión de las partículas finas con gruesas del material mientras se mantiene una buena permeabilidad del lecho de mineral. La aglomeración efectuada en medio ácido, es típico de la lixiviación de ciertos minerales; y se puede emplear como aglomerante la adhesión de ácido sulfúrico concentrado. Si se emplea una aglomeración en medio alcalino; los aglomerantes para la adhesión de las partículas suelen utilizar el cemento y cal (Escalona, 2007).

## **1.9.3 Equipos aglomeradores**

Estos equipos son utilizados para realizar una mezcla homogénea que efectivamente logra la aglomeración del material más fino al material grueso. El método es realizar una agitación de las partículas ya irrigadas por la solución de aglomeración logrando un procedimiento más óptimo. Esto permite la aparición de fuerzas cohesivas de tensión superficial, proporcionando estados de cohesión, por uniones líquidas denominadas pendular y funicular, las que permiten mantener a las partículas compactadas (Escalona, 2007).

El equipo más utilizado es el tambor aglomerador, que permite alcanzar con mejores resultados la mezcla y la aglomeración de los minerales. Este aglomerador está constituido de un cilindro metálico con un recubrimiento en su interior de neopreno o de goma antiácida; compuesto de elevadores que permiten alcanzar un mayor rodado a la carga del mineral, e incluyendo en el centro tuberías perforadas que logran

conducir agua para humedecer al mineral y finalmente se deposita en el interior del tambor, el ácido sulfúrico concentrado (Escalona, 2007).



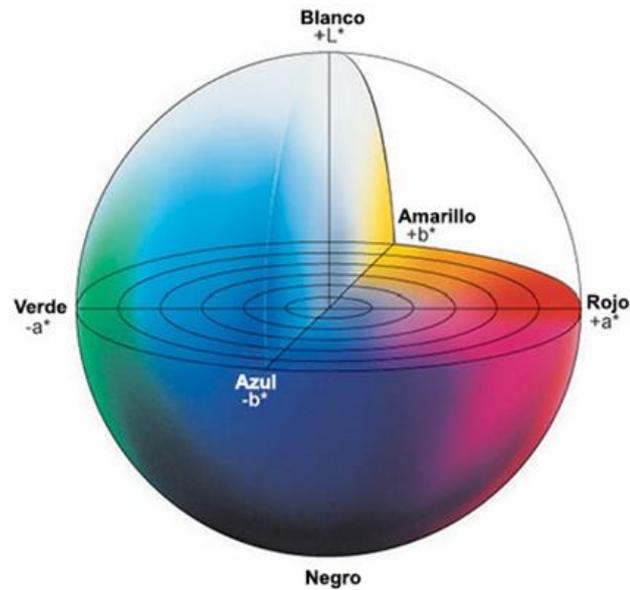
**Figura 1.12** Representación esquemática de la operación en un tambor

**Fuente:** (Domic, 2001).

### 1.10 Colorimetría

La colorimetría es la formación de compuestos coloridos en solución, producida por la reacción química de un elemento con un reactivo químico determinado. Generalmente la mayoría de los reactivos coloridos reaccionan con diferentes elementos, por lo cual, se debe separar la interferencia de otros elementos.

Usualmente el complejo colorido es extraído de la solución acuosa y transferido hacia un solvente orgánico concentrándose y separándolo de numerosas interferencias. En síntesis, si la intensidad del color es proporcional a la concentración del compuesto, se alcanza una evaluación cuantitativa del elemento; esto es que la intensidad del color se mide a través de la absorción de luz de un intervalo estrecho de longitudes de onda (Coronado, 2012).



**Figura 1.13** Coordenadas CIE  $L^*a^*b^*$  en un sistema tridimensional

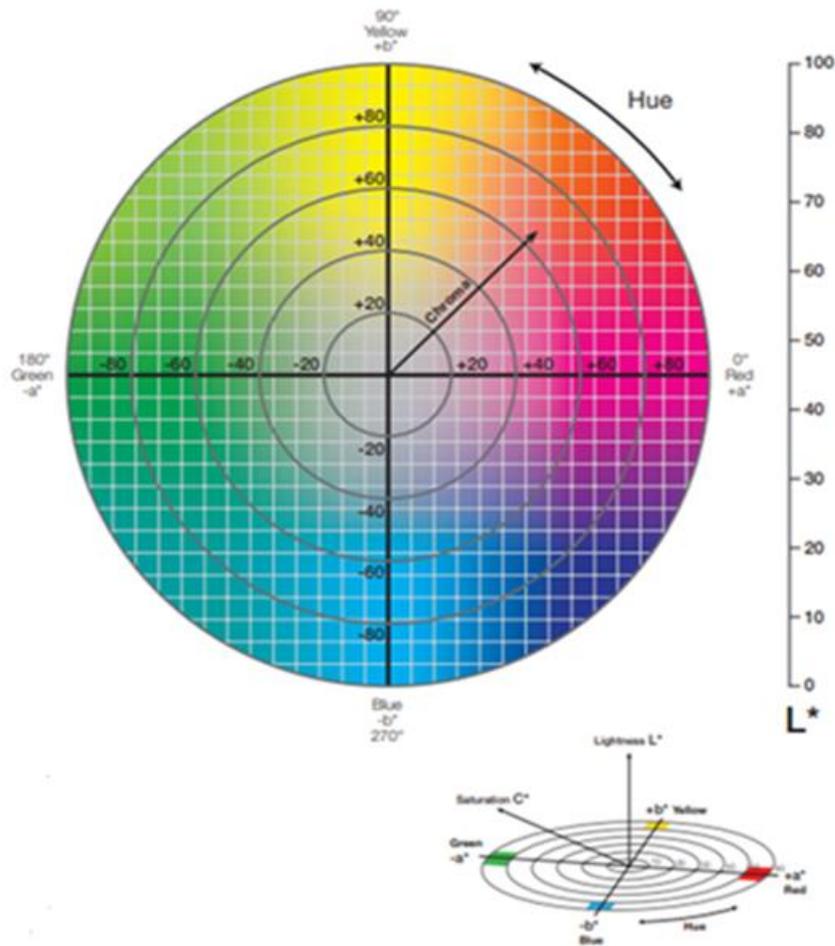
**Fuente:** (Küppers, 1992).

### 1.10.1 Modelo CIE- $L^*a^*b^*$ (1976)

El modelo de color CIE  $L^*a^*b^*$  se desarrolló en 1976; es el modelo de color más completo. Se utiliza para describir todos los colores que puede ver el ojo humano. También determina las diferencias de color que se perciben como iguales en este espacio de color tridimensional, por lo cual, se expresa mediante el valor delta E ( $\Delta E$ ).

Podemos identificar cada color de forma precisa mediante sus valores “a” y “b” y su brillo (“L”). El eje  $L^*$ =luminosidad y se determina (0 negro a 100 blanco). Los otros dos ejes de coordenadas  $a^*$ = coordenadas rojo/verde (+a indica rojo, -a indica verde) y  $b^*$  = coordenadas amarillo/azul (+b indica amarillo, -b indica azul), equitativamente con valores que van del -120 al +120. En algunos casos los valores pueden resultar  $a^*=b^*=0$  son acromáticos; por eso el eje  $L^*$  representa la escala acromática de grises que va de blanco a negro (Coronado, 2012).

Los instrumentos de medición de color, incluyendo espectrofotómetros y colorímetros, pueden cuantificar estos atributos de color fácilmente. Estos determinan el color de un objeto dentro del espacio de color y muestran los valores para cada coordenada  $L^*$ ,  $a^*$ , y  $b^*$ . Una misma combinación de a, b y L sirve para describir siempre el mismo color de forma exacta. Por esto el modelo CIE  $L^*a^*b^*$  sirve como referencia en el proceso de conversión de colores en los sistemas ICC (Coronado, 2012).



**Figura 1.14** Diagrama del espacio del color CIE- $L^*a^*b^*$  (1976)

**Fuente:** (Küppers, 1992).

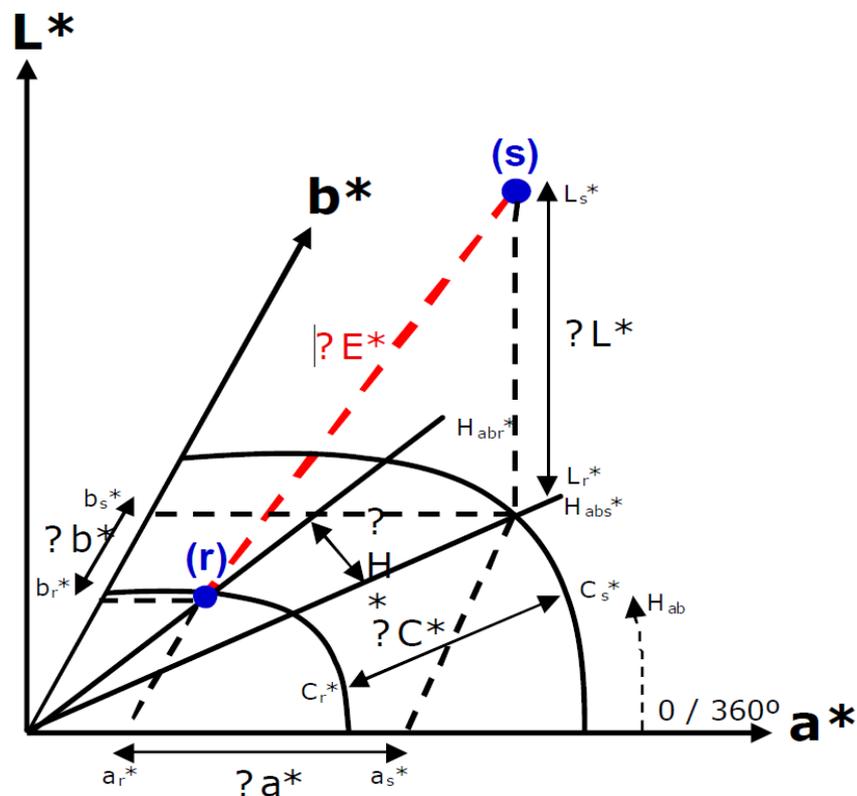
### 1.10.2 Diferencias de color CIE $L^*a^*b^*$

El parámetro delta E permite cuantificar numéricamente, la diferencia de percepción de color para el ojo humano. De acuerdo al espacio de color CIE  $L^*a^*b^*$  permite calcular su diferencia, a partir de los parámetros  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$ . El delta E determina medir los cambios de matiz y densidad; como resultado se obtiene la descripción matemática de la distancia entre dos colores. En la representación gráfica tridimensional en este espacio, se muestra dos puntos simbolizados por dos estímulos de color,  $r$  y  $s$ , son coincidentes; sin embargo, la diferencia cromática entre ambos estímulos es igual a cero. La razón que se incrementa la distancia entre estos dos puntos ( $L^*_r, a^*_r, b^*_r$  y  $L^*_s, a^*_s, b^*_s$ ), aumentará la percepción de diferencia cromática entre los estímulos que ambos puntos representan.

Como resultado la diferencia cromática entre dos estímulos es la distancia euclidiana entre los dos puntos en un espacio tridimensional. Esta distancia se denomina delta E; y su esquema gráfico de la distancia cromática euclidiana se representa entre dos puntos r y s; mientras su valor de delta E representa la hipotenusa de un triángulo representando,  $\Delta L^*$  uno de sus catetos y  $\Delta C^*$  el resto (Casassa & Sari, 2006). Como resultado al teorema de Pitágoras, esta distancia se puede calcular:

$$\Delta E_{r,s} = [(\Delta L^*_{r,s})^2 + (\Delta a^*_{r,s})^2 + (\Delta b^*_{r,s})^2]^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

$$\Delta L^*_{r,s} = (L^*_r - L^*_s); \Delta a^*_{r,s} = (a^*_r - a^*_s) \text{ y } \Delta b^*_{r,s} = (b^*_r - b^*_s) \quad (13)$$



**Figura 1.15** Cálculo gráfico de delta E entre dos estímulos r y s

**Fuente:** (Casassa & Sari, 2006).

El término delta E significa sensación, por lo que  $\Delta E$  representa la diferencia de sensación; como significado a este modelo como las diferencias reales medidas en CIE L\*a\*b\* y delta E, necesarias para descubrir una diferencia colorimétrica. Los valores de delta E = 1 es la mínima diferencia de color que el ojo humano puede ver; dado que los valores de delta E más pequeños que 1, son imperceptibles (Coronado, 2012).

## **CAPÍTULO 2**

### **DESARROLLO DEL EXPERIMENTO**

#### **2.1 Caracterización del material**

El caolín con el que se desarrolló el experimento proviene del grupo industrial GRAIMAN; empresa dedicada a la fabricación de revestimientos cerámicos y porcelanatos. Estos productos son elaborados con minerales como: arcillas, feldspatos y caolines; materiales que se extraen de varias provincias, entre ellas, Zamora Chinchipe, Loja, Cañar y Azuay (Grupo industrial Graiman, 2016).

Estos caolines están relacionados a depósitos residuales, producto de la meteorización de rocas volcánicas de composición ácida; están constituidos por tobas, depósitos piroclásticos y lavas de composición riolítica y traquítica; se explotan en las áreas mineras localizadas en la región Austral, en las cuencas Miocénicas intermontañas, sedimentarias lacustres de Cuenca-Biblián-SanFernando y Loja-Malacatos- Catamayo (Cornejo, 2016).

La característica principal de estos minerales es su coloración blanquecina. También, en los sitios en donde los procesos de meteorización han sido más intensos, donde se localizan depósitos de caolín y arcillas de excelente calidad (Cornejo, 2016).

##### **2.1.1 Preparación del caolín**

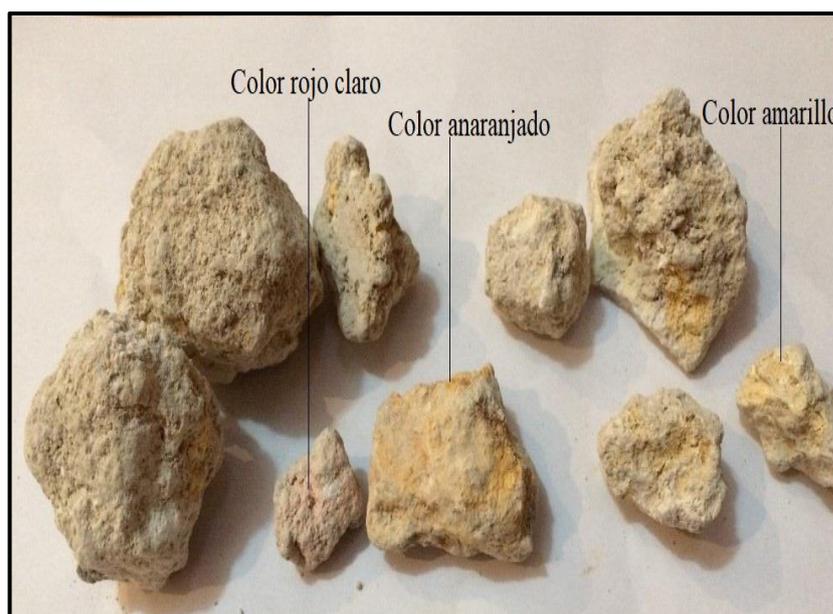
El caolín que se recibió del grupo industrial Graiman al encontrarse aglomerado naturalmente y húmedo; por los diferentes factores ambientales, al que se encontraba expuesto, se lo dejó secar por algunas horas.



