



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE QUÍMICA

“ESTUDIO DE LA LIXIVIACIÓN ÁCIDA DEL ALUMINIO  
CONTENIDO EN UN CAOLÍN POR MEDIO DE PRUEBAS  
CINÉTICAS Y FACTORIALMENTE DISEÑADAS”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

PRESENTA:

ULISES EFRAÍN GONZÁLEZ JIMÉNEZ

DIRECTOR DE TESIS:

JOSÉ ANTONIO BARRERA GODÍNEZ



CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX, 2018



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** M. en C. Antonio Huerta Cerdán  
**VOCAL:** Dr. José Antonio Barrera Godínez  
**SECRETARIO:** Dra. Rosa Elva Rivera Santillán  
**1er. SUPLENTE:** M. en C. Blanca Paz Díaz  
**2° SUPLENTE:** Dr. Francisco Javier Garfias Vázquez

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**Laboratorio 212, Edificio D, Depto. de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Química, UNAM**

**ASESOR DEL TEMA:**

**Dr. José Antonio Barrera Godínez**

---

**SUPERVISOR TÉCNICO:**

**Dr. Francisco Javier Garfias Vázquez**

---

**SUSTENTANTE:**

**Ulises Efraín González Jiménez**

---





## Resumen

A pesar de que el aluminio es uno de los metales más abundante en la corteza terrestre, este no fue uno de los primeros metales descubiertos por el hombre. La razón química es que el aluminio por ser un metal activo se encuentra siempre combinado en la naturaleza. Aunque el ser humano siempre ha tenido contacto directo con los minerales de aluminio, por ejemplo, las arcillas, sólo unos cuantos minerales de aluminio se explotan comercialmente. Las arcillas o el barro siempre se han utilizado y su valor depende primordialmente de su color, el cual es impartido por el hierro.

Hoy en día, la producción comercial de aluminio inicia con la extracción de la bauxita de las minas. La bauxita viene acompañada de otros minerales que contienen óxidos de hierro y silicio. Industrialmente, la bauxita se purifica mediante diversos procesos físicos y es convertida en alúmina a través del Proceso Bayer. Este proceso genera el lodo rojo, el cual es rico en hierro y se procesa para obtener otros metales como el galio o el germanio. Posteriormente, el lodo se estabiliza, para finalmente destinarlo para rellenar terrenos y barrancas. El efecto nocivo del lodo rojo en el ambiente se da principalmente por su gran volumen y su alta alcalinidad.

La tecnología de obtención del aluminio ha seguido el rumbo de la ruta alcalina porque a la fecha, no se ha dispuesto de una tecnología que permita separar al aluminio del hierro siguiendo una ruta ácida. La dificultad surge de que el aluminio y el hierro, además de ser abundantes, tienen un comportamiento químico muy parecido: son trivalentes, solubles a condiciones muy ácidas y muy alcalinas, son difíciles de precipitar, precipitan como hidróxidos, óxidos hidratados y forman complejos con los cloruros.

En los últimos años, se ha desarrollado el proceso denominado DGPC (despojo galvánico con piroconversión) para la eliminación de hierro en soluciones acuosas impuras, tanto sintéticas como industriales de diversas fuentes; inclusive, a escala laboratorio, se ha demostrado que es posible eliminar el hierro en forma de hematita de alta pureza. Dado que se cuenta con una metodología de eliminación del hierro a partir de soluciones ferríferas acuosas ácidas, ahora se puede ver técnicamente factible desarrollar un proceso ácido para separar al aluminio contenido en las arcillas. En un trabajo de investigación previo se pudo simular este proceso, aplicado a una arcilla, y ahora se puede iniciar la experimentación para así corroborar las predicciones e identificar los posibles problemas asociados al proceso. Por lo tanto, este trabajo tiene la finalidad de explorar experimentalmente una propuesta creada mediante la simulación para procesar a una arcilla por medio de una ruta ácida. Para facilitar la lixiviación del aluminio contenido en la arcilla se aplicó un pretratamiento. Con estos experimentos se trató de identificar a las variables con efecto estadísticamente significativo para proponer las condiciones más adecuadas para una máxima disolución del aluminio.

Las condiciones del proceso en que se obtuvieron mejores resultados de recuperación de aluminio fueron: 1) Concentración del ácido = 1 M, 2) temperatura de reacción = 60°C, 3) velocidad de agitación = 100 rpm y 4) tiempo = 2 horas.



## Índice

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Listado de tablas .....</b>  | <b>5</b>  |
| <b>Listado de figuras.....</b>  | <b>6</b>  |
| <b>1 Introducción .....</b>   | <b>7</b>  |
| 1.1 El aluminio .....   | 7         |
| 1.2 Proceso Bayer .....   | 12        |
| 1.3 Residuos del proceso Bayer .....                                  | 15        |
| 1.4 Producción de aluminio primario.....                              | 16        |
| 1.5 Lixiviación ácida del aluminio. ....                              | 18        |
| 1.6 Planteamiento del problema .....                                  | 19        |
| 1.7 Hipótesis .....   | 20        |
| 1.8 Objetivo .....  | 20        |
| <b>2 Antecedentes y fundamentos teóricos .....</b>                    | <b>21</b> |
| 2.1 Caolín .....  | 21        |
| 2.2 Lixiviación ácida del aluminio .....                              | 23        |
| 2.3 Análisis del proceso de lixiviación del aluminio en la caolinita. | 26        |
| 2.4 Mecanismos de transporte de masa.....                             | 27        |
| <b>3 Metodología experimental .....</b>                               | <b>31</b> |
| 3.1 Caracterización del caolín .....                                  | 32        |
| 3.2 Preparación de disoluciones .....                                 | 32        |
| 3.3 Pretratamiento térmico del caolín.....                            | 32        |



|   |           |
|---|-----------|
| <b>3.4 Lixiviaciones</b> .....  | <b>32</b> |
| 3.4.1 Armado del dispositivo .....  | 32        |
| 3.4.2 Control de la velocidad de agitación .....  | 32        |
| 3.4.3 Control de la temperatura .....   | 33        |
| 3.4.4 Control del tiempo .....  | 33        |
| <b>3.5 Cinética de lixiviación</b> .....  | <b>33</b> |
| 3.5.1 Efecto de la concentración de ácido en la cinética de lixiviación   | 33        |
| 3.5.2 Efecto del ion común en la cinética de lixiviación.....   | 34        |
| 3.5.3 Efecto de la velocidad de agitación en la cinética de lixiviación   | .34       |
| <b>3.6 Lixiviaciones experimentales</b> .....   | <b>34</b> |
| 3.6.1 Elaboración del diseño factorial .....  | 35        |
| 3.6.2 Ejecución de las pruebas .....  | 37        |
| 3.6.3 Preparación de las muestras para análisis químico .....   | 37        |
| <b>3.7 Caracterización del caolín crudo, calcinado y lixiviado por medio del MEB (Microscopio electrónico de barrido)</b> ..... | <b>37</b> |
| <b>4 Resultados y discusión de resultados</b> .....   | <b>38</b> |
| <b>4.1 Caracterización del caolín</b> .....   | <b>38</b> |
| <b>4.2 Caracterización del caolín crudo y calcinado por medio del microscopio electrónico de barrido (MEB)</b> .....            | <b>40</b> |
| <b>4.3 Cinética de lixiviación</b> .....  | <b>44</b> |
| 4.3.1 Efecto de la concentración del ácido .....  | 44        |
| 4.3.2 Efecto del ion común.....   | 46        |
| 4.3.3 Efecto de la velocidad de agitación .....   | 47        |
| <b>4.4 Lixiviaciones experimentales</b> .....   | <b>48</b> |
| <b>4.5 Caracterización del caolín lixiviado por medio del microscopio electrónico de barrido (MEB)</b> . .....                  | <b>54</b> |



|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>5</b> | <b>Conclusiones .....</b>               | <b>56</b> |
| <b>6</b> | <b>Referencias bibliográficas .....</b> | <b>57</b> |
| <b>7</b> | <b>Apéndice I .....</b>                 | <b>60</b> |
| <b>8</b> | <b>Apéndice II .....</b>                | <b>61</b> |
| <b>9</b> | <b>Apéndice III .....</b>               | <b>64</b> |



## Listado de tablas

|  |    |
|--|----|
| Tabla 1. Variables independientes (factores) y sus niveles de aplicación .....   | 35 |
| Tabla 2. Diseño factorial de variables y condiciones experimentales .....  | 36 |
| Tabla 3. Resultados de fluorescencia de rayos X del caolín.....  | 38 |
| Tabla 4. Resultados de las pruebas de cinética de lixiviación .....  | 44 |
| Tabla 5. Condiciones experimentales, con base en el diseño factorial.....  | 48 |
| Tabla 6. Resultados de las lixivaciones experimentales. ....   | 49 |
| Tabla 7. Resultados de las muestras replicadas.....  | 50 |
| Tabla 8. Efecto de las variables independientes, intervalo de insignificancia y resultados del análisis estadístico..... | 60 |
| Tabla 9. Porcentajes de recuperación de aluminio de las lixivaciones experimentales. ....                                | 67 |
| Tabla 10. Resultados de las pruebas de cinética de lixiviación con [HCl] igual a 6 M.....                                | 68 |
| Tabla 11. Resultados de las pruebas de cinética de lixiviación con [HCl] igual a 3 M.....                                | 68 |
| Tabla 12. Resultados de las pruebas de cinética de lixiviación con vel. de agitación igual a 200 rpm .....               | 68 |
| Tabla 13. Resultados de las pruebas de cinética de lixiviación con vel. de agitación igual a 100 rpm .....               | 69 |
| Tabla 14. Resultados de las pruebas de cinética de lixiviación sin agregar ion común.....                                | 69 |
| Tabla 15. Resultados de las pruebas de cinética de lixiviación agregando 24.6 g de KCl.....                              | 69 |



## Listado de figuras

|  |    |
|--|----|
| Figura 1. Principales empresas productoras de aluminio en el mundo.....                                  | 8  |
| Figura 2. Producción y consumo de aluminio mundial.....  | 10 |
| Figura 3. Consumo de aluminio por industria, miles de toneladas.....                                     | 11 |
| Figura 4. Diagrama de producción de aluminio primario.....   | 17 |
| Figura 5. Producción de caolín en México. 2005-2013.....   | 22 |
| Figura 6. Esquema de la alícuota tomada al realizar la lixiviación.....                                  | 26 |
| Figura 7. Esquema de una partícula esférica.....   | 26 |
| Figura 8. Perfiles de concentración derivados del transporte de masa.....                                | 27 |
| Figura 9. Diagrama representativo de la metodología experimental.....                                    | 31 |
| Figura 10. Difracción de rayos X del caolín.....   | 39 |
| Figura 11. Estructura cristalina del caolín crudo. 500X.....   | 40 |
| Figura 12. Estructura cristalina del caolín crudo. 8000X.....  | 41 |
| Figura 13. Estructura cristalina del caolín calcinado. 500X.....   | 41 |
| Figura 14. Estructura cristalina del caolín calcinado. 8000X.....  | 42 |
| Figura 15. Recuperación de aluminio en función del tiempo a diferentes concentraciones de HCl.....       | 45 |
| Figura 16. Recuperación de aluminio en función del tiempo agregando un ion común y sin agregarlo.....    | 46 |
| Figura 17. Recuperación de aluminio en función del tiempo a diferentes valores de RPM.....               | 47 |
| Figura 18. Efecto de las variables independientes tomando en cuenta el intervalo de insignificancia..... | 51 |
| Figura 19. Estructura cristalina del caolín lixiviado. 500X.....   | 54 |
| Figura 20. Estructura cristalina del caolín lixiviado. 8000X.....  | 55 |
| Figura 21. Imagen del reactor utilizado durante el trabajo experimental.....                             | 61 |
| Figura 22. Equipo de lixiviación completo.....   | 62 |
| Figura 23. Imagen del reactor al haber terminado la lixiviación.....                                     | 63 |



# 1 Introducción

## 1.1 El aluminio

El aluminio es un metal blanco plateado, el elemento 13 de la tabla periódica. Es uno de los metales más abundantes en la Tierra, representando más del 8% de la masa central de ésta. También es el tercer elemento químico más común en nuestro planeta después del oxígeno y el silicio. Al mismo tiempo, al reaccionar fácilmente con otros elementos, el aluminio puro no se encuentra en la naturaleza.