**Figura 2.1** Caolín proveniente del grupo industrial GRAIMAN

**Fuente:** Elaboración propia.

Después del secado, se procedió a separar el material con manchas amarillentas, debido a ciertas impurezas producto del hierro, aunque estén en proporciones muy pequeñas, afecta su color. El estado del color del caolín varía por compuestos como óxidos férricos ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) libres o combinados con agua pueden estar de amarillo pálido a pasar en amarillo fuerte, anaranjado, hasta el rojo, dependiendo de la cantidad, tamaño y distribución de las partículas (Franconetti, 1947).



**Figura 2.2** Coloración del caolín proveniente del grupo industrial GRAIMAN

**Fuente:** Elaboración propia.

El caolín que va ser lixiviado, fue llevado a un proceso de molienda, por lo que fue necesario utilizar el molino de bolas; obteniendo partículas con un grano fino pasante la malla # 50 (0.297 milímetros).



**Figura 2.3** Molienda del caolín

**Fuente:** Elaboración propia.

Para una aglomeración efectiva se separó y se tamizó partículas gruesas pasante la malla 3/8" (9.51 milímetro) con la finalidad de aumentar la adhesión de partículas finas con las más gruesas, desarrollando la unión del mineral en la ejecución del proceso de lixiviación.



**Figura 2.4** Tamizado y selección del caolín

**Fuente:** Elaboración propia.

## 2.2 Caracterización física del mineral

Las pruebas de caracterización física tienen como objetivo, conocer valores de parámetros físicos que se usarán para las pruebas posteriores de lixiviación como: tasa de riego aplicable, dosificación de líquidos a aplicar en la etapa aglomerado-curado y geometría de apilamiento.

La caracterización física que se realizó en este mineral está comprendida por las siguientes pruebas:

- 1) Humedad natural
- 2) Densidad aparente
- 3) Densidad real
- 4) Porosidad
- 5) Porcentaje de arcillas con tamaño muy fino
- 6) Permeabilidad

### 1) Humedad natural

Este factor permite calcular la dosis adecuada de agua en los ensayos de aglomerado-curado. Para ello se realizaron los siguientes pasos y se aplicó la siguiente fórmula de cálculo:

- Se pesó el caolín inicial húmedo y el recipiente.
- Después se dejó secar por 48 horas, de manera natural, sin la necesidad de meter las muestras en el horno.
- Se registró el peso del mineral seco.
- Finalmente se calculó la humedad natural, con la siguiente fórmula:

$$\text{Humedad natural (\%)} = \frac{\text{masa mineral humedad} - \text{masa mineral seco}}{\text{masa mineral seco}} * 100 \quad (14)$$

$$\text{Humedad natural (\%)} = \frac{500g - 466g}{466g} * 100$$

**Humedad natural (%) = 7.3 % contenido de humedad del caolín**



**Figura 2.5** Masa del caolín húmedo y masa del caolín seco

**Fuente:** Elaboración propia.

## 2) Densidad aparente

La densidad aparente permitirá obtener la masa de mineral a cargar en las columnas de lixiviación, para ello se desarrollaron los siguientes pasos y las siguientes fórmulas:

- Se utilizó una balanza de precisión y una probeta 250 ml para su cálculo.
- El caolín molido anteriormente con el tamaño menor a # 50 malla (0.297 milímetros), se utilizó una muestra con un peso de 50 gramos.
- Para su cálculo se registró las dimensiones de la probeta, altura y diámetro.
- Se depositó el caolín hasta una determinada medida de la probeta.
- Después, se midió la altura libre y se procedió a calcular la altura de la probeta cargada del mineral.
- Se determinó su densidad aparente con la siguiente fórmula:

$$\rho_{ap} = \frac{m_{ap}}{V_{ap}} \quad (15)$$

Donde:

El volumen aparente es de acuerdo a las medidas de la probeta y se calcula la densidad aparente con la siguiente fórmula:

$$\rho_{ap} = \frac{\text{masa mineral}}{(L_{Total} - L_{Sobrante}) * \pi * \frac{D^2}{4}} \quad (16)$$

$$\rho_{ap} = \frac{50 \text{ g}}{(21 - 17) \text{ cm} * \pi * \frac{(3.8 \text{ cm})^2}{4}} = 1.102 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$



**Figura 2.6** Cálculo de la densidad aparente del caolín

**Fuente:** Elaboración propia.

### 3) Densidad real

La densidad real permitirá obtener la porosidad del caolín y se calculó con la relación existente entre el peso de los sólidos de la muestra y el volumen real.

- Se realizó el mismo procedimiento de la densidad aparente, pero se introdujo agua hasta llegar al nivel lleno del caolín en la probeta.
- Se obtuvo el peso del caolín más la probeta dando como resultado 131 gramos, resultando 81 gramos de la probeta vacía y 50 gramos del caolín y se registró la medida del caolín que alcanzó en la probeta 50 ml.
- Se introdujo agua y se pesó la probeta con el caolín agregado dando como resultado 152 gramos.
- Realizando los siguientes pasos se obtuvieron los valores de la muestra  $m_{sólido} = 50$  gramos, el peso del agua  $m_w = 21$  gramos y el peso de la muestra más el agua mezclada  $m_{sólido} + m_w = 71$  gramos.

- Se calculó el volumen del agua que se depositó en la probeta mediante la densidad de agua  $1 \frac{g}{cm^3}$  y el peso del agua  $m_w = 21$  gramos, como resultado el volumen del agua fue de  $V_w = 21 \text{ cm}^3$ .
- Se calculó la densidad real con la siguiente fórmula:

$$\text{Densidad Sólido} = \frac{m_{\text{sólido}}}{V_{\text{sólido}}} = \frac{m_S}{V_T - V_w} = \frac{50 \text{ g}}{45 \text{ cm}^3 - 21 \text{ cm}^3} = 2.08 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$



**Figura 2.7** Cálculo de la densidad real del caolín

**Fuente:** Elaboración propia.

#### 4) Porosidad

La porosidad ayuda a determinar si hay estancamiento de la solución lixiviante y calcula el porcentaje de espacio libre, para que percole la solución lixiviante; si el resultado es cero o cercano a cero, no se podrá desarrollar una lixiviación a la muestra. Se calcula con la siguiente fórmula:

$$n = \frac{V_v}{V_T} * 100 \quad (17)$$

donde  $n$  = porosidad y el Volumen Total =  $V_T$

$$\text{Volumen de Vacíos} = V_v = V_T - V_{\text{sólido}} = 45 \text{ cm}^3 - 24 \text{ cm}^3 = 21 \text{ cm}^3$$

$$n = \frac{21 \text{ cm}^3}{45 \text{ cm}^3} * 100 = 47 \%$$

### 5) Porcentaje de arcillas con tamaño muy fino

El porcentaje de arcillas con tamaño de partículas muy finas no permite una percolación adecuada en el proceso de lixiviación.

- Para esta prueba se extrajo el material fino natural contenido en el caolín, y se obtuvo el porcentaje de arcilla con tamaño fino.
- Se utilizó un tamiz con malla que pasó #200 (0.074 mm), debido a que ese tamaño se obtiene el porcentaje de arcilla con tamaño fino.
- Para obtenerlo se pesó el caolín molido de 50 gramos seco y se colocó sobre la malla #200 y se agitó hasta que pasó todo el material fino.
- Luego se pesó ambas fracciones y se obtuvo el porcentaje de material fino que paso en el tamiz #200 (0.074 mm).
- Se procedió a calcular el porcentaje de arcillas con tamaño muy fino mediante la siguiente fórmula:

$$\% \text{ fino} = \frac{\text{masa bajo \#200}}{\text{masa total}} * 100 \quad (18)$$

$$\% \text{ fino} = \frac{10 \text{ g}}{50 \text{ g}} * 100 = 20\% \text{ de contenido con arcillas con tamaño muy fino}$$



**Figura 2.8** Cálculo de tamaño de partículas finas del caolín

**Fuente:** Elaboración propia.

## 6) Permeabilidad o conductividad hidráulica (K)

La permeabilidad determina la facilidad que tiene un acuífero en dejar pasar el agua a su material. Se calculó la conductividad hidráulica del caolín para caracterizar el material y determinar si tiene permeabilidad o no.

Para determinar la permeabilidad se toma en cuenta las características del material del medio como: la porosidad, tamaño, forma, arreglo de las partículas, compactación y del fluido. Tomando en cuenta estas características se realizó los siguientes parámetros:

- Se utilizó una botella y se colocó el mineral caolín y agua hasta llenarlo.
- Se midió el largo de la columna de una botella hasta donde se llenó el material.  
 $l = 12 \text{ cm}$
- También se midió el largo de la columna de agua ( $h =$  potencial hidráulico) (16 cm) desde donde circuló el agua en la botella.
- Midiendo el nivel de la columna de agua, y conociendo que el caudal es directamente proporcional al gradiente hidráulico y la sección de la botella en el que se mide el flujo.
- Se calculó el gradiente hidráulico.  $i = \frac{h}{l}$  [adimensional]  $\frac{16 \text{ cm}}{12 \text{ cm}} = 1.333$
- Se realizó la prueba calculando la velocidad de Darcy, utilizando la botella, calculando las secciones, por donde circuló el agua situada a un nivel de altura superior. En el otro extremo se regula el caudal de salida, y se calculó el tiempo en caer la primera capa de muestras.
- Al realizar esta prueba de velocidad, se comprobó que el material no drena durante un periodo prolongado, el tiempo que duró en caer fue de 12 a 18 horas, por lo cual se concluye que el material es poco permeable.
- Se calculó la velocidad con la siguiente fórmula:

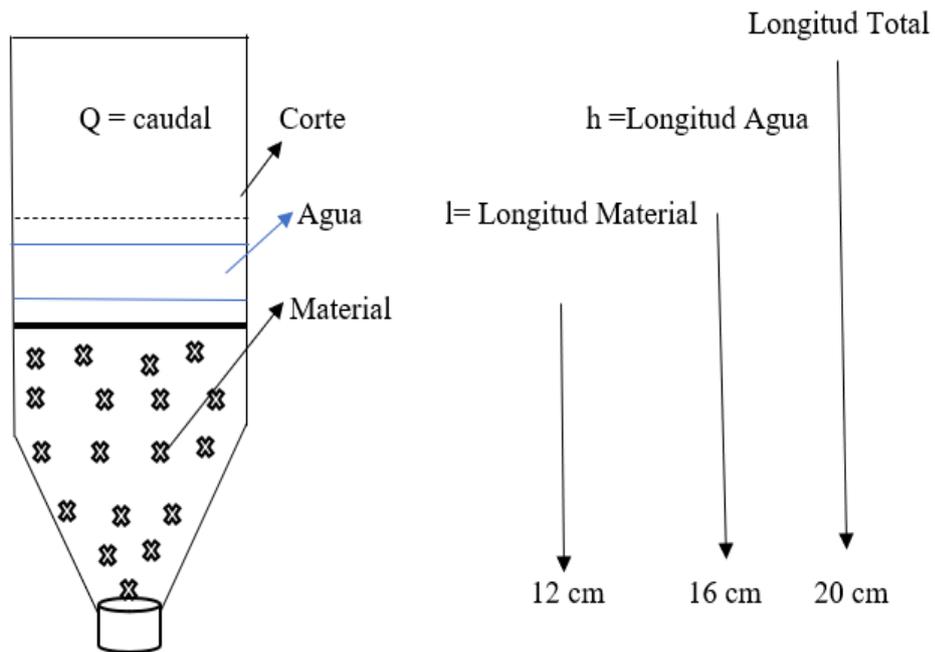
$$v = \frac{0.12 \text{ m}}{64800 \text{ s}} = 1.85^{-6} \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

- Se calculó el coeficiente de permeabilidad con la siguiente fórmula:

$$K = \frac{v}{I} \quad (19)$$

$$K = \frac{1.85 \cdot 10^{-6} \frac{m}{s}}{1.333} = 1.38 \cdot 10^{-6} \frac{m}{s} = 0.12 \frac{m}{día}$$

Dando como resultado un material poco drenado y poco permeable caracterizando una composición de caolín.



**Figura 2.9** Realización de la permeabilidad del caolín

**Fuente:** Elaboración propia.

**Tabla 2.1** Resumen de la caracterización física del caolín

<b>Caracterización física</b>	<b>Resultado</b>
Humedad natural	7.3 %
Densidad aparente	$1.102 \frac{g}{cm^3}$
Densidad real	$2.08 \frac{g}{cm^3}$
Porosidad	47 %
Porcentaje de arcillas con tamaño muy fino	20%
Permeabilidad	$0.12 \frac{m}{día}$

**Fuente:** Elaboración propia.

## 2.3 Procedimiento experimental

### 2.3.1 Aglomerado y curado

La aglomeración se realiza como pretratamiento del mineral, antes de efectuar el método de lixiviación. La aglomeración rinde mejor la circulación de la solución lixivante a través de las columnas, también impide la segregación de partículas finas entre zonas vacías dejadas por las partículas de mayor tamaño, y así evitando espacios vacíos, obteniendo una percolación uniforme de la solución al mineral caolín través de la columna (Barros-Daza & Bustamante-Baena, 2015). La mayoría de problemas en las columnas de lixiviación del mineral caolín están asociados a la presencia de zonas impermeables dentro de la columna o también llamadas zonas muertas, principalmente por el contenido de arcilla, como efecto principal de la permeabilidad (Dhawan et al., 2013). La aglomeración y curado ayuda a mitigar la segregación del material mediante la conformación de partículas de igual tamaño, que permiten aumentar la adhesión de partículas finas a unas más gruesas, desarrollando la ejecución del proceso de lixiviación.

Para una aglomeración efectiva del material se añaden adherentes como agua con ácido sulfúrico concentrado que permite elevar la resistencia, consiguiendo la unión de las

partículas finas con las partículas gruesas del mineral permitiendo la permeabilidad del mineral (Escalona, 2007). Debido a la presencia de partículas finas de arcillas, es necesario realizar una aglomeración de las partículas a través de fuerzas de adhesión producidas por la adición de un líquido mediante movimientos rotatorios que mejorará la permeabilidad de la columna y permitirá el recorrido de la solución lixivante (Barros-Daza & Bustamante-Baena, 2015).