Formalmente, el aluminio se produjo por primera vez en 1824 y la humanidad tardó otros cincuenta años en aprender a producirlo a escala industrial. En el siglo XIX, el físico danés Christian Oersted, utilizó la electrólisis para obtener aluminio. La electrólisis o reducción electrolítica es el proceso que se utiliza para producir aluminio primario en la actualidad. La producción de aluminio primario requiere grandes cantidades de energía, alrededor de 15 MW/h. Por lo tanto, el mejor lugar para una fundición de aluminio es junto a una potente fuente de energía, preferiblemente renovable. [1]

Ligero, duradero y funcional; éstas son las cualidades que hacen del aluminio uno de los materiales clave de la ingeniería de nuestro tiempo. Se puede encontrar aluminio en los hogares, en los automóviles, en los trenes y aviones, en los teléfonos móviles y hasta en las computadoras que se usan diariamente, pero hace tan sólo 200 años se conocía muy poco sobre este metal. [2]

El aluminio ofrece una combinación de valiosas propiedades. Es uno de los metales más ligeros, casi tres veces más ligero que el hierro, pero también es caro, dúctil y resistente a la corrosión, ya que es un metal que se pasiva. No se magnetiza, es un gran conductor de electricidad y forma aleaciones con prácticamente todos los demás metales. [3]



Hoy en día, el aluminio ocupa el segundo lugar en el volumen de consumo entre todos los metales, sólo superado por el acero. En las próximas décadas la demanda de aluminio seguirá creciendo a un ritmo imparable. La evolución reciente de la industria automovilística, el rápido crecimiento de las ciudades, los nuevos usos potenciales del aluminio como sustituto del cobre en el sector de la energía, esta y muchas otras tendencias hacen que el aluminio esté bien situado para reforzar su posición dominante como material estructural clave del siglo XXI. [2]

El mercado del aluminio está formado por los productores de aluminio primario y sus aleaciones y los productores de aluminio a partir de materias primas transformadas (reciclaje del aluminio). Para producir aluminio primario se necesita extraer bauxita, convertirla en alúmina y posteriormente obtener aluminio puro por medio del proceso Hall-Héroult. Las mayores reservas de bauxita se concentran en las zonas tropicales y subtropicales, por lo que los principales niveles de producción son los de los países del sureste asiático, América Latina y África, así como también Australia. [4]

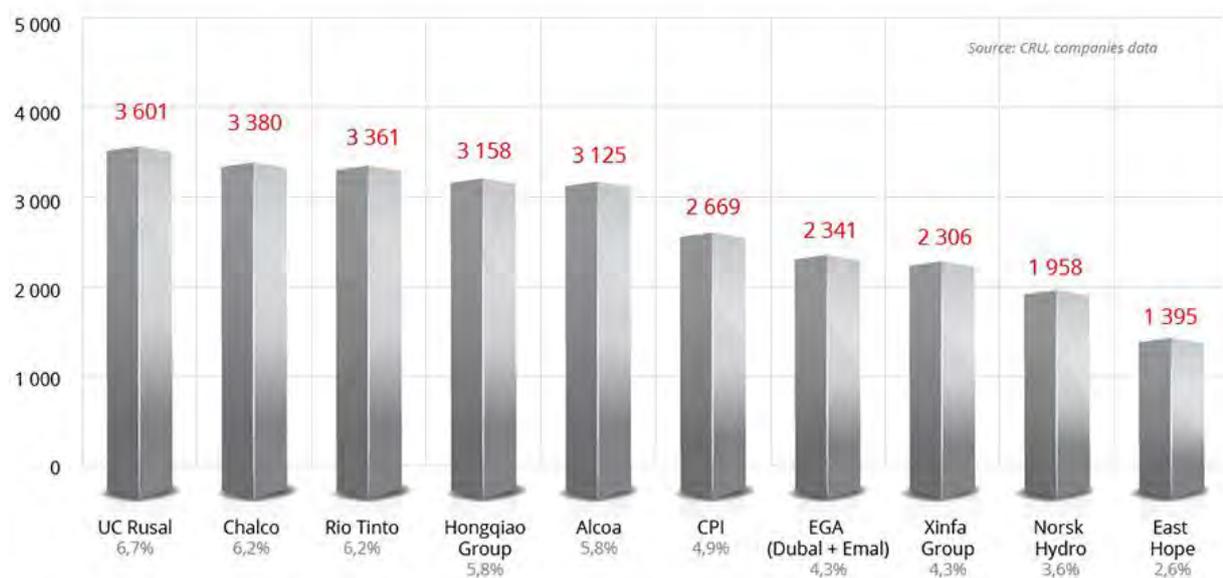


Figura 1. Principales empresas productoras de aluminio en el mundo. 2014 [4]



Actualmente, el mayor productor mundial de aluminio primario es la empresa rusa RUSAL, fundada en 2000. Sus activos incluyen instalaciones para la producción de aluminio, alúmina y bauxita situadas en Rusia y Ucrania, así como activos extranjeros como resultado de una serie de fusiones y adquisiciones en la década de 2000. El productor de metales más antiguo del mundo, también entre los diez primeros, es la empresa estadounidense Aluminium Company of America. Otra de las diez empresas más importantes, la australiana-británica Rio Tinto, es una de las empresas mineras y metalúrgicas diversificadas más grandes del mundo. En 2007 adquirió por un importe récord de 38,000 millones de dólares estadounidenses la empresa canadiense de aluminio Alcan (Aluminum Company of Canada Limited). Europa Occidental está representada en la lista de los principales productores por la empresa noruega Hydro. [4]. En los últimos años, toda una constelación de empresas chinas -Chalco, Hongqiao, Xinfu, East Hope- han entrado en la lista de los mayores productores en sentido ascendente, y su cuota de mercado crece constantemente. En la actualidad, el mercado chino del aluminio es el más grande del mundo en términos de volumen de producción; representa aproximadamente la mitad de todos los volúmenes mundiales.

Por último, las empresas indias Hindalco, Vedanta y otras están aumentando rápidamente sus volúmenes de producción. Se espera que la India se convierta en un gran exportador de aluminio al mercado internacional, ya que su crecimiento de la capacidad supera ya el nivel de la demanda nacional. [3]

La producción mundial de aluminio va en ascenso cada año como resultado de la creciente demanda de este metal. En promedio, la demanda mundial de aluminio crece entre un 5 y un 7% anual. Por ejemplo, el consumo mundial de aluminio primario en 2014 aumentó un 7% en comparación con 2013, alcanzando los 54,8 millones de toneladas. Y, según los datos de 2015, se espera que la demanda mundial aumente un 6% adicional, hasta alcanzar los 58 millones de toneladas. [4]

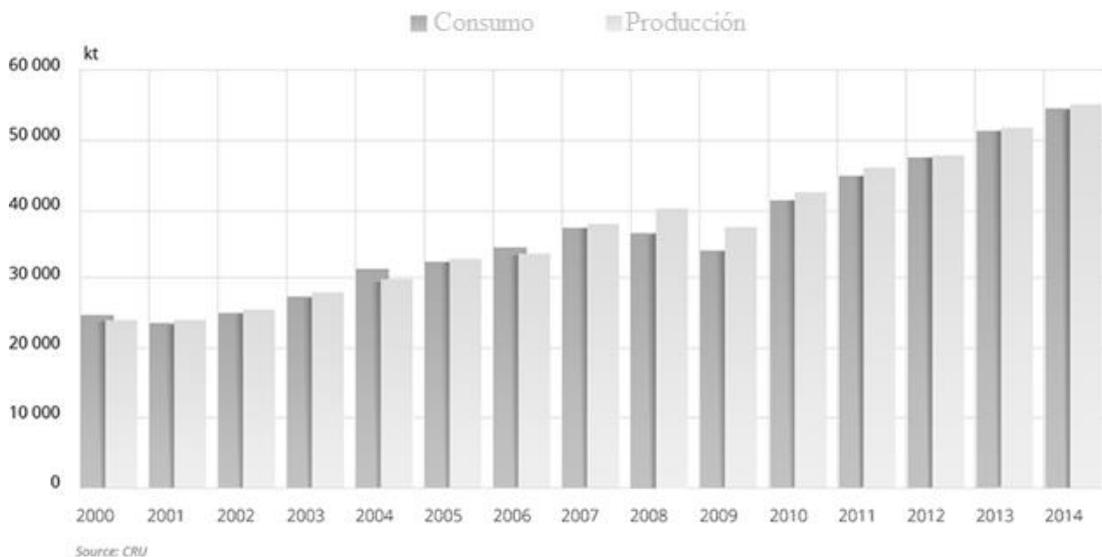


Figura 2. Producción y consumo de aluminio mundial [4]

La constante tendencia al alza se explica por el hecho de que el aluminio es el metal del progreso. Los desarrollos más modernos en la industria del automóvil, la construcción, la industria aeronáutica y la creación de nuevos aparatos implican la aplicación del aluminio. Hoy en día, el mercado mundial del aluminio puede dividirse convencionalmente en dos partes: China y el resto del mundo. Durante la última década, China ha registrado notables tasas de crecimiento económico, entre otras cosas, convirtiéndose en el mayor productor y consumidor de aluminio del mundo.

La República Popular China representa la mitad del volumen mundial de producción y consumo de aluminio; ningún otro país se acerca a China en esta medida. Además, China satisface toda su demanda de metal primario exclusivamente con su propia producción, por lo que a menudo se la considera separada del resto del volumen mundial. Los mercados europeos y estadounidenses, que ocupan el segundo y tercer puesto en volumen de consumo de aluminio, han demostrado un nivel de demanda elevado desde siempre debido al avanzado nivel de su desarrollo industrial.



Los mayores volúmenes de aluminio se utilizan en las industrias del transporte y la construcción: en 2014 representaban el 27% y el 25% del consumo, respectivamente. Las aleaciones de aluminio se utilizan para fabricar partes de fuselajes de aviones, partes de carrocerías de coches y trenes, partes de sistemas de combustión, sistemas de acondicionamiento, partes de motores etc. [4]

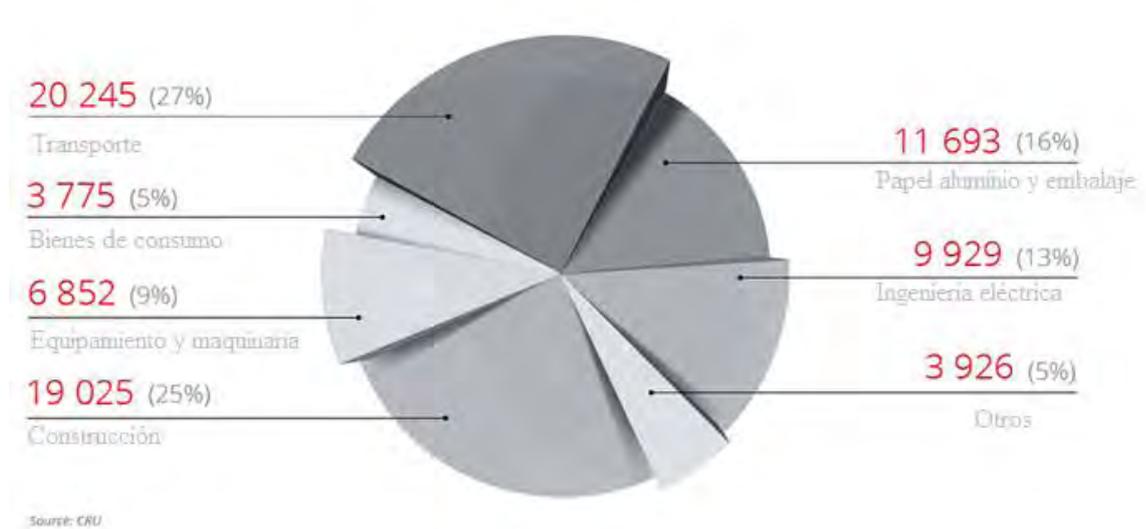


Figura 3. Consumo de aluminio por industria, miles de toneladas [4]