Los tamaños de los glómeros dependen de la columna, ya que la dimensión en el diámetro del tubo tiene que tener una relación de 6:1 con respecto al tamaño máximo de alimentación, esto permite reducir el efecto de deslizamiento de la solución lixivante por las paredes del tubo y que predomine el efecto de percolación del mineral. Tomando en cuenta estos parámetros se realizó el siguiente procedimiento para aglomerar el mineral caolín previo a lixiviar:

- Se separó en dos tamaños de partículas el caolín, en partículas finas menor a #50 (0.297mm) que fueron previamente molidas, y en partículas gruesas menores a 3/8" (9.51mm) que se machuco o golpeo hasta obtener un porte adecuado del mineral.
- Se utilizó ácido sulfúrico (600 ml) como adherentes en solución de 20 %, lo que resultó una aglomeración efectiva que permitió aumentar la adhesión de partículas finas a una más gruesa.
- Para el proceso de la aglomeración se tomó en cuenta la humedad natural que se realizó anteriormente en el caolín, ya que permitió calcular la dosificación adecuada de la solución del ácido sulfúrico sobre el mineral.
- El porcentaje total de la aglomeración está compuesto del mineral fino 60 % y del mineral grueso 40 %; y su dosificación de solución de ácido sulfúrico fue 10 % sobre la masa del caolín.
- La aglomeración del caolín se realizó mediante movimientos rotatorios, hasta obtener una homogenización de distribución de tamaños de partículas.
- El tamaño de los glómeros se realizó desde 1 cm hasta 1.5 cm relacionando estos factores con la dimensión del diámetro del tubo de 7.6 cm, con el objetivo de reducir el efecto de deslizamiento de la solución lixivante por las paredes del tubo en la realización del goteo y permitiendo que predomine el efecto de percolación del mineral.

- Finalmente se realizó el tiempo de reposo de los glómeros, se dejó que se sequen hasta 48 horas y se comprobó el resultado del material aglomerado de manera visual y táctil.

La masa de los glómeros que se depositó en cada columna fue de 500 gramos.



**Figura 2.10** Realización de la aglomeración del caolín

**Fuente:** Elaboración propia.



**Figura 2.11** Aglomeración del caolín

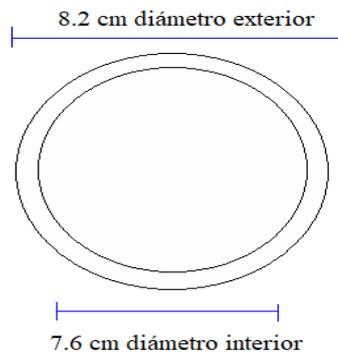
**Fuente:** Elaboración propia.

### 2.3.2 Diseño de las columnas de lixiviación

Para este proyecto de tesis se realizaron tres columnas de lixiviación, con el objetivo de evaluar la remoción de hierro del caolín mediante diferentes soluciones de ácido oxálico y realizando distintas tasas de riego para cada columna.

Cada columna de lixiviación para la realización de este experimento está estructurada de la siguiente manera:

- a) Un tubo de policarbonato transparente de 30 cm de largo, 0.6 cm de espesor y 7.6 cm de diámetro. En la cual se usó para la lixiviación del caolín, y para el riego de la solución del ácido oxálico. La dimensión de este tubo está relacionada con el diámetro del material aglomerado 6:1, permitiendo la reducción del efecto de deslizamiento de la solución lixivante por las paredes del tubo y que predomine el efecto de percolación del mineral; también a la relación del tubo  $L/D = 4$ , para evitar el efecto de capilaridad producido por las paredes del tubo en donde baja la solución del ácido.



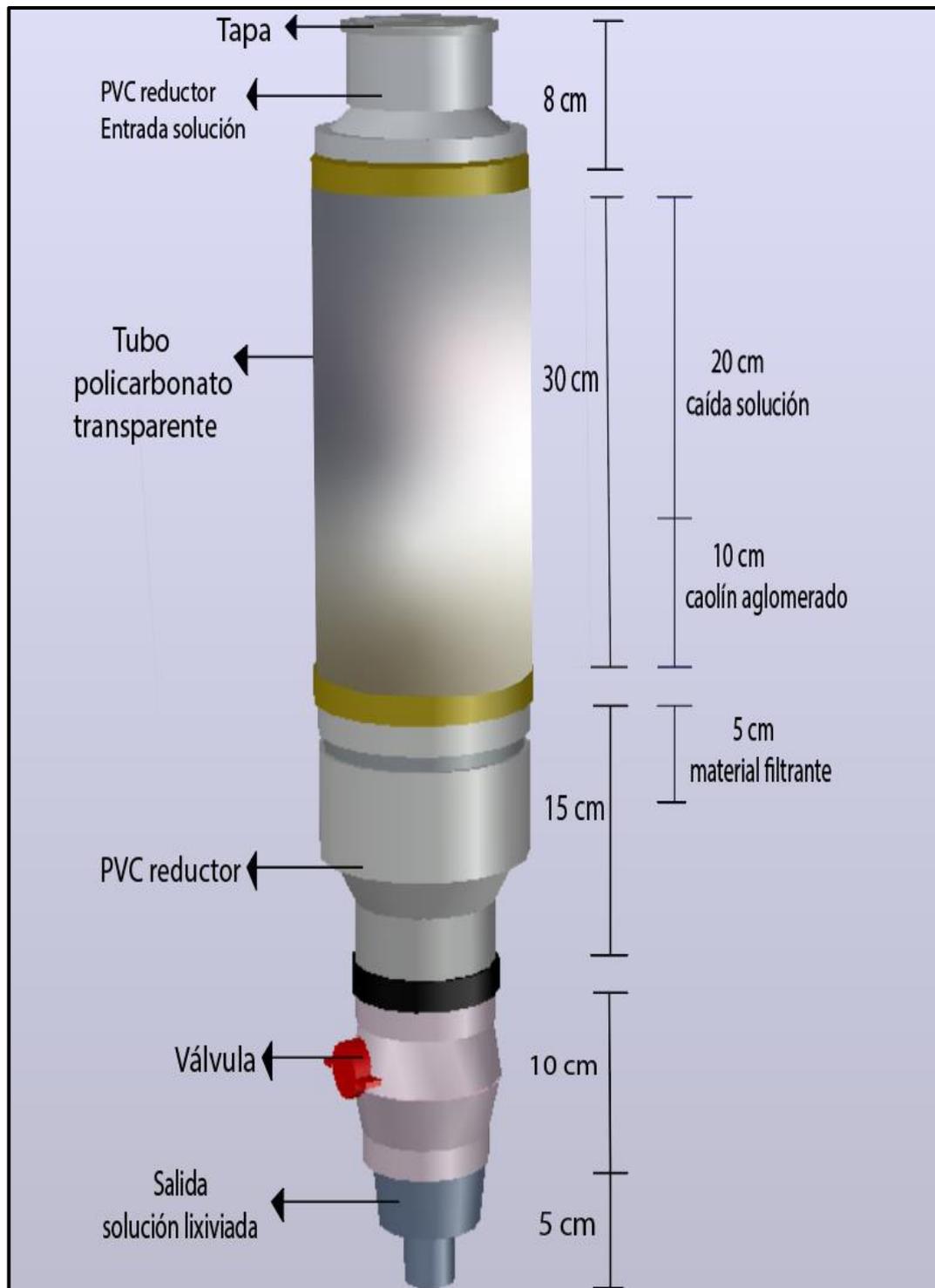
**Figura 2.12** Diámetro interno y externo del tubo de policarbonato transparente

**Fuente:** Elaboración propia.

- b) PVC reductor, permite la entrada de la solución y controla el goteo.
- c) Tapa PVC, permitiendo la saturación del material.
- d) Válvula, permite controlar el flujo de salida de la solución lixiviada.

Además, dentro de la columna de lixiviación se colocó una malla #120, con el propósito de soportar el mineral y permitir solo el ingreso de la solución concentrada. También se colocó dentro del tubo material filtrante grava, para la distribución de la solución lixiviada.

En el siguiente gráfico se puede apreciar cada estructura y las dimensiones de la columna.



**Figura 2.13** Diseño de la columna de lixiviación

**Fuente:** Elaboración propia.



**Figura 2.14** Las tres columnas de lixiviación implementadas

**Fuente:** Elaboración propia.

### **2.3.3 Lixiviación en columnas**

#### **a) Ácido oxálico**

El objetivo de esta experimentación es la lixiviación con ácido oxálico, debido a que tiene una alta efectividad para la lixiviación y reducción del hierro en el proceso de blanqueo de caolines (Panias et al., 1996). Mediante ensayos realizados por (Ambikadevi & Lalithambika, 2000) y (Veglio & Toro, 1993) el ácido oxálico es el ácido orgánico más débil con mayor capacidad de lixiviación, reducción y formador de complejos de hierro, alcanzando la extracción de hierro e índices de blancura en los minerales de caolín.



**Figura 2.15** Ácido oxálico utilizado para la solución lixivante

**Fuente:** Elaboración propia.

### b) Preparación de la solución lixivante

Para la realización de la lixiviación en las columnas, luego de haber aglomerado el material y secarlo; se procedió a medir las dimensiones de las columnas y realizar las pruebas de soporte y filtración de agua. Para ello, se depositó el material con un peso de 500 g en cada columna, se humedece cada glómero con la solución del ácido oxálico. Para la realización de las soluciones del ácido oxálico, se procedió hacer tres soluciones diferentes para cada columna de 1 molaridad, 0.5 molaridad y 0.25 molaridad en la solución lixivante, para la remoción de hierro del caolín.

En la preparación de la solución lixivante, es importante una disolución selectiva de minerales de hierro adheridos a la superficie del mineral caolín, de tal manera que el acondicionamiento del pH en la reacción, es importante en un ambiente ácido  $\text{pH} < 3$ , alcanzado que el hierro una vez disuelto, forme un complejo estable en fase líquida y logre ser extraído de fase mineral usando un proceso convencional de metalurgia extractiva en minería (Gómez & Bustamante-Rúa, 2012).

En la ecuación (10) se mostró la reacción propuesta por los autores (Lee et al., 2006), el mecanismo de la disolución de hematita en medio oxalato:



### c) Tasa de riego

Está fue otra variable que se utilizó en está lixiviación. El parámetro de tasa de riego es fundamental, ya que establece el tiempo de lixiviación y el comportamiento del mineral; como la compactación y la permeabilidad del caolín en la columna. En un mineral con alto contenido de partículas finas, regularmente se aplica una tasa de riego entre  $6 \text{ l/hm}^2$  y  $10 \text{ l/hm}^2$  debido a la permeabilidad del mineral, mientras que minerales con partículas más gruesas puede tener tasas de hasta  $40 \text{ l/hm}^2$  (Ahumada, 2019).

Para la realización de la lixiviación en las columnas, se estableció una tasa de riego según la prueba de humedad, determinando el cálculo de la dosis de solución lixivante. Para el cálculo de la tasa de riego se expresa en la siguiente fórmula:

#### 1. Columna de lixiviación (1 M)

$$\text{Tasa de riego TR} = \frac{\text{Flujo}}{\text{Área}_{\text{círculo del riego}}} \quad (20)$$

Y el cálculo de la tasa de riego efectiva:

$$TR_{ef} = TR * A_{riego} * \frac{1000}{60} \quad (21)$$

El flujo depende del volumen sobre las horas del goteo, en lo cual se dio un goteo 0.25 litros en 9 horas para la columna 1, resultando  $0.0277 \frac{\text{l}}{\text{h}}$  y calculando el área del tubo  $0.00453 \text{ m}^2$ .

Reemplazando:

$$TR = \frac{0.0277 \frac{\text{l}}{\text{h}}}{0.0045 \text{ m}^2} = \mathbf{6 \frac{\text{l}}{\text{hm}^2} \text{ para la columna 1}}$$

Y con la fórmula (21) de la Tasa de riego efectiva:

$$TR_{ef} = 6 \frac{\text{l}}{\text{hm}^2} * 0.00453 \text{ m}^2 * \frac{1000}{60} = 0.45 \frac{\text{ml}}{\text{min}} \text{ para la columna 1}$$

- **Volumen total de riego de la columna 1**

Volumen total de riego se expresa el resultado del volumen lixiviado para cada columna. Para su cálculo se tomó en cuenta cuantos riegos se hizo y cuantas horas totales del goteo se realizó durante toda la lixiviación, se calculó con la siguiente fórmula:

$$\text{Volumen de Riego} = \text{Tasa de riego} * \text{Área de riego} * \text{horas de riego} \quad (22)$$

Reemplazando con los valores obtenidos:

$$\text{Volumen de Riego} = 6 \frac{l}{hm^2} * 0.00453 m^2 * 27 h$$

$$\text{Volumen de Riego} = 0.75 \text{ litros de solución lixivante para la columna 1}$$

- **Concentración de ácido oxálico de la columna 1**

Para esta columna se realizó una concentración de 1 molaridad en la solución lixivante, se consultó la solubilidad de agua del ácido oxálico (medida de la capacidad del ácido oxálico tiene para disolverse en el agua igual a  $\frac{9.5 g}{100 ml}$ ). Se realizó los siguientes procedimientos:

$$M = \frac{n_{sto}}{V_{(l)sol}} \quad (23)$$

$$\text{número de moles } n_{sto} = \frac{\text{masa (m)}}{\text{masa molecular (M)}} \quad (24)$$

$$V_{(l)sol} = \text{Volumen de solución}$$

$$\text{masa (m)} = \text{masa del soluto (ácido oxálico)}$$

Reemplazando a la fórmula (23) y con los datos obtenidos

$$M = \frac{\frac{90 g}{90.03 \frac{g}{mol}}}{1 \text{ litro}} = 1 \frac{\text{mol}}{\text{litro}}$$

## 2. Columna de lixiviación (0.5 M)

El flujo depende del volumen sobre las horas del goteo, en la cual se dio un goteo de 0.25 litros en 5 horas para la columna 2, resultando  $0.05 \frac{l}{h}$  y el área del tubo  $0.00453 \text{ m}^2$ . Reemplazando en la fórmula (20):

$$TR = \frac{0.05 \frac{l}{h}}{0.00453 \text{ m}^2} = 11 \frac{l}{\text{hm}^2} \text{ para la columna 2}$$

Y con la fórmula (21) de la Tasa de riego efectiva:

$$TR_{ef} = 11 \frac{l}{\text{hm}^2} * 0.00453 \text{ m}^2 * \frac{1000}{60} = 0.83 \frac{ml}{min} \text{ para la columna 2}$$

- **Volumen total de riego de la columna 2**

Reemplazando con los valores obtenidos con la fórmula (22):

$$\text{Volumen de Riego} = 11 \frac{l}{\text{hm}^2} * 0.00453 \text{ m}^2 * 15 \text{ h}$$

Volumen de Riego = 0.75 litros de solución lixivante para la columna 2

- **Concentración de ácido oxálico de la columna 2**

Para la columna 2 se realizó una concentración de 0.5 molaridad en la solución lixivante, para la remoción de hierro del caolín. Se determinó con la misma fórmula (23) pero con la masa del ácido oxálico diferente.

$$M = \frac{\frac{45 \text{ g}}{90.03 \frac{g}{mol}}}{1 \text{ litro}} = 0.5 \frac{\text{mol}}{\text{litro}}$$

## 3. Columna de lixiviación (0.25 M)

El flujo depende del volumen sobre las horas del goteo, en lo cual se dio un goteo 0.25 litros en 7 horas para la columna 3, resultando  $0.0357 \frac{l}{h}$  y el área del tubo  $0.00453 \text{ m}^2$ .