## 1.2 Proceso Bayer

El proceso Bayer es el medio más económico para obtener alúmina a partir de bauxita, dicho proceso fue inventado y patentado en 1887 por el científico austriaco Karl Josef Bayer. Para producir una tonelada de alúmina, se necesitan de dos a tres toneladas de bauxita, por lo que las refinerías de alúmina suelen estar situadas cerca de las minas y/o puertos de bauxita para el transporte eficiente de las materias primas y del producto final. [5]

Las etapas del proceso Bayer son:

### 1. Molienda

La bauxita es lavada y triturada, reduciendo el tamaño de las partículas y aumentando la superficie disponible para la etapa de digestión. La cal y el "licor gastado" (sosa cáustica devuelta de la etapa de precipitación) se añaden en los molinos para hacer una pasta bombeable.

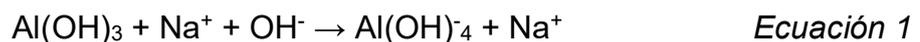
### 2. Desilicación

Las bauxitas que tienen altos niveles de sílice ( $\text{SiO}_2$ ) pasan por un proceso químico para eliminar esta impureza. La sílice puede causar problemas con la calidad del producto final.

### 3. Digestión

Se utiliza una solución de sosa cáustica caliente ( $\text{NaOH}$ ) para disolver los minerales que contienen aluminio en la bauxita (gibbsita, boehmita y diásporo) y formar una solución sobresaturada de aluminato de sodio.

Gibbsita:



Boehmita y Diásporo:





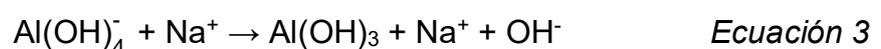
Las condiciones dentro del digestor (concentración de sosa cáustica, temperatura y presión) se establecen de acuerdo con las propiedades del mineral de bauxita. Los minerales con un alto contenido de gibbsita pueden procesarse a 140°C, mientras que la boehmita requiere temperaturas entre 200 y 280°C. La presión no es importante para el proceso como tal, pero se define por la presión de saturación de vapor del proceso. A 240°C la presión es de aproximadamente 3,5 MPa. A continuación, la mezcla se enfría en una serie de tanques de evaporación instantánea a unos 106°C y a presión atmosférica. Este vapor se utiliza para precalentar el licor usado.

#### 4. Clarificación/Sedimentación

La primera etapa de clarificación consiste en separar los sólidos (lodos rojos) de la solución sobresaturada (aluminato de sodio en solución) mediante sedimentación. Se añaden aditivos químicos (floculantes) para facilitar el proceso de sedimentación. El residuo de bauxita (lodos rojos) se colecta en el fondo de los tanques de sedimentación y se traslada a las cubas de lavado, donde pasa por una serie de etapas de lavado para recuperar la sosa cáustica (que se reutiliza en el proceso de digestión). Una separación eficiente de la solución sobresaturada de los residuos de la bauxita se realiza utilizando una serie de filtros de seguridad. El propósito de usar los filtros es asegurar que el producto final no esté contaminado con impurezas presentes en los residuos.

#### 5. Precipitación

En esta etapa, el hidróxido de aluminio se obtiene por cristalización de la solución sobresaturada de aluminato de sodio. El proceso de cristalización es impulsado por el enfriamiento progresivo del aluminato, resultando en la formación de pequeños cristales de hidróxido de aluminio (Al(OH)<sub>3</sub>, comúnmente conocido como “hidrato”), que luego crecen y se aglomeran para formar cristales más grandes. La reacción de precipitación es la inversa de la reacción de disolución de la gibbsita en la etapa de digestión:





## 6. Evaporación

El licor gastado se calienta a través de una serie de intercambiadores de calor y posteriormente se enfría en una serie de tanques flash. El condensado que se forma en los calentadores se reutiliza en el proceso, por ejemplo, como agua de alimentación de calderas o para el lavado de residuos de bauxita. El resto de la sosa cáustica se lava y se recicla en el proceso de digestión.

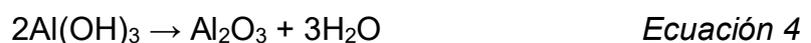
## 7. Clasificación

Los cristales de gibbsita formados en la etapa de precipitación se clasifican en rangos de tamaño. Esto se hace normalmente utilizando ciclones o tanques de clasificación por gravedad. Los cristales de tamaño grueso se destinan a la calcinación después de ser separados del licor gastado mediante filtración al vacío, donde los sólidos se lavan con agua caliente. Los cristales finos, después de ser lavados para remover impurezas orgánicas, son devueltos a la etapa de precipitación como semilla fina para la cristalización.

## 8. Calcinación

El producto final se calcina a temperaturas de hasta 1100°C para eliminar el agua en el compuesto, produciendo sólidos de alúmina (ver Ec. 4). Existen diferentes tecnologías de calcinación en uso, incluyendo calcinadores de suspensión de gas, calcinadores de lecho fluidizado y hornos rotativos.

La siguiente ecuación describe la reacción de calcinación:



La alúmina, un polvo blanco, es el producto final del Proceso Bayer, el cual se procesa posteriormente por medio del proceso Hall Hérault. [1]



### 1.3 Residuos del proceso Bayer

- Lodo rojo

El lodo rojo es una pasta espesa de color marrón rojizo que está compuesta de sílice, hierro, titanio y otros compuestos. Se dispone de él en áreas aisladas especiales, llamadas áreas de disposición de lodo. Las áreas de disposición de lodo están diseñadas para prevenir la filtración de las partículas alcalinas contenidas en el lodo al agua subterránea.

Una vez que las áreas de eliminación de lodo han sido llenadas, estas pueden ser recuperadas enterrándolas en arena, ceniza o tierra y plantando ciertos tipos de árboles y plantas allí. Aunque la recuperación total puede llevar años, al final el territorio volverá a su estado original.