Reemplazando en la fórmula (20):

$$TR = \frac{0.0357 \frac{l}{h}}{0.00453 \text{ m}^2} = 8 \frac{l}{\text{hm}^2} \text{ para la columna 3}$$

Y con la fórmula (21) de la Tasa de riego efectiva:

$$TR_{ef} = 8 \frac{l}{\text{hm}^2} * 0.00453 \text{ m}^2 * \frac{1000}{60} = 0.6 \frac{ml}{min} \text{ para la columna 3}$$

- **Volumen total de riego de la columna 3**

Reemplazando con los valores obtenidos con la fórmula (22):

$$\text{Volumen de Riego} = 8 \frac{l}{\text{hm}^2} * 0.0045 \text{ m}^2 * 21 \text{ h}$$

Volumen de Riego = 0.75 litros de solución lixivante para cada columna

- **Concentración de ácido oxálico de la columna 3**

Para la columna 3 se realizó una concentración de 0.25 molaridad en la solución lixivante, es la concentración más baja que se aplicó en la columna para la remoción de hierro del caolín. Se determinó con la misma fórmula (23) que se aplicó en las dos columnas anteriores.

$$M = \frac{\frac{22.5 \text{ g}}{90.03 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}}{1 \text{ litro}} = 0.25 \frac{\text{mol}}{\text{litro}}$$

**d) Masa de mineral cargado**

La masa de mineral cargado, es el espacio real ocupado por el caolín en la columna para lixiviar, a pesar que en cada columna su masa inicial depositaba era de 500 gramos del caolín aglomerado; se calculó la masa de mineral cargado para evitar espacios vacíos en las columnas y comprobar el volumen total de la solución lixivante a utilizar con la masa del caolín cargado.

Primero se calculó el volumen del mineral a cargar, considerando el 33.3% de la altura total de la columna ocupado por el caolín y conociendo el radio del tubo, se calculó con la siguiente fórmula:

$$\text{Volumen de Mineral a Cargar} = 0.33 * \text{altura columna} * \pi * r^2 \quad (25)$$

$$\text{Volumen de Mineral a Cargar} = 0.33 * 0.3 \text{ m} * \pi * (0.038 \text{ m})^2 = 0.0004536 \text{ m}^3$$

Calculado el volumen de mineral a cargar; y la densidad aparente  $1.102 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  calculada previamente, se obtiene la masa de mineral que se utilizó en la columna.

$$\text{Masa de mineral Cargado} = 453.6 \text{ cm}^3 * 1.102 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

**Masa de mineral Cargado = 499.8 gramos para cada columna**

Resultando su masa de mineral cargado 499.8 gramos para cada columna en comparación con la masa inicial que pesó 500 gramos.



**Figura 2.16** Material aglomerado depositado en las columnas

**Fuente:** Elaboración propia.



**Figura 2.17** Procedimiento del goteo de las 3 columnas

**Fuente:** Elaboración propia.



**Figura 2.18** Proceso de lixiviación de las 3 columnas

**Fuente:** Elaboración propia.

**Tabla 2.2** Resumen de los resultados de los parámetros de las columnas

Ítem	Unidad	Columna 1	Columna 2	Columna 3
		1 M	0.5 M	0.25 M
Altura de carga columna	<i>cm</i>	10	10	10
Diámetro columna	<i>cm</i>	7.6	7.6	7.6
Área columna	<i>cm<sup>2</sup></i>	45.3	45.3	45.3
Volumen caolín a cargar	<i>cm<sup>3</sup></i>	453	453	453
Masa del caolín cargado	<i>g</i>	500	500	500
Densidad aparente	$\frac{g}{cm^3}$	1.102	1.102	1.102
pH		2	2	2
Aglomerado - Curado	Si/No	Si	Si	Si
Tasa de Riego	$\frac{l}{hm^2}$	6	11	8
Tasa de Riego Efectiva	$\frac{ml}{min}$	0.45	0.83	0.6
Volumen riego por columna	<i>cm<sup>3</sup></i>	750	750	750
Inundación	Si/No	No	Si	No
Concentración de ácido Oxálico Molaridad	$\frac{mol}{litro}$	1	0.5	0.25

**Fuente:** Elaboración propia.

#### 2.4 Finalización del proceso de lixiviación

Finalmente, luego de 20 días de lixiviación de las tres columnas realizadas en tres goteos de cada columna durante el periodo de lixiviación, se procedió a sacar el material de cada columna para secar en el horno; y acelerar el proceso de reposo de lixiviación y que se observe el blanqueo del caolín, para posteriormente realizar los análisis finales del porcentaje de hierro en cada columna comparando con los análisis iniciales.



**Figura 2.19** Material sacado de las columnas luego del proceso de lixiviación

**Fuente:** Elaboración propia.

El material fue puesto en el horno, en tres recipientes diferentes de acuerdo a cada columna, y se dejó secar durante varias horas en el horno hasta que el material eliminó su humedad.



**Figura 2.20** Material puesto en el horno

**Fuente:** Elaboración propia.

Luego de haber sacado el material del horno se notó el blanqueo del caolín, posteriormente se molió el material en el molino de bolas, para que se notara el color natural del caolín.



**Figura 2.21** Material sacado del horno

**Fuente:** Elaboración propia.

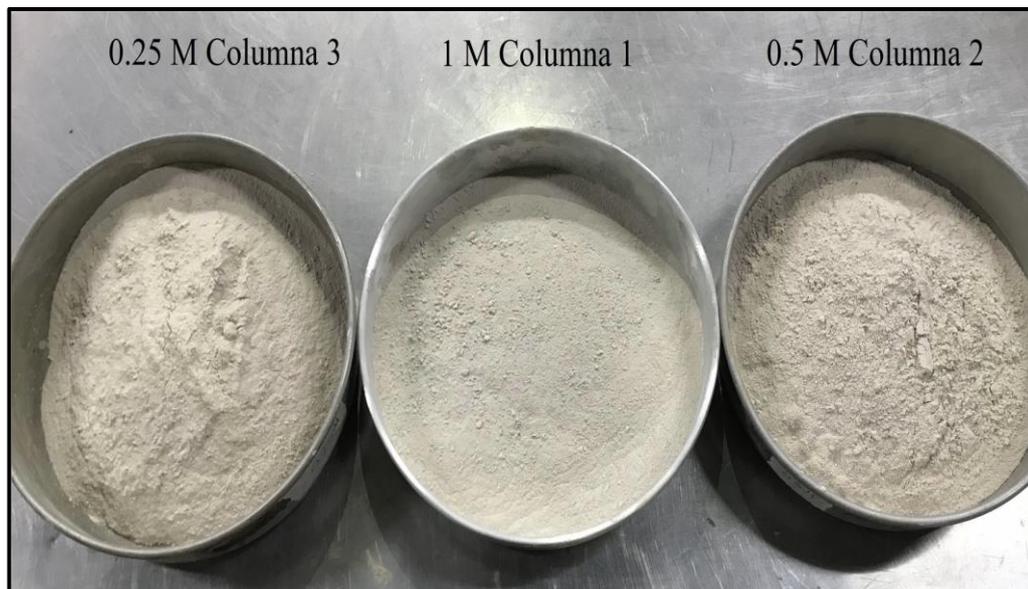
Como resultado del proceso de lixiviación de las tres columnas, se notó que el material en la columna 1 (1 M) y 3 (0.25 M) obtuvo una aglomeración adecuada al realizar una tasa de riego de  $6 \frac{l}{hm^2}$  y de  $8 \frac{l}{hm^2}$  respectivamente. Por lo contrario, en la columna 2 (0.5 M) se notó la dispersión del caolín, debido al goteo que se realizó con una tasa de riego de  $11 \frac{l}{hm^2}$ , ocasionando poca permeabilidad de la solución lixiviada, produciendo una inundación en esa columna.



**Figura 2.22** El caolín seco de acuerdo a cada concentración

**Fuente:** Elaboración propia.

Finalmente, se observa el material molido para posteriormente realizar los análisis de la determinación de hierro de cada muestra.



**Figura 2.23** Resultados del blanqueo del caolín en diferentes concentraciones de ácido oxálico

**Fuente:** Elaboración propia.

## CAPÍTULO 3

### ANÁLISIS Y RESULTADOS

#### 3.1 Análisis e interpretación

Para conocer el porcentaje de hierro que se encuentra en el caolín, se realizó un análisis químico del material, antes de emplear la experimentación de lixiviación; por lo que se tomó una muestra de caolín con tamaño menor a malla #100 (0.149 mm) y se envió al laboratorio de la Universidad del Azuay, en el que se dio a conocer el porcentaje de hierro mediante el método de absorción atómica;  $Fe_{inicial}$  conociendo el porcentaje inicial del hierro en el caolín. También se realizó un análisis químico de las muestras del porcentaje de hierro después de haber realizado la experimentación de lixiviación, para cada columna mediante el método de absorción atómica detectando el  $Fe_{final}$  del caolín de cada columna.

Dando como resultados que el contenido del hierro en el caolín inicial antes del proceso de lixiviación fue de 1.582 % (Ver Anexo 1.1). Y después del proceso de lixiviación; en la columna 1 fue de 0.012852 %, en la columna 2 fue de 0.2341 %, y en la columna 3 fue de 0.1876 % (Ver Anexo 1.2).

#### 3.2 Interpretación de los datos de los experimentos

##### 3.2.1 Lixiviación del hierro

La lixiviación de hierro se realizó en tres columnas, tomando en cuenta algunos parámetros como: la altura de la columna cargada del mineral, diámetro de la columna cargada del mineral, la masa depositada en cada columna y el tiempo que duró el proceso de lixiviación; se efectuó la misma para las tres columnas. Sin embargo, las variables que se realizaron fueron la concentración de ácido oxálico de 1 molaridad, 0.5 molaridad y de 0.25 molaridad; y la tasa de riego efectuado en  $6 \frac{l}{hm^2}$ ,  $11 \frac{l}{hm^2}$  y  $8 \frac{l}{hm^2}$  en la columna 1, 2 y 3 respectivamente.

A continuación, en la Tabla 3.1 se muestran los parámetros con cada variable de cada columna.

**Tabla 3.1** Variables de operación de cada columna de lixiviación

Columna 1		
Variables	Valor	Unidad
Altura del mineral cargado en columna	10	centímetros
Diámetro columna	7.6	centímetros
Masa de mineral	500	gramos
Tiempo de lixiviación	20	días
Concentración de ácido oxálico	1	molaridad
Tasa de riego	6	$\frac{l}{hm^2}$
Hierro Alimento	1.582	%
Hierro después del proceso de lixiviación	0.012852	%

Columna 2		
Variables	Valor	Unidad
Altura del mineral cargado en columna	10	centímetros
Diámetro columna	7.6	centímetros
Masa de mineral	500	gramos
Tiempo de lixiviación	20	días
Concentración de ácido oxálico	0.5	molaridad
Tasa de riego	11	$\frac{l}{hm^2}$
Hierro Alimento	1.582	%
Hierro después del proceso de lixiviación	0.2341	%

Columna 3		
Variables	Valor	Unidad
Altura del mineral cargado en columna	10	centímetros
Diámetro columna	7.6	centímetros
Masa de mineral	500	gramos
Tiempo de lixiviación	20	días
Concentración de ácido oxálico	0.25	molaridad
Tasa de riego	8	$\frac{l}{hm^2}$
Hierro Alimento	1.582	%
Hierro después del proceso de lixiviación	0.1876	%

**Fuente:** Elaboración propia.

### Concentración de la solución lixivante del hierro

Se calculó la masa del hierro disuelto inicialmente; para lo cual, se multiplicó la masa del mineral cargado por el porcentaje de hierro contenido.

$$\text{masa hierro columna} = 500 \text{ gramos} * \text{porcentaje de hierro inicial} \quad (26)$$

Además, se calculó el hierro disuelto en cada columna; multiplicando la masa del hierro de la columna inicial por el porcentaje de recuperación que se obtuvo después del proceso de lixiviación.

$$\text{masa hierro disuelto} = \text{masa hierro columna} * \text{porcentaje de recuperación} \quad (27)$$

Para calcular el volumen lixiviado de acuerdo a cada goteo, se realizó cada vez que se obtuvo una acumulación de la solución de lixiviado, los cálculos se realizaron de la siguiente manera:

$$V_{sol} = \frac{m_{sol,1} + m_{sol,2}}{\rho(medida)_{sol,2}} - V_{sol,1} \quad (28)$$

- Los días de lixiviación para cada columna fueron 20 días totales, con tres riegos de 250 ml para cada columna durante ese periodo, con el volumen de riego total de cada columna de 750 ml con diferentes concentraciones de soluciones de ácido oxálico de 1 M, 0.5 M y 0.25 M.
- Mediante los análisis finales del caolín en cada columna se pudo determinar la cantidad de masa que se removió, y con el volumen de la solución lixiviada después de cada goteo, se determinó la remoción del hierro en el caolín para los días 5, 10 y 15; y finalizado el proceso de lixiviación en el día 20. Posteriormente se depositó el caolín lixiviado en el horno dejándolo secar, hasta que se evapore la solución restante.

**Tabla 3.2** Concentración de hierro y volumen lixiviado

	Columna 1 (1 M)		Columna 2 (0.5 M)		Columna 3 (0.25 M)	
Tiempo	Fe	Volumen	Fe	Volumen	Fe	Volumen
Días	gramos	ml	gramos	ml	gramos	ml
5	2.36	225.83	2.05	228.33	1.90	204.17
10	2.17	207.37	1.90	211.27	1.65	177.37
15	2.10	200.65	1.07	119.63	2.06	221.54
20	1.21	116.14	1.71	190.72	1.37	146.92
	7.845	750	6.739	750	6.972	750

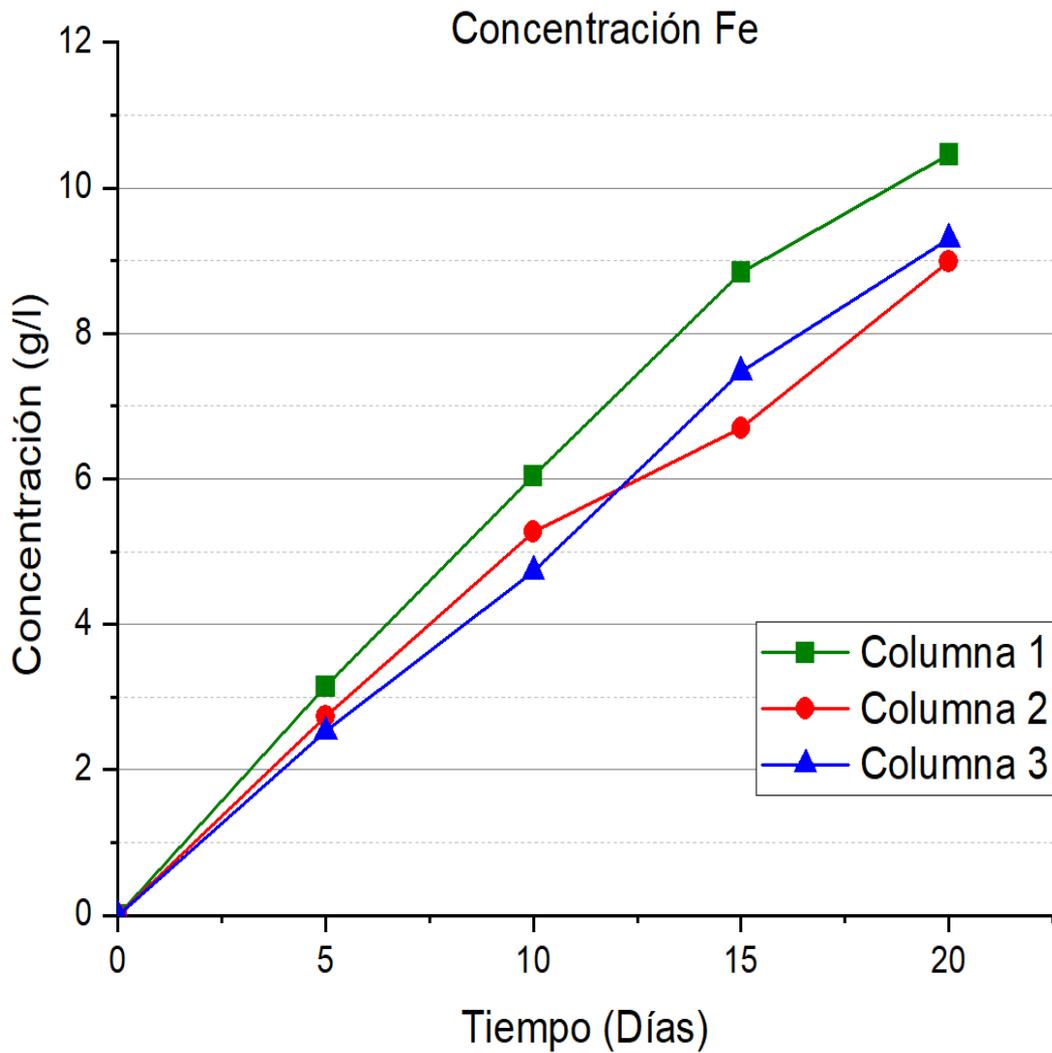
**Fuente:** Elaboración propia.