Muchos investigadores no consideran el lodo rojo como un residuo porque se puede utilizar como materia prima. Por ejemplo, el escandio puede producirse a partir de él y a menudo es utilizado como un aleante en la fundición de aluminio. El escandio hace que las aleaciones de aluminio sean muy resistentes y se pueden utilizar en vehículos de motor, cohetes, equipos deportivos y en la producción de cables eléctricos.

El lodo rojo también se puede utilizar en la producción de hierro fundido, hormigón y metales de tierras raras. [1]



## 1.4 Producción de aluminio primario

El aluminio no se encuentra en la naturaleza en forma pura, por lo que se desarrolló un proceso electrolítico a partir de alúmina para producirlo. La producción de aluminio primario a partir de la electrólisis se desarrolló por primera vez en 1886 y se sigue utilizando hoy en día. A continuación, se describen de manera general las etapas del proceso:

- Extracción de bauxita.

El proceso de producción de aluminio primario comienza con la extracción de bauxita, un mineral rico en aluminio en forma de hidróxido de aluminio. Alrededor del 90% del suministro mundial de bauxita se encuentra en zonas tropicales.

- Producción de alúmina.

La bauxita puede estar cubierta por hasta 20 metros de roca y arcilla, por lo que toda esta capa que la cubre se rompe utilizando métodos como la perforación y el rasgado con excavadoras de gran tamaño. Una vez que la bauxita se tritura, generalmente se carga en camiones y vagones de ferrocarril para luego ser transportada a las plantas de trituración y lavado o a las reservas, antes de ser enviada a las refinerías de alúmina, que generalmente están situadas cerca de las minas de bauxita. [6]

- Proceso de reducción electroquímica.

La siguiente etapa es el proceso Hall-Héroult, en el que la alúmina se vierte en celdas de reducción especiales con criolita fundida a 950°C. A continuación, se aplica corriente eléctrica en la celda; esta rompe la unión entre los átomos de aluminio y oxígeno, lo que provoca la sedimentación del aluminio líquido en el fondo de la celda de reducción.

- Aluminio primario.

El aluminio primario es el producto final del proceso Hall-Héroult, el cual se funde en lingotes y se utiliza en la producción de aleaciones de aluminio para diversos fines.



- Procesos de conformado mecánico.

A través de los procesos de conformado, las aleaciones de aluminio son moldeadas a su forma requerida. Estos procesos se utilizan para poder fabricar una gran variedad de productos conocidos, tales como monoblocks, rines, fuselajes de aviones o cuerpos de naves espaciales etc. [1]

En la figura 4 se puede apreciar un diagrama general de obtención de aluminio primario



Figura 4. Diagrama de producción de aluminio primario



- Reciclado de aluminio.

A diferencia del hierro, el aluminio es resistente a la corrosión por lo que, después de su uso, puede ser refundido y reusado una infinidad de ocasiones. Otro beneficio es que el reciclado de aluminio requiere sólo el 5% de la energía que se necesita para producir la misma cantidad de aluminio primario. El reciclaje del metal puede permitir que la industria se desarrolle en el mundo. De acuerdo con estimaciones, la mayor parte del aluminio reciclado la consume el sector automotriz, le sigue, en menor medida, el sector de la construcción y, por último, la industria de los envases y los empaques.

En México se separan y recolectan grandes cantidades de las latas de aluminio; sin embargo, no se cuenta con la capacidad instalada necesaria para transformar la totalidad del metal recolectado. De ahí la importancia de incrementar el número de plantas recicladoras e impulsar la innovación tecnológica de esta actividad. [7]

### **1.5 Lixiviación ácida del aluminio.**

La tecnología de obtención del aluminio ha seguido el rumbo de la ruta alcalina porque a la fecha, no se ha dispuesto de una tecnología que permita separar al aluminio del hierro siguiendo una ruta ácida. La dificultad surge de que el aluminio y el hierro, además de ser abundantes, tienen un comportamiento químico muy parecido: son trivalentes, solubles a condiciones muy ácidas y muy alcalinas, son difíciles de precipitar, precipitan como hidróxidos, óxidos hidratados y forman complejos con los cloruros. De cualquier modo, debido al advenimiento de leyes ambientales más rigurosas sobre la disposición de residuos, la industria del aluminio estará obligada a desarrollar nuevos métodos de eliminación del hierro que eviten la formación de residuos contaminantes y que al mismo tiempo sean ambientalmente sustentables.

En los últimos años, se ha desarrollado el proceso denominado DGPC (despojo galvánico con piroconversión) para la eliminación de hierro en soluciones acuosas impuras tanto sintéticas como industriales de diversas fuentes; inclusive, a escala laboratorio, se ha demostrado que es posible eliminar el hierro en forma de hematita de alta pureza. El despojo galvánico es una variante de la extracción por solventes que permite extraer un metal y reextraerlo de la fase orgánica con la ayuda de un reductor. En el caso del hierro, su extracción es tan rápida y espontánea que difícilmente es



posible reextraerlo de la fase orgánica. Cuando se utiliza el DEHPA como extractante, se requiere una concentración de ácido en la solución acuosa de 6 M. Sin embargo, bajo el despojo galvánico, es posible reextraer el hierro utilizando una solución acuosa con un pH de tan sólo 1.5, equivalente a una acidez de ácido clorhídrico de 1.2 g/L. En esto radica el poder del despojo galvánico, es decir, tiene la capacidad de reextraer metales en condiciones menos intensas que las normales. Acoplado con el despojo galvánico, la piroconversión permite la obtención de óxido de hierro puro y cristalino. Esta aportación permite garantizar la separación del hierro del aluminio de manera que el aluminio pueda ser recuperado como alúmina, según se ha visto mediante la simulación de la ruta ácida. [8]

## 1.6 Planteamiento del problema

La aplicación del despojo galvánico podría permitir la separación del hierro disuelto durante la lixiviación del aluminio y lograr su separación y concentración en otro acuoso. Por lo tanto, de aplicarse este proceso se podría separar al hierro del aluminio creando la oportunidad de desarrollar una novedosa tecnología que permita obtener cloruro de aluminio y cloruro ferroso en soluciones acuosas separadas. Adicionalmente, la piroconversión es una técnica que acoplada al despojo galvánico ha permitido la obtención de óxido de hierro a partir del cloruro ferroso acuoso. Con lo cual se lograría la separación del aluminio del hierro.

Dado que se cuenta con una metodología de eliminación del hierro a partir de soluciones ferríferas acuosas ácidas, ahora se puede desarrollar un proceso para separar al aluminio contenido en las arcillas. En un trabajo previo se simuló este proceso aplicado a una arcilla, y ahora se puede iniciar la experimentación para así corroborar las predicciones e identificar los posibles problemas asociados al proceso. Por lo tanto, este trabajo tiene el propósito de validar una propuesta creada mediante la simulación del proceso para procesar a una arcilla por medio de una ruta ácida.

El caolín es una arcilla cuyo contenido de óxido de aluminio la hace representativa de la mayoría de las arcillas y cuyo bajo contenido de hierro facilita el estudio de la disolución del aluminio. Además, su descomposición térmica ha sido estudiada y en este trabajo esta descomposición podría facilitar la disolución del aluminio.

Por lo anterior, se propone comprobar la siguiente hipótesis:



## **1.7 Hipótesis**

La eficiencia de la lixiviación ácida del aluminio contenido en un caolín, será significativamente dependiente de la temperatura de reacción, de la concentración de ácido, la velocidad de agitación y del tiempo.

## **1.8 Objetivo**

Se validará un proceso propuesto para disolver al aluminio contenido en un caolín por medio del proceso de lixiviación variando las condiciones más importantes, las cuales son: concentración de la solución lixivante, temperatura de reacción, velocidad de agitación y tiempo, de modo que se pueda lograr su aprovechamiento de un modo ambientalmente sustentable.



## 2 Antecedentes y fundamentos teóricos

### 2.1 Caolín

La vida humana y la existencia de muchos organismos en este planeta están relacionadas con arcillas. La superficie catalítica de las arcillas tiene un valor esencial e importante para el origen de la vida. Arcillas minerales, como minerales de caolinita, esmectita, vermiculita, mica, de clorita y paligorskita y sepiolita, se encuentran entre los grupos de importantes y útiles minerales. Una de las arcillas minerales más importantes es la caolinita ( $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ).

La caolinita es el principal componente mineral del caolín, sin embargo, siempre habrá cierta cantidad de otros filosilicatos como esmectitas (p. ej. montmorillonita), minerales del grupo de la mica (p. ej. illita) y tectosilicatos (por ejemplo, feldespatos). El tipo y la cantidad de las impurezas dependen de las condiciones de los aluminosilicatos (principalmente feldespatos), la intemperie y la purificación industrial aplicada. Además, cuarzo ( $\beta$ - $SiO_2$ ), rutilo ( $TiO_2$ ), hematita ( $\alpha$ - $Fe_2O_3$ ), ilmenita ( $Fe_2O_3 \cdot TiO_2$ ), zircón ( $ZrO_2 \cdot SiO_2$ ), carbonatos (p.ej.  $FeCO_3$ ), sulfuros (p. ej.  $FeS_2$ ) y diversos tipos de hidróxidos de hierro y de aluminio, son los compuestos más comunes presentes en el caolín crudo. Estas impurezas son las que le dan diversos colores al mineral. Algunas propiedades importantes del caolín son su blancura, su inercia ante agentes químicos, es inodoro, aislante eléctrico, moldeable y de fácil extrusión; resiste altas temperaturas, no es tóxico ni abrasivo y tiene elevada refractariedad. Hoy en día, millones de toneladas de caolín se utilizan cada año en el mundo para una gran variedad de aplicaciones. [9]

La estructura y composición del caolín son fundamentales, ya que controlan las propiedades físicas y químicas que son importantes en la determinación de sus numerosas aplicaciones industriales, sin embargo, la mejora de las propiedades del caolín por métodos químicos es difícil debido a la alta pasividad de este material. Por lo que no se verá afectado de forma significativa por tratamientos ácidos o alcalinos, incluso en condiciones fuertes (soluciones concentradas y/o a altas temperaturas). [10]



La metacaolinita, una fase metaestable de caolinita ha sido reportada en la literatura como más reactiva bajo tratamientos químicos. La metacaolinita se obtiene por calcinación del mineral a temperaturas entre 550°C y 950°C. La calcinación ayuda a desarrollar un mayor brillo, hidrofobicidad, una mejor dispersión de la luz, un carácter dieléctrico mejorado y una mayor dureza. [11]

Los caolines calcinados a 600°C y 1100 °C encuentran aplicaciones en diversas industrias como el papel, al cual le confiere una mayor opacidad, recubrimientos de PVC en alambres y cables, caucho, plásticos, selladores, adhesivos y también como agentes pulidores. La hidrofobicidad se crea durante la calcinación y la química de la superficie se hace más compatible con los sistemas orgánicos. Esta propiedad se utiliza en caucho, plásticos, etc. El aumento de la dureza debido a la calcinación permite el uso de arcilla calcinada de partículas finas con fines de pulido, como en la pasta de dientes, para automóviles y metales blandos. La industria cerámica es también un buen consumidor de caolín. [12]

México cuenta con un gran número de yacimientos de caolín, representando alrededor de 84% a nivel nacional. Los estados que cuentan con el mayor número de yacimientos son Hidalgo, Zacatecas y Veracruz.