Con los análisis del laboratorio iniciales antes del experimento de lixiviación y finales después de la realización experimental y la acumulación del volumen lixiviado y luego de realizar el goteo en cada columna; se obtuvo la concentración y el hierro removido de cada columna.

**Tabla 3.3** Hierro removido de cada columna

	Columna 1 (1 M)		Columna 2 (0.5 M)		Columna 3 (0.25 M)	
Tiempo	Concen tración	Fe Removido	Concen tración	Fe Removido	Concen tración	Fe Removido
Días	$\frac{g}{l}$	%	$\frac{g}{l}$	%	$\frac{g}{l}$	%
5	3.14	29.86	2.73	25.94	2.53	23.99
10	6.04	57.29	5.26	49.94	4.72	44.83
15	8.84	83.82	6.70	63.53	7.47	70.87
20	10.46	99.18	8.98	85.20	9.29	88.14

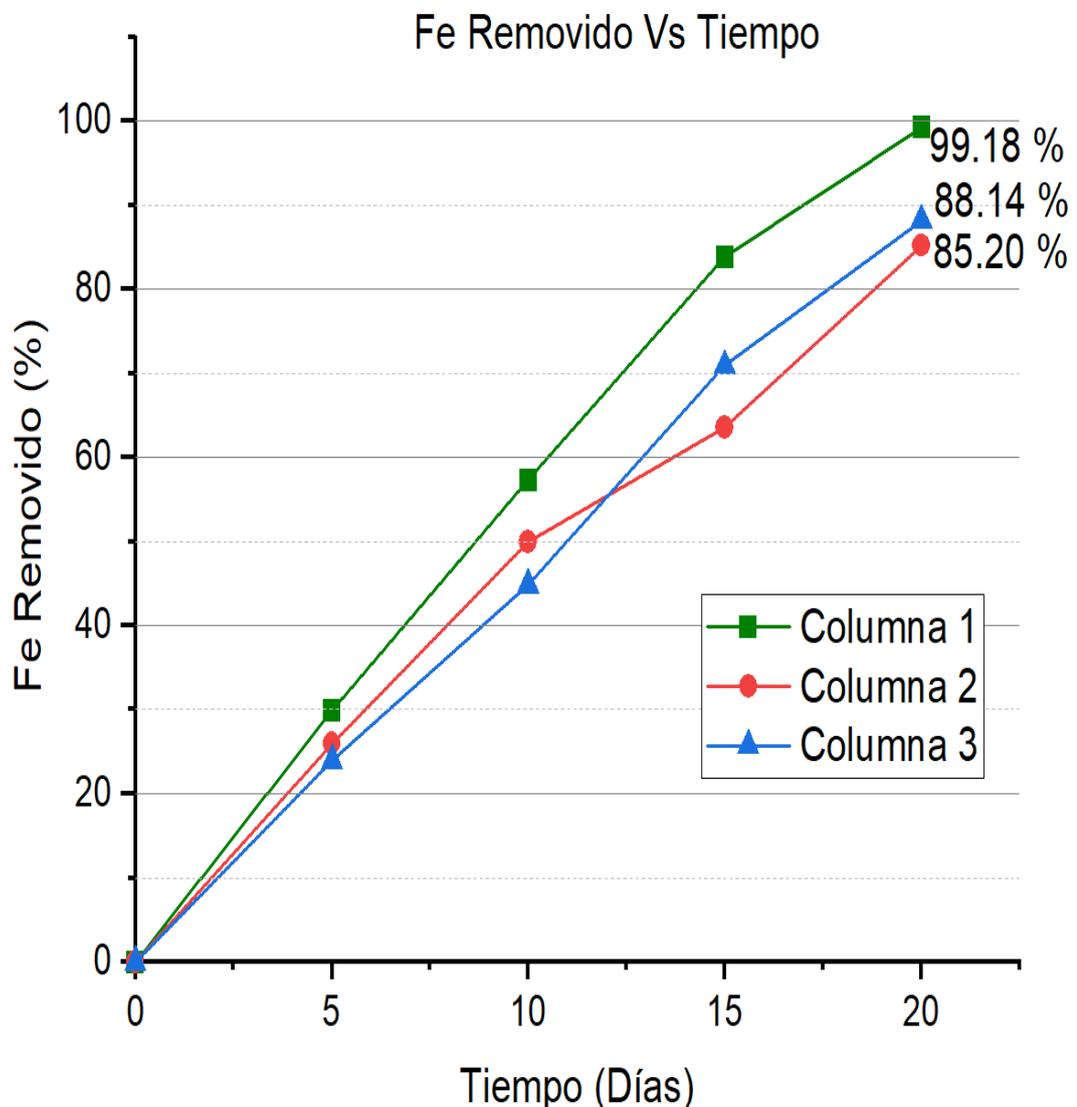
**Fuente:** Elaboración propia.

**Figura 3.1** Concentración lixiviada de hierro

**Fuente:** Elaboración propia.

Los análisis de la solución lixiviada del contenido del hierro no se elaboraron debido a que la concentración lixiviada tenía un estado coloidal tipo gel disperso conformado por una fase fluida y otra dispersa en forma de partículas generalmente sólidas muy finas; debido a la solución del ácido oxálico y al contenido de partículas muy finas de arcillas que contiene el caolín.

La lixiviación de hierro varía para cada columna debido al concentrado del ácido oxálico y a la tasa de riego que se efectuó, realizado en el mismo periodo de 20 días para cada columna. Los resultados de los porcentajes del hierro removido para cada columna, basados en la concentración del hierro, se puede ver en la siguiente gráfica:



**Figura 3.2** Fe Removido vs Tiempo

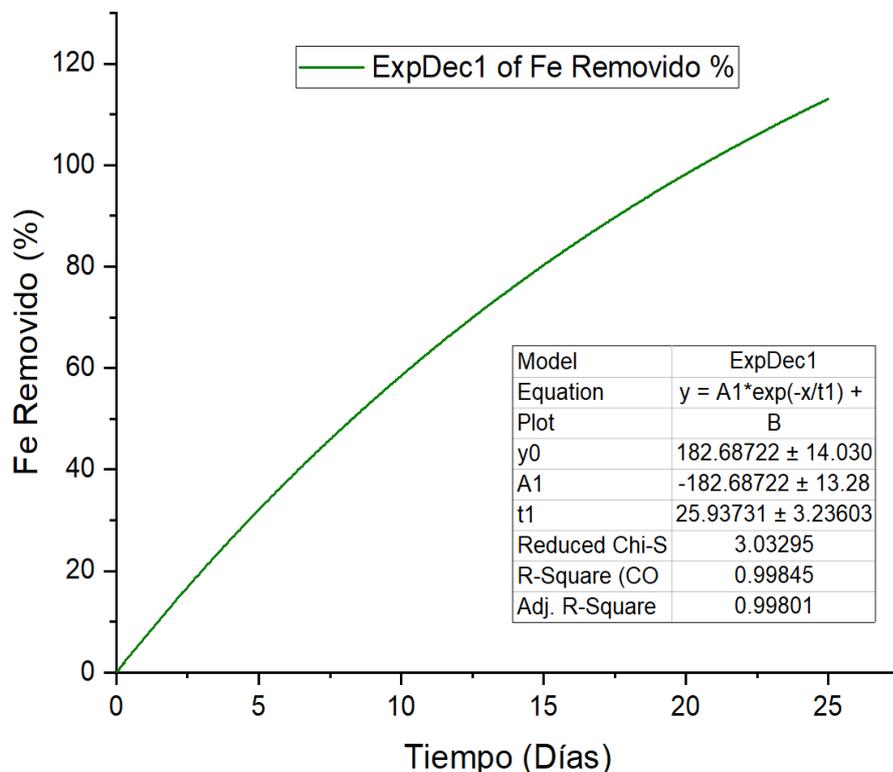
**Fuente:** Elaboración propia.

El hierro removido del caolín de la columna 1 fue el que presentó un mejor resultado, ya que la concentración del ácido oxálico fue la mayor, con 1 de molaridad; y también se debe a la aglomeración y a la efectividad de la tasa de riego realizada que tuvo un resultado de percolación apropiada. El segundo resultado fue la columna 3, está se realizó con el menor concentrado de 0.25 molaridad del ácido oxálico; sin embargo, resultó una lixiviación adecuada, debido a la tasa riego que se ejecutó. En la columna 2 varió su resultado con respecto al concentrado del ácido oxálico de 0.5 molaridad comparando con las otras columnas, debido a que su tasa de riego que fue mayor que las demás columnas y eso produjo una induración en la columna provocando una menor percolación del mineral y que la remoción del hierro sea mínima.

### 3.2.2 Modelo cinético para la lixiviación de remoción de hierro

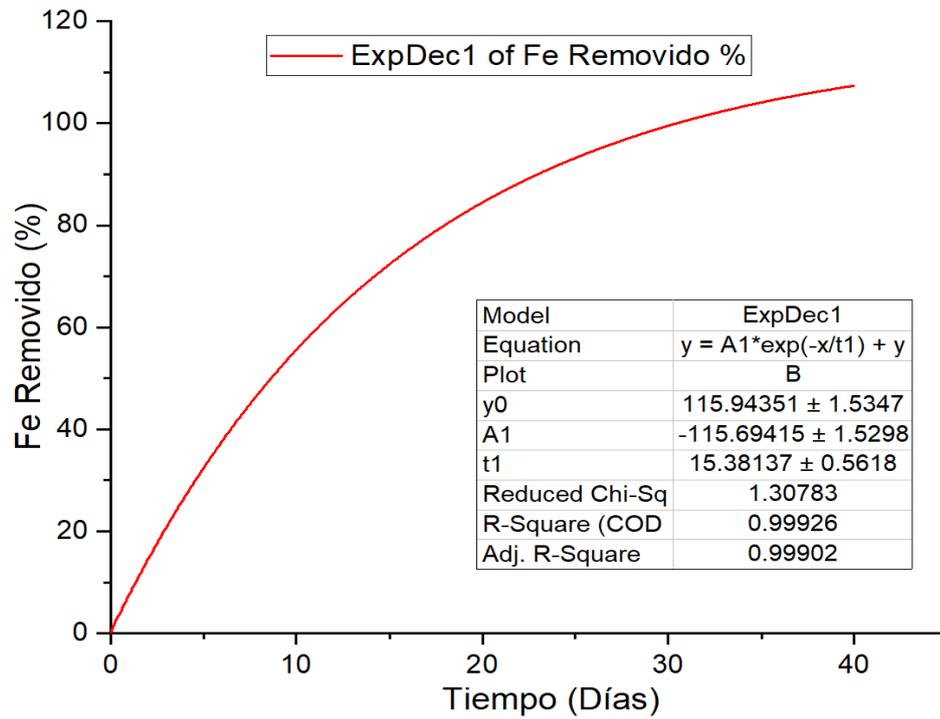
A continuación, se presentan los gráficos con los resultados de la línea de tendencia exponencial para cada columna, con el propósito de verificar el comportamiento de remoción de hierro respecto al tiempo.

#### Columna 1 (1 Molaridad)



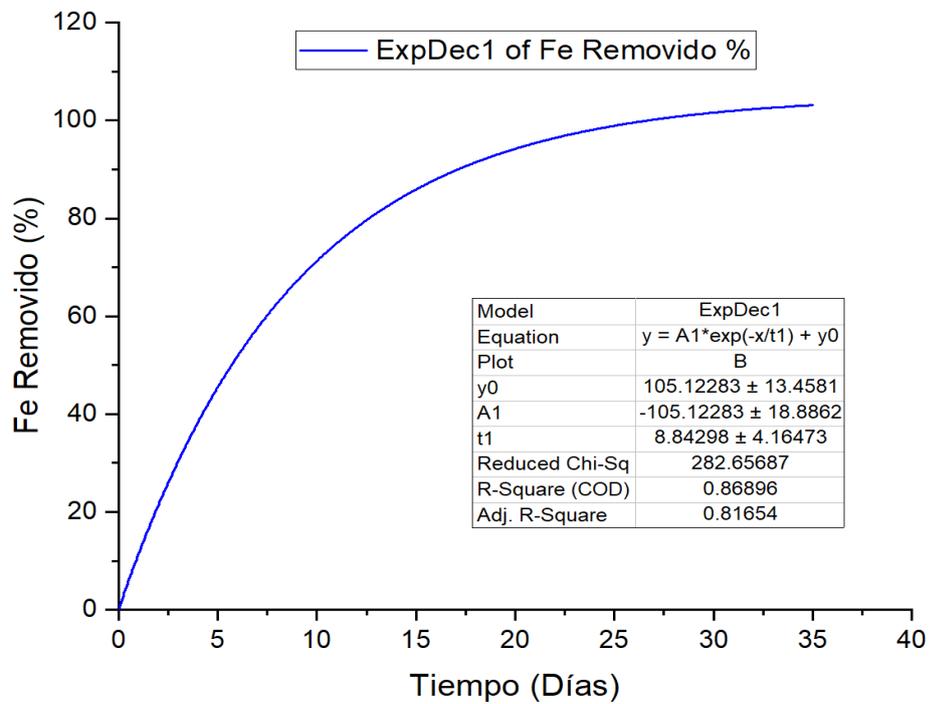
**Figura 3.3** Modelo cinético para la columna 1 de Fe Removido vs Tiempo

**Fuente:** Elaboración propia.

**Columna 2 (0.5 Molaridad)**

**Figura 3.4** Modelo cinético para la columna 2 de Fe Removido vs Tiempo

**Fuente:** Elaboración propia.

**Columna 3 (0.25 Molaridad)**

**Figura 3.5** Modelo cinético para la columna 3 de Fe Removido vs Tiempo

**Fuente:** Elaboración propia.

### 3.3 Colorimetría del caolín

#### 3.3.1 Colorimetría del caolín después de proceso de lixiviación

La colorimetría de un material es la formación de compuestos coloridos en solución, producido por la reacción química de un elemento con un reactivo químico determinado. Generalmente la mayoría de los reactivos coloridos reaccionan con diferentes elementos. El blanqueo de cierto material es todo proceso en el cual se incrementa la blancura de los minerales (Gómez & Bustamante-Rúa, 2012).

Se midieron los índices de blancura del caolín antes y después del experimento de lixiviación. Para determinar el color del caolín se realizó con una granulometría pasante en la malla número 100 (0.149 mm), debido a que en estos tamaños se nota la visibilidad del color del caolín, y también son utilizados a nivel industrial.

Para los análisis colorimétricos del caolín se realizó un ensayo inicial, antes de entrar al proceso de lixiviación y después se realizó un ensayo de índice de blancura por columna. Para realizar estos ensayos se calculó con el modelo de color CIE L\*a\*b\*; el cual, es muy utilizado debido a que describe todos los colores que puede ver el ojo humano y también determina las diferencias de color que se perciben como iguales en este espacio de color tridimensional.

Para identificar cada color, y sus valores “a” y “b” y su brillo (“L”) de cada ensayo de la muestra inicial y las finales de acuerdo a cada columna, se utilizó la aplicación ColorimeterX que identificó cada color con sus valores exactos. Dando a conocer como L\* (Luminosidad), h\* (Tono) y C\* (Pureza). Para el cálculo del índice de blancura IW se realizó con la ecuación de Hunter (1960):

$$IW = L^* - 3b^* + 3a^* \quad (29)$$

Y para el cálculo de la diferencia de color  $\Delta E^*$  se efectuó con la ecuación (12):

$$\Delta E_{r,s} = [(\Delta L^*_{r,s})^2 + (\Delta a^*_{r,s})^2 + (\Delta b^*_{r,s})^2]^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

Mediante estos ensayos se comparó el color inicial del caolín antes del proceso de lixiviación con relación a cada resultado de cada columna y a cada concentrado de ácido oxálico (1 M, 0.5 M y 0.25 M).

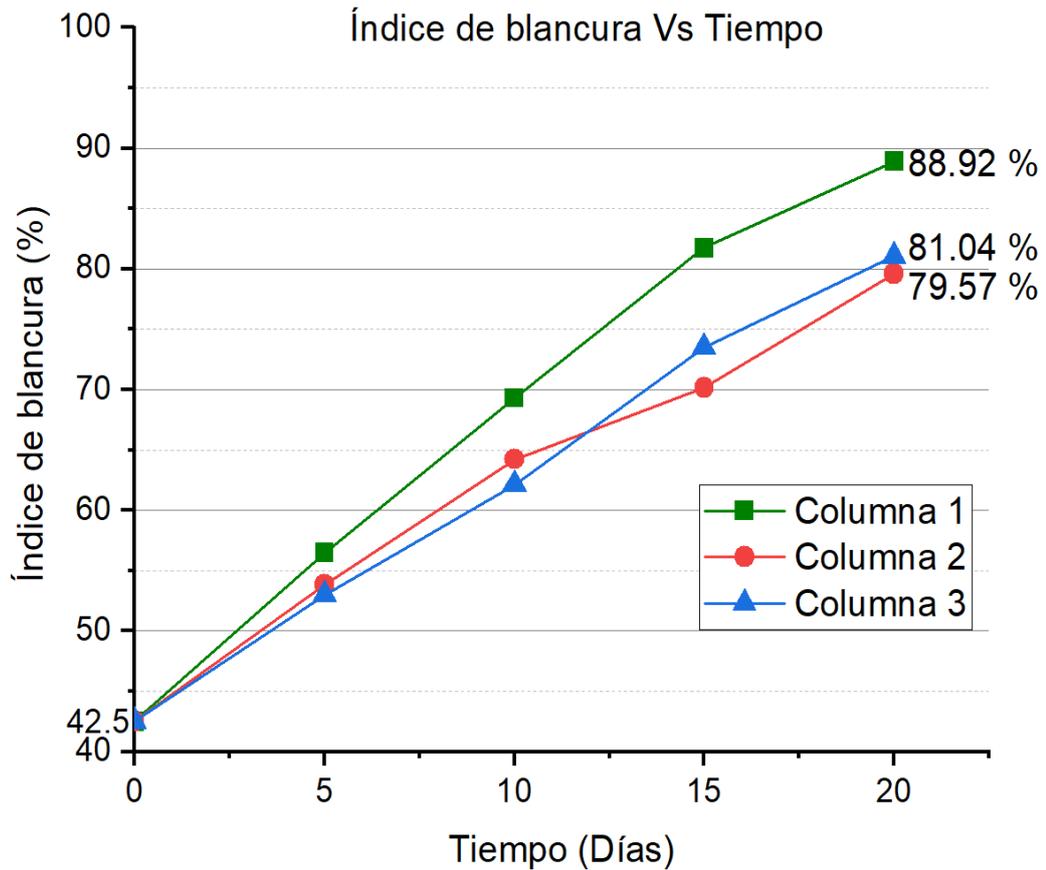
En la siguiente tabla se muestran los resultados finales del índice de blancura del caolín inicial comparado con las tres columnas efectuadas en el proceso de lixiviación.

**Tabla 3.4** Resumen de los resultados del Índice de blancura para el caolín inicial y el caolín final

<b>Muestra caolín</b>	<b>L*</b>	<b>a*</b>	<b>b*</b>	<b>h*</b>	<b>C*</b>	<b>IW %</b>	<b><math>\Delta E^*</math></b>
Muestra Inicial	77.99	-0.02	11.81	90.09	11.81	42.5	
1 M Columna 1	96.78	-0.7	1.92	110.03	2.04	88.92	21.24
0.5 M Columna 2	95.83	0.83	6.25	82.43	6.3	79.57	18.70
0.25 M Columna 3	96.07	-1.05	3.96	104.85	4.09	81.04	19.73

**Fuente:** Elaboración propia.

Como resultado de la diferencia de color  $\Delta E^*$  del caolín inicial con cada columna después del proceso lixiviado, los resultados son perceptibles para las tres columnas. Y en el índice de blancura que mejor resultado mostró fue el de la columna 1 con 88.92%, después el de la columna 3 con 81.04%, y finalmente el de la columna 2 con 79.57%. Dando como resultado que el índice de blancura del caolín está directamente relacionado, con el porcentaje de hierro removido sobre su superficie.



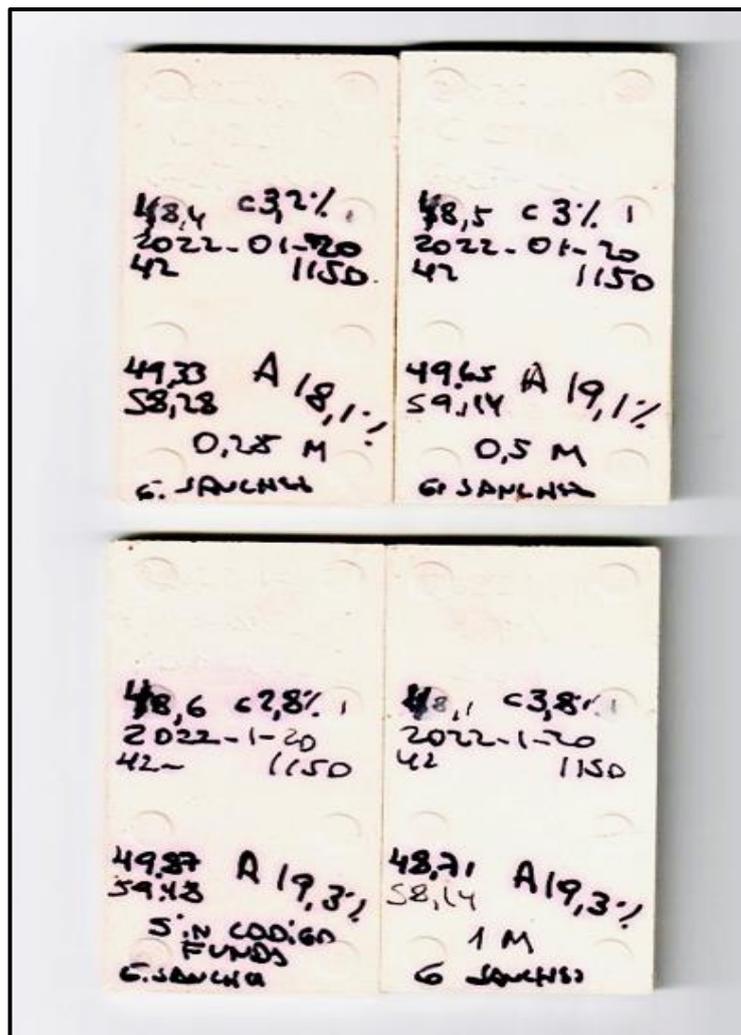
**Figura 3.6** Índice de blancura Vs Tiempo

**Fuente:** Elaboración propia.

### 3.3.2 Colorimetría del caolín después de proceso de calcinación

Dado que el caolín utilizado en el experimento es utilizado como materia prima en la industria cerámica, elaborando productos como: revestimientos cerámicos y porcelanatos. Sin embargo, para la producción de estos productos cerámicos, al caolín se le realizan prácticas de quemado como la calcinación elevando la temperatura para provocar la descomposición térmica o un cambio de estado en su constitución física o química. Produciendo un cambio químico a las pastas, por pérdida del “agua química”. La pérdida de “agua química” se lo conoce como deshidroxilación debido a que los iones  $\text{OH}^-$  comienzan a ser eliminados de la estructura cristalina de la caolinita a temperaturas entre  $500\text{ }^\circ\text{C}$  y  $650\text{ }^\circ\text{C}$ ; produciendo una reacción endotérmica debido a la pérdida de peso. Y entre  $100\text{ }^\circ\text{C}$  y  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , se elimina el agua adsorbida superficialmente, situada entre las capas de los minerales arcillosos (Sánchez & Carda, 2003).

En los productos como: gres, loza y porcelana, su deshidroxilación ocasiona una formación de fase amorfa y metaestable denominada metacaolinita y una destrucción parcial de la estructura cristalina, debido al reordenamiento de los átomos; produciendo una pérdida de plasticidad del caolín. El proceso de quema, se realiza a temperaturas mayores de 800 °C, cuando la caolinita desprende el agua de su composición por el grado de átomos sustitutos de impureza de algunos elementos cromóforos en la matriz cristalina (Muñoz, 2010).



**Figura 3.7** Placas realizadas del caolín después del proceso post quema

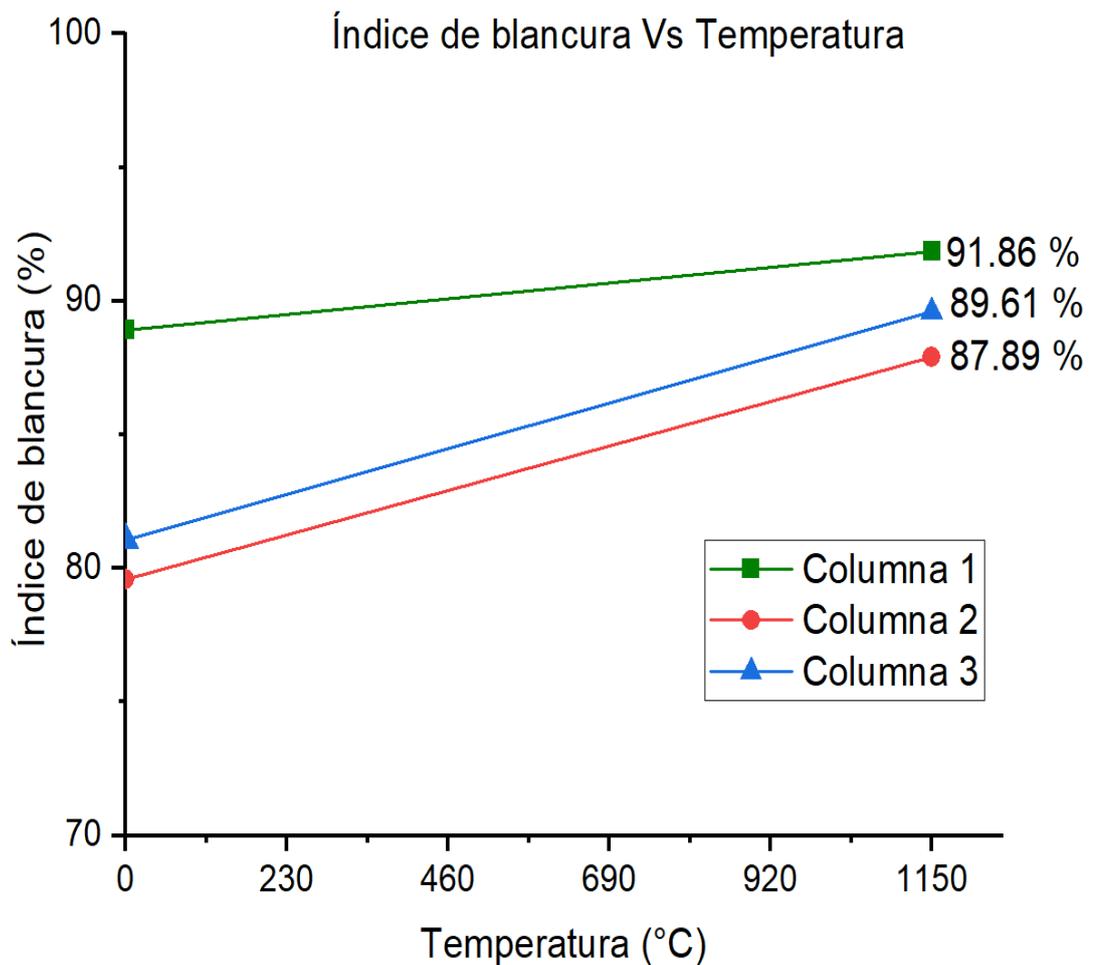
**Fuente:** Elaboración propia.

Después de la realización del proceso de la lixiviación, se efectuó el proceso de quema de acuerdo a los resultados de cada concentrado de 1 M, 0.5 M y 0.25 M. Donde la temperatura de su cocción fue de 1150 °C. De acuerdo a estos resultados se realizó la medición del color, obteniendo el índice de blancura de la calcinación del caolín.

**Tabla 3.5** Comparación de los resultados del Índice de blancura para el caolín calcinado y el caolín lixiviado

Muestra caolín	L*	a*	b*	h*	C*	IW % Calcinación	IW % Lixiviación
1 M Columna 1	95.7	-0.35	0.96	110	1.02	91.86	88.92
0.5 M Columna 2	95.1	-0.37	2.04	100.2	2.07	87.89	79.57
0.25 M Columna 3	94.2	1.83	3.37	61.5	3.83	89.61	81.04

Fuente: Elaboración propia.



**Figura 3.8** Índice de blancura vs Temperatura

Fuente: Elaboración propia.

### 3.4 Discusión de los resultados

El desarrollo de este proyecto de tesis tuvo el objetivo de realizar una lixiviación del caolín mediante columnas con ácido oxálico a escala laboratorio, dando como resultado el blanqueamiento del mineral, reconociendo las características físicas del caolín; y variando la lixiviación del mineral mediante diferentes soluciones de concentración de ácido oxálico y en la realización de las tasas de riego para conocer la permeabilidad del caolín durante un mismo periodo determinado.

Las características físicas del caolín es lo más importante antes de la ejecución de la lixiviación; ya que permite conocer sus propiedades físicas como: la humedad natural y el porcentaje de arcillas con tamaños muy finos, alcanzando una mejor lixiviación del mineral y permeabilidad que se consigue con la remoción del hierro presente en el caolín.

Dentro del análisis de los resultados del potencial de hidrógeno (pH) de las soluciones de esta experimentación se comprobó el resultado mediante la medición del pH de cada solución, al inicio con la concentración del ácido oxálico para cada columna, también se realizó mediciones durante el periodo de lixiviado, y finalmente se realizó la medición del pH del total de la concentración lixiviada luego de los 20 días de lixiviación, respectivamente para cada columna. Dando como resultado un pH de 2 para cada columna.

Después de la experimentación de lixiviación, se obtuvieron los resultados del contenido del hierro mediante los análisis de las muestras de cada columna, en relación a los resultados iniciales provenientes de la absorción atómica de las muestras. Para los cálculos de la concentración de hierro en cada columna se obtuvo mediante el volumen lixiviado de cada goteo, relacionado al contenido de hierro en el caolín inicial y final.

Durante los resultados de la experimentación se analizaron dos variables para cada columna: la concentración de ácido oxálico y la tasa de riego; con la misma cantidad de masa del mineral del caolín y teniendo un tiempo constante para las tres columnas. En la columna 1 con un concentrado de ácido oxálico de 1 molaridad y una tasa de riego  $6 \frac{l}{hm^2}$ , dando como resultado la mayor remoción del contenido de hierro, debido

a que se logró una percolación adecuada por la aglomeración del mineral y la tasa de riego efectiva de  $0.45 \frac{ml}{min}$  permitiendo una permeabilidad de mineral lixiviado y logrando concentrar una solución lixiviada en la salida de la columna.

En la columna 2 se efectuó con un concentrado de ácido oxálico de 0.5 molaridad y una tasa de riego  $11 \frac{l}{hm^2}$ , dando como resultado la menor remoción del contenido de hierro, debido a que se efectuó la mayor tasa de riego efectiva  $0.83 \frac{ml}{min}$  causando poca permeabilidad del mineral y provocando que la columna se inunde, resultando en una dispersión del mineral aglomerado, impidiendo una percolación efectiva y ejecutando la remoción de hierro más baja.

En la columna 3 se concluyó que con un concentrado de ácido oxálico de 0.25 molaridad y una tasa de riego de  $8 \frac{l}{hm^2}$ , resulta una percolación adecuada por la aglomeración del mineral y la tasa de riego efectiva de  $0.6 \frac{ml}{min}$  permitiendo una permeabilidad de mineral lixiviado y logrando un procedimiento similar al de la lixiviación de la columna 1, pero con un concentrado de solución ácido oxálico menor, dando como resultado general que a medida que aumenta la concentración de ácido oxálico en la solución aumenta la remoción de hierro.

Y finalmente en los resultados del contenido del hierro en el caolín inicial fueron de 1.582 %, comparando con los resultados de los análisis de cada la columna 1 (0.01285 %), columna 2 (0.2341 %) y columna 3 (0.1876 %) fue efectiva su remoción del hierro y verificando con los resultados del índice de blancura del caolín con la columna 1 (88.92 %), columna 2 (79.57 %) y de la columna 3 (81.04 %), donde se evidencia mayor blancura del caolín debido al menor porcentaje del hierro del mismo.

## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### Conclusiones

- Con los resultados obtenidos se logró la remoción de hierro sobre la superficie del mineral, con la utilización de diferentes variables como: concentraciones de ácido oxálico y la tasa de riego en un tiempo de 20 días, en la cual, se obtuvo remociones del 99.18 %, 85.20 % y 88.14 % para concentraciones de ácido oxálico de 1 M, 0.5 M y 0.25 M, respectivamente. Obteniendo el mejor resultado en la columna 1, aplicando una concentración de ácido oxálico de 1 molaridad y una tasa de riego  $6 \frac{l}{hm^2}$ , logrado gracias a una buena aglomeración del mineral, lo que permitió la remoción de hierro en el caolín.
- Mediante el modelo cinético para la lixiviación de la remoción de hierro, se pudo observar que su velocidad es proporcional a la concentración de ácido oxálico goteado; debido a que más iones están dispuestos a reaccionar con la superficie de la hematita presente en el caolín (Barros-Daza & Bustamante-Baena, 2015). Solo la columna 1 alcanzó llegar cerca del 100 % de remoción del hierro del caolín; con la representación del modelo cinético realizado, se observó el comportamiento de remoción de hierro de las columnas 2 y 3; determinando que la remoción máxima se lograría pasando los 30 días de lixiviación.
- Debido a que el caolín tiene un alto porcentaje de arcillas, requiere la etapa de aglomeración del mineral, ya que existiría un arrastre de partículas finas en la superficie del caolín que formaría inundaciones en las columnas, zonas de impermeabilidad del mineral y una solución lixiviada contaminada con partículas finas (Barros-Daza & Bustamante-Baena, 2015). Se determinó entonces que es posible la lixiviación en columnas con ácido oxálico con un contenido muy alto de arcillas, pero debido al contenido de partículas muy finas de arcillas que contiene el caolín, se produjo un concentrado en la solución lixiviada, originando un estado coloidal a la solución debido a la reacción con este ácido.

- La fase de aglomerado-curado es necesaria realizarla con adherentes como el agua con el ácido sulfúrico, que permite elevar la resistencia del mineral aglomerado y que no se dispersen las partículas; y también una aglomeración con ácido sulfúrico permitirá una homogeneidad, consiguiendo la unión de las partículas finas con las partículas gruesas del mineral, permitiendo la permeabilidad del caolín (Escalona, 2007).
- Realizar una lixiviación con concentración de ácido oxálico con pH ácido es fundamental para la disolución de hierro. Ejecutando una solución acuosa inicial con los valores de pH en el rango 2-3 dan un resultado satisfactorio, siendo el valor óptimo 2.6, formando una cantidad suficiente de iones de oxalato ferroso que permite que todo el proceso se acelere (Panias et al., 1996).
- La tasa de riego es fundamental para el goteo en las columnas, ya que se calcula la tasa de riego efectiva y se da a conocer el volumen del ácido concentrado depositado en un determinado tiempo. Los mejores resultados fueron a  $6 \frac{l}{hm^2}$ , en la columna 1, que resultó una percolación del mineral y permitió una permeabilidad a la solución lixiviada. En cambio, en la columna 2 se efectuó una tasa de riego de  $11 \frac{l}{hm^2}$ , causando una menor percolación del mineral, debido a la poca permeabilidad que resultó en que la columna se inundara.
- A medida que aumenta la concentración de ácido oxálico en la solución, aumenta la remoción del hierro, comparando la columna 1 y 3, debido que estas columnas tuvieron una efectiva tasa de riego; resultando para la columna 1 una remoción de hierro del 99.18 % y en la columna 3 del 88.14 % para las concentraciones de ácido de 1 molaridad y 0.25 molaridad, respectivamente.
- El índice de blancura del caolín está directamente relacionado con el porcentaje de hierro removido sobre la superficie; comparando los resultados de las remociones de hierro (99.18 %, 88.14 % y 85.20%) con los índices de blancura obtenidos 88.92 %, 81.04 %, y 79.57 % respectivamente, se observa la misma tendencia.

- La realización de este método de lixiviación en columnas, permitió analizar el comportamiento del mineral, así como la compactación y permeabilidad en la columna del material, lo que resultará un factor importante en la fiabilidad de los resultados que se obtuvieron.
- La implementación de este nuevo método de blanqueo de caolín es muy factible y de bajo costo por la facilidad del proceso, de manera que se podría ejecutar este método de lixiviación en pilas a nivel industrial.

## Recomendaciones

- Se requiere antes del proceso de lixiviación realizar un mejor estudio teórico del caolín; por lo tanto, es necesario una caracterización física y química del mineral a utilizar, en la cual se conocerán ciertas propiedades y de esta manera se podrán evitar ciertas alteraciones en el proceso de lixiviación en columnas.
- Realizar una aglomeración adecuada del caolín con adherentes y equipos como el tambor aglomerador, con el propósito de realizar una agitación de las partículas ya irrigadas por la solución de aglomeración, logrando un procedimiento más óptimo. Permitiendo que las fuerzas cohesivas de tensión superficial, mantengan a las partículas compactadas, logrando su transporte y apilamiento, resultando una mezcla homogénea que logra la aglomeración del material más fino al material grueso (Escalona, 2007).
- Realizar pruebas y ensayos del caolín, como: permeabilidad, contenido de humedad y porcentaje de arcilla, ya que estas propiedades son fundamentales en la lixiviación; así se puede evitar el estancamiento de la solución concentrada en el mineral y no lograr una percolación adecuada de la solución lixivante.
- Realizar un blanqueo del caolín con ácido oxálico, debido a que tiene una alta efectividad para la lixiviación, logrando así mejores tasas de extracción e índices de blancura en los caolines (Panias et al., 1996). Asimismo, este es un ácido orgánico débil, presenta un menor riesgo de contaminación y su costo es bajo.
- Se recomienda a las industrias cerámicas que manufacturan productos como: vajillas de porcelana, adornos decorativos, porcelana sanitaria, accesorios para baño, tejas, baldosas, bloques para pisos y otros, realizar esté proceso de lixiviación, dado que aumentará el índice de blancura, mejorando la calidad de sus productos. Esto debido a que el porcelanato y varios productos cerámicos, deben tener un control de calidad y estrictas normas técnicas.

- Se recomienda también implementar este método de blanqueo de caolín por medio de lixiviación en pilas con ácido oxálico a nivel industrial, debido a que es muy factible y de bajo costo en la realización del proceso, esto mejora las propiedades de los caolines como el índice de blancura, haciéndolos más eficientes y rentables para la industria cerámica.

## BIBLIOGRAFÍA

- Ahumada, D. A. (2019). *Procedimiento de lixiviación en minerales oxidados con alto porcentaje de arcillas*. [Tesis de técnico, Universidad Técnica Federico Santa María]. Peumo Repositorio Digital USM. Obtenido de <https://hdl.handle.net/11673/47855>
- Ambikadevi, V., & Lalithambika, M. (2000). Effect of organic acids on ferric iron removal from iron-stained kaolinite. *Applied Clay Science*, 16, 133-145.
- Barros-Daza, M. J., & Bustamante-Baena, P. (2015). *Blanqueo de caolín por medio de lixiviación en pilas con ácido oxálico*. [Tesis de pregrado, Universidad Nacional de Colombia]. Repositorio Institucional UNAL. Biblioteca Digital. Obtenido de <https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/55241>
- Barros-Daza, M. J., Bustamante-Baena, P., & Bustamante-Rúa, M. (2016). Blanqueo de caolín por medio de lixiviación en pilas con ácido oxálico. *Respuestas*, 21(1), 65–76. doi:<https://doi.org/10.22463/0122820X.638>
- Barroso, S., & Ibáñez, J. (2014). *Introducción al conocimiento de minerales*. (1ra ed.). Madrid, España: Universidad Nacional de Educación a Distancia.
- Bartolomé, J. F. (1997). El Caolín: composición, estructura, génesis y aplicaciones. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 36(1), 7-19. Obtenido de <http://boletines.secv.es/upload/111222333.199736007.pdf>
- Broggi, I. (16 de abril de 2015). *Hidrometalurgia y lixiviación*. Obtenido de Lixiviación en pilas: <https://hydrometallurgyperu.wordpress.com/lixiviacion-en-pilas/>
- Cameselle, C., Núñez, M. J., Lema, J. M., & Pais, J. (1995). Leaching of iron from kaolins by a spent fermentation liquor: influence of temperature, pH, agitation and citric acid concentration. *Journal of Industrial Microbiology*, 14, 288-292.
- Casassa, F., & Sari, S. (diciembre de 2006). Aplicación del Sistema Cie-Lab a los vinos tintos. Correlación con algunos parámetros tradicionales. *Enología*, 5(3), 56-62. Obtenido de <https://inta.gob.ar/documentos/aplicacion-del-sistema-cie-lab-a-los-vinos-tintos-correlacion-con-algunos-parametros-tradicionales>
- Cornejo, P. I. (2016). *Depósitos minerales no metálicos del Ecuador*. Quito: Escuela Politécnica Nacional, Ingeniería Geológica. doi:10.13140/RG.2.2.24008.11523
- Coronado, J. A. (2012). *Influencia de los Productos Hidrofugantes en las propiedades superficiales de las cerámicas porosas utilizadas en cerramientos exteriores cara vista*. [Tesis de doctorado, Universidad Politécnica de Madrid]. Archivo Digital UPM. Obtenido de <https://oa.upm.es/10908/>

- Dhawan, N., Safarzadeh, M., Miller, J., Moats, M., & Rajamani, R. (2013). Crushed ore agglomeration and its control for heap leach operations. *Minerals Engineering*, 41, 53–70. doi:<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.08.013>
- Domic, E. (2001). *Hidrometalurgia: fundamentos, procesos y aplicaciones (1.ª ed.)*. Santiago, Chile: S.n.
- Escalona, L. M. (Julio de 2007). *Aglomerado y curado en el proceso de lixiviación de minerales*. Obtenido de Metsolver.com: <http://www.metsolver.com/Papers/dt3.pdf>
- Franconetti, J. M. (1947). *Contribución al estudio de los caolines argentinos*. [Tesis de doctorado, Universidad de Buenos Aires]. La Biblioteca Digital de la FCEN. Obtenido de [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0496\\_Franconetti.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0496_Franconetti.pdf)
- Galán, E., & Aparicio, P. (2006). Materias primas para la industria cerámica. *Seminarios de la Sociedad Española de Mineralogía*, 2, 31-49. Obtenido de [http://www.ehu.es/sem/seminario\\_pdf/SEMINARIO\\_SEM\\_2\\_031.pdf](http://www.ehu.es/sem/seminario_pdf/SEMINARIO_SEM_2_031.pdf)
- Gallarday, T. (2007). *Las Arcillas sector central del Perú (3era ed.)*. Lima: Universidad Nacional Mayor de San Marcos.
- Gómez, A., & Bustamante-Rúa, M. (2012). *Estudio del efecto de la fracción de ultrafinos, sobre blanqueo de caolines*. [Tesis de maestría, Universidad Nacional de Colombia].
- González, J. A., & Ruiz, M. (2006). Bleaching of kaolins and clays by chlorination of iron and titanium. *Applied Clay Science*, 33, 219–229.
- Grupo industrial Graiman. (2016). *Graiman*. Obtenido de <http://www.graiman.com/quienes-somos/>
- Hemley, J., & Jones, W. (1964). Chemical aspects of hydrothermal alteration with emphasis on hydrogen metasomatism. *Economic Geology*, 64(538-569).
- Howard, D., & Howard, M. (2008). *Introducción a la Cristalografía y Sistemas Cristalinos*. Universidad de Sonora, Departamento de geología, México.
- Instituto Tecnológico GeoMinero de España. (1991). *Minería química*. Madrid: Artes Gráficas MV. S.A.
- Küppers, H. (1992). *Fundamentos de la teoría de los colores*. México: Ediciones Gustavo Gili, S.A. de C.V.
- Lee, S. O., Tran, T., Jung, B. H., Kim, S. J., & Kim, M. J. (2007). Dissolution of iron oxide using oxalic acid. *Hydrometallurgy*, 87(3-4), 91-99.

- Lee, S. O., Tran, T., Park, Y. Y., Kim, S. J., & Kim, M. J. (2006). Study on the kinetics of iron oxide leaching by oxalic acid. *Int. J. Miner. Process*, 80, 144-152.
- Lorenz, W., & Gwosdz, W. (2004). Caolín y arcillas caoliníticas. En *Manual para la evaluación geológica-técnica de recursos minerales de construcción* (págs. 341-360). Hannover: Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe.
- Molina, L. I. (2018). *Identificación y análisis de agentes lixiviantes no convencionales para la recuperación de elementos de valor desde minerales, concentrados y escorias de fundición*. [Tesis de pregrado, Universidad de Concepción, Departamento de Metalúrgica]. Repositorio Bibliotecas UdeC. Obtenido de <http://repositorio.udec.cl/jspui/handle/11594/3594>
- Muñoz, A. M. (2010). *Blanqueo de caolines de la Unión Antioquia usando métodos hidro-electrometalúrgicos*. [Tesis de maestría, Universidad Nacional de Colombia]. Repositorio institucionalidad biblioteca digital. Obtenido de <https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/7332>
- Murray, H. (2007). *Science, Developments in Clay. Applied Clay Mineralogy* (Vol. 2). Amsterdam: Elsevier.
- Olivares, H. H. (2013). *Lixiviación columnar de minerales mixtos de cobre de baja ley con alto contenido de impurezas proveniente de la minera Hugo Ibarra Zenteno*. [Tesis de pregrado, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso]. Sistema de Biblioteca PUCV. Obtenido de [http://opac.pucv.cl/pucv\\_txt/txt-8500/UCF8900\\_01.pdf](http://opac.pucv.cl/pucv_txt/txt-8500/UCF8900_01.pdf)
- Ospina, A., & Blanco, E. (1994). *Análisis bibliográfico del blanqueo de caolín*. [Tesis de pregrado, Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Minas], Medellín.
- Panias, D., Taxiarchou, M., Paspaliaris, I., & Kontopoulos, A. (1996). Mechanism of Dissolution of Iron Oxides in Aqueous Oxalic Acid. *Hydrometallurgy*, 42, 257-265.
- Pérez, G. Z., Vargas, Y. C., & Córdoba, E. (2010). Beneficio de una arcilla caolinítica de la región de Barichara (Santander) para la fabricación de refractarios. *Dyna*, 77(164), 29-38. Obtenido de <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=49620414003>
- Portal Minero, S. A. (2006). *Manual General de Minería y Metalurgia*. Portal Minero Ediciones.
- Pruett, R. J., & Pickering, S. M. (2006). Kaolin. En J. E. Kogel, *Industrial Minerals & Rocks (7th edition)* (págs. 383-399). United States: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. Pp.
- Ruiz, M. C. (2013). *Hidrometalurgia*. Universidad de Concepción, Departamento de Ingeniería Metalúrgica.

Saikia, N. J., Bharali, D., Sengupta, P., Bordoloi, D., Goswamee, R., Saikia, P., & Borthakur, P. (2003). Characterization, beneficiation and utilization of akaolinite clay from Assam, India. *Applied Clay Science*, 24, 93-103.

Salisbury, E. (1986). *Tratado de mineralogía (4ª ed.)*. México: Compañía Editorial Continental.

Sánchez-Muñoz, L., & Carda, J. (2003). Materias primas y aditivos cerámicos. *Enciclopedia Cerámica*, 2.2, 88-93.

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

## ANEXOS

## Anexo 1 Análisis y resultados del porcentaje de hierro en el caolín

## Anexo 1.1 Análisis iniciales del porcentaje de hierro en el caolín

[Escriba aquí]



ORDEN No.: 485	FECHA RECEPCIÓN: 2021/09/13	FECHA DE ANALISIS: 2021/10/25
SOLICITANTE: Mauricio Torres	DIRECCIÓN: Cuenca	RUC/CEDULA: 0106631153
MUESTRA: Caolín	CANTIDAD:	CONDICION DE LA MUESTRA:
MUESTREADO POR: Cliente	ANALISIS SOLICITADO:	Hierro

**IDENTIFICACION DE LA MUESTRA:**

Identificación del cliente	Identificación del laboratorio
Caolín	485Q-1

**RESULTADOS: 475-Q1**

Análisis	Unidades	Método	Resultado	Límite mínimo de detección del método	Requisito
Hierro	g/Tonelada	Absorción Atómica	15820	0.089	N/A

**OBSERVACIONES:** El análisis por muestra se realizó por duplicado.

<LD: Menor al Límite de detección.

N/A: No Aplica.

  
Ing. Andrés Pérez  
Técnico Química

  
Ing. Mónica Tinoco  
Coordinadora Laboratorios




Av. 24 de Mayo 7-77 y Hernán Malo.  
Teléfono (593 7) 409 1000  
Cuenca - Ecuador

[www.uazuay.edu.ec](http://www.uazuay.edu.ec)

## Anexo 1.2 Análisis finales del porcentaje de hierro en el caolín

	<b>REPORTE DE RESULTADOS QUÍMICOS</b>	Código: SGCUDAL-F-004
		Versión: 3 Fecha: 2014/06/10

<b>ORDEN No.:</b>	<b>FECHA RECEPCIÓN:</b>	<b>FECHA DE ANALISIS:</b> 2021/12/15
<b>SOLICITANTE:</b> Mauricio Torres	<b>DIRECCIÓN:</b> Cuenca	<b>RUC/CEDULA:</b> 0106631153
<b>MUESTRA:</b> Caolín	<b>CANTIDAD:</b>	<b>CONDICION DE LA MUESTRA:</b> Ambiente
<b>MUESTREADO POR:</b> Cliente	<b>ANÁLISIS SOLICITADO:</b>	Hierro

**IDENTIFICACION DE LA MUESTRA:**

Identificación del cliente	Identificación del laboratorio
1 M	Q-01
0.5 M	Q-02
0.25 M	Q-03

**RESULTADOS: Q-01**

Análisis	Unidades	Método	Resultado	Límite mínimo de detección del método	Requisito
Hierro	g/Tonelada	Absorción Atómica	128.52	0.059	N/A

**RESULTADOS: Q-02**

Análisis	Unidades	Método	Resultado	Límite mínimo de detección del método	Requisito
Hierro	g/Tonelada	Absorción Atómica	2341	0.059	N/A

**RESULTADOS: Q-03**

Análisis	Unidades	Método	Resultado	Límite mínimo de detección del método	Requisito
Hierro	g/Tonelada	Absorción Atómica	1876	0.059	N/A

**OBSERVACIONES:** El análisis por muestra se realizó por duplicado.  
**<LD:** Menor al Límite de detección.  
**N/A:** No Aplica.

  
 Técnico

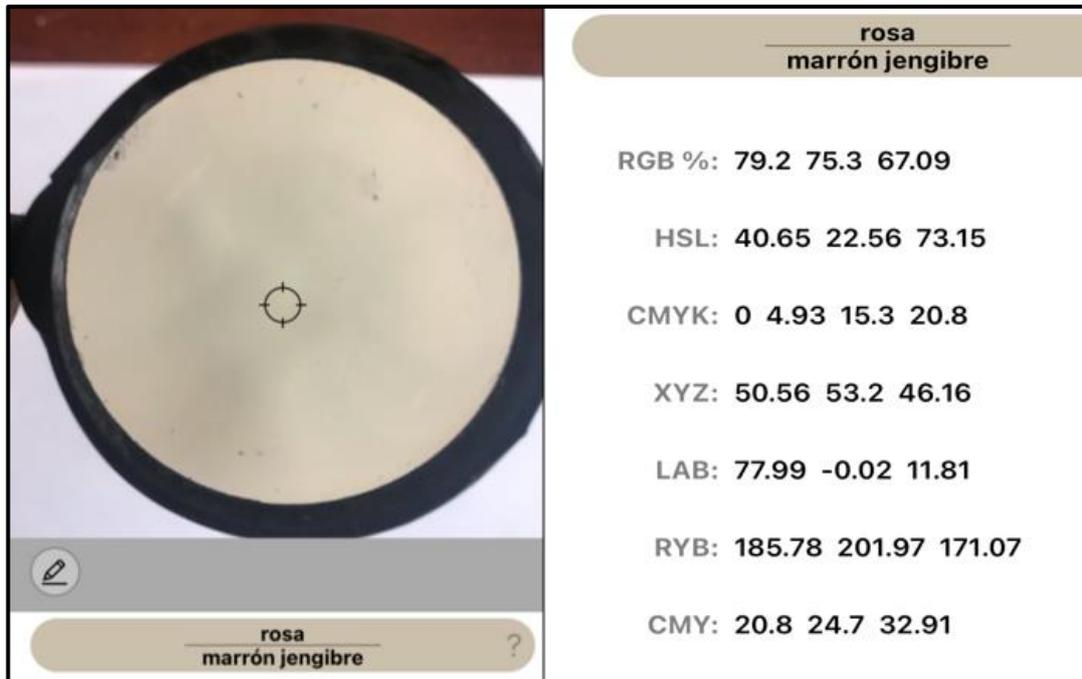


  
 Coordinadora

**Anexo 2** Resultados del índice de blancura del caolín

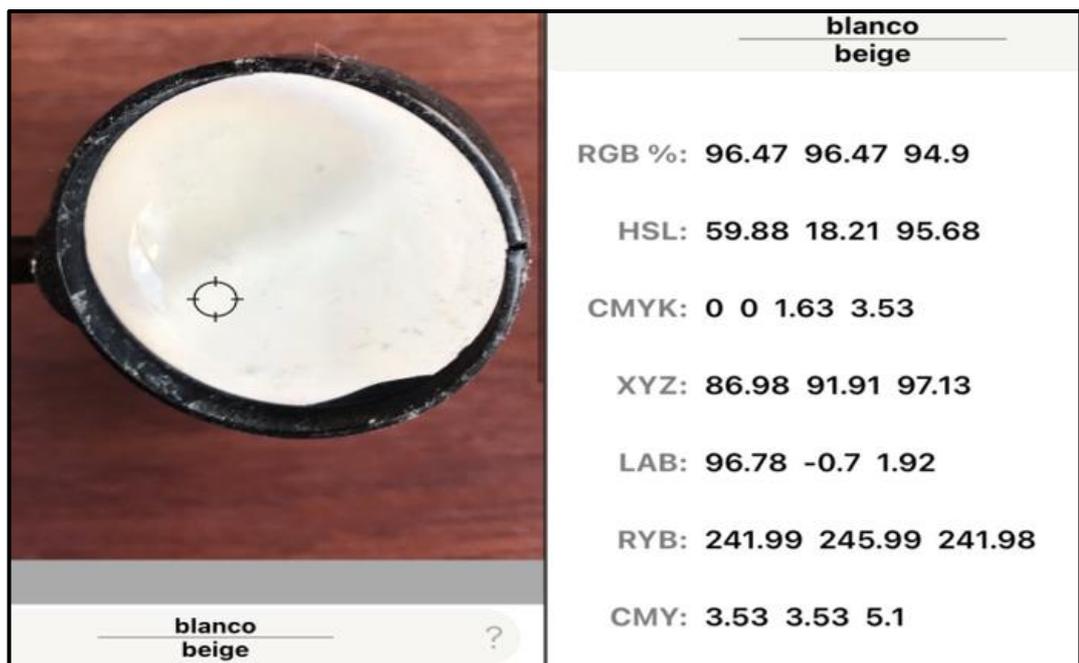
**Anexo 2.1** Comparación de los resultados del índice de blancura del caolín

**Caolín Inicial**

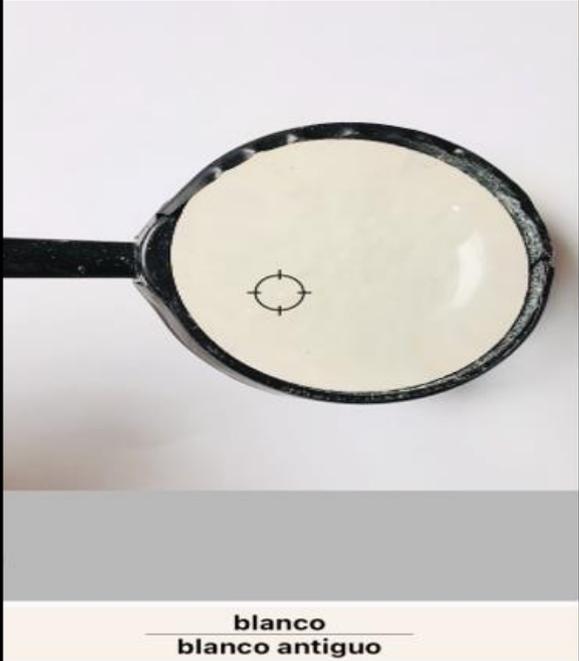


**Caolín Final**

**Columna 1 (1 Molaridad)**



## Columna 2 (0.5 Molaridad)

	<b>blanco</b> <b>blanco antiguo</b>
	<b>RGB %:</b> 98.05 94.9 90.59
	<b>HSL:</b> 34.69 65.63 94.32
	<b>CMYK:</b> 0 3.21 7.6 1.95
	<b>XYZ:</b> 85.61 89.6 88.38
	<b>LAB:</b> 95.83 0.83 6.25
	<b>RYB:</b> 244.88 250.02 231.01
	<b>CMY:</b> 1.95 5.1 9.41

## Columna 3 (0.25 Molaridad)

	<b>blanco</b> <b>lirio azul pálido</b>
	<b>RGB %:</b> 96.09 95.69 92.56
	<b>HSL:</b> 53.25 31.09 94.32
	<b>CMYK:</b> 0 0.41 3.67 3.91
	<b>XYZ:</b> 85.16 90.18 92.28
	<b>LAB:</b> 96.07 -1.05 3.96
	<b>RYB:</b> 237.16 245.02 236.02
	<b>CMY:</b> 3.91 4.31 7.44

**Anexo 3** Resultados de la solución lixiviada de las 3 columnas