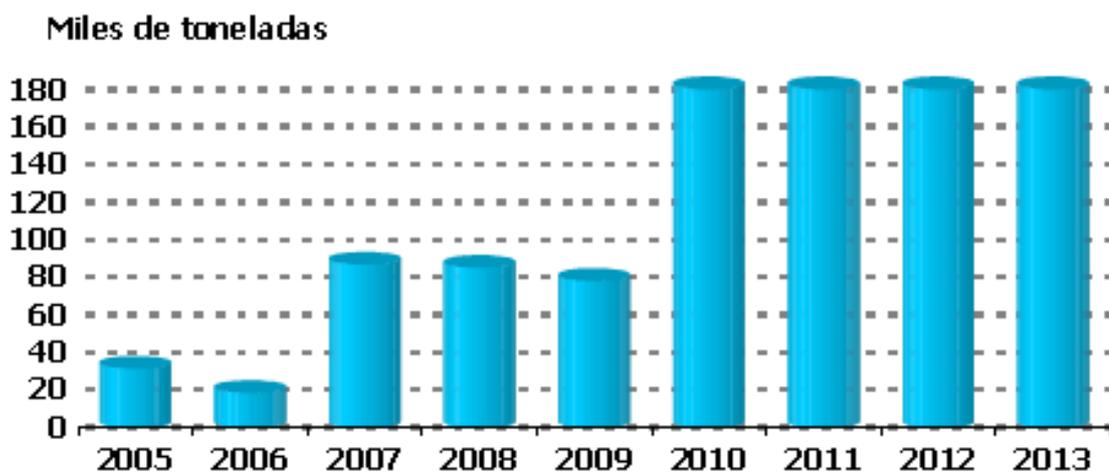


Figura 5. Producción de caolín en México. 2005-2013 [13]



La producción nacional de caolín fue de 669 mil toneladas, registrando en el periodo 2005-2013 mostrando un comportamiento mixto, en donde la producción más baja se presenta en 2006 con 18.85 mil toneladas y la más alta en 2013 con 669.860 mil toneladas, teniendo una tasa media anual de crecimiento de 46.6%. Los estados que aumentaron su producción de 2005-2013 fueron: Chihuahua con 53.8 % y Veracruz 1.3%. Las principales entidades productoras de caolín son: Veracruz, Guanajuato, Hidalgo, Jalisco y Michoacán. [13]

Los yacimientos de caolín en México son muy irregulares, se presentan en diversas calidades, tamaños muy heterogéneos y con impurezas como óxidos de fierro, cuarzo y sílice. Se canaliza principalmente a las industrias del cemento, pintura, cerámica, papel y hule. La mayor parte de los yacimientos de caolín se encuentran en terrenos ejidales.

La industria del caolín en México tiene amplias posibilidades de desarrollarse aún más y aprovechar la demanda existente. Entre las acciones que tendrían que emprenderse para hacer esto posible son: la realización de un inventario del mineral, lo cual permitiría identificar su vocación y consolidar la oferta hacia las industrias; por otro, la modernización de la cadena productiva garantizaría la elevación de la producción al nivel que requiere la demanda. Su mercado en orden de importancia es como sigue: la industria del cemento, pintura, papel y cerámicos. [13]

## **2.2 Lixiviación ácida del aluminio**

Una gran cantidad de procesos para la recuperación de alúmina a partir de arcillas y de otros minerales no bauxíticos se han propuesto, estos se han revisado y clasificado en dos grupos:

- (a) Procesos alcalinos, en los cuales el aluminio se lleva a la solución como ion aluminato,  $AlO_2^-$ , por lixiviación con soluciones de hidróxido de sodio concentrado.
- (b) Rutas de lixiviación ácida, donde el aluminio se disuelve en soluciones ácidas concentradas.

Para la extracción de aluminio a partir de minerales arcillosos, los procesos de lixiviación ácida son preferidos para el tratamiento de silicatos de aluminio y especialmente para el procesamiento del material caolinítico. La única diferencia en estos procesos es el tipo de solución ácida que se va a usar y la técnica que se llevará a cabo para la purificación del licor lixiviado.



El problema principal en todos los procesos de lixiviación que se llevan a cabo por medio de la ruta ácida es la co-lixiviación de hierro, potasio, calcio, magnesio y sodio. Todas estas impurezas deben ser removidas en las etapas posteriores del proceso. [14]

La caolinita es un mineral de silicato de dos capas que tipifica el grupo del caolín. La estructura está compuesta por una sola hoja tetraédrica de sílice y una sola hoja octaédrica de alúmina combinadas en una unidad de manera que las puntas de los tetraedros de sílice y una de las capas de la hoja octaédrica forman una capa común. Las unidades estructurales se mantienen unidas en el plano basal por enlace de hidrógeno entre los iones de oxígeno de la lámina tetraédrica y los iones hidroxilo de la lámina octaédrica. [15]

Como ya se había mencionado, para llevar a cabo una buena recuperación de aluminio, es necesario realizar un tratamiento térmico, este tratamiento de la arcilla se puede realizar en un rango de temperaturas que va desde 500°C hasta 900°C. La razón de realizar este tratamiento es debido a que la alúmina será más soluble y se generará una ruptura de la estructura cristalina del caolín, sin embargo, se cree también que el proceso aumenta la reactividad de la arcilla al afectar la transformación por deshidratación de la caolinita en metacaolinita, que se sabe es más reactiva y hace que la alúmina se extraiga fácilmente por medio de soluciones ácidas, también se favorecerá el transporte del ion hidrógeno hasta los sitios aniónicos de la red de la caolinita deshidratada (metacaolinita). [16]

Las condiciones de calcinación del caolín influyen fuertemente en la reactividad de los sólidos obtenidos; las mejores condiciones para la obtención de metacaolinita muy reactiva han sido discutidas por diferentes autores que reportaron valores entre 600°C y 800°C. [12]

En resumen, tres procesos principales inducidos por el calor se llevan a cabo durante la calcinación de la caolinita. El primer paso es la deshidroxilación endotérmica de la caolinita a una fase metaestable (metacaolinita), la cual se da a temperaturas que van desde 450°C a 700°C (Ec. 5).



El segundo paso es la formación de sílice amorfa y espinela cúbica (las estructuras normales de espinela son generalmente óxidos cúbicos con ocho sitios tetraédricos y cuatro octaédricos por unidad de fórmula), las cuales se originan por reacción exotérmica a temperaturas de hasta 950°C, a partir de la caolinita (Ec. 6). Por último, la mullita (Ec. 7), una fase termodinámicamente estable, se origina por una reacción exotérmica a 1100°C y la cristalización de cristobalita a partir de sílice amorfa se da posteriormente (Ec. 8). [12]

El proceso completo se describe en las siguientes reacciones químicas: [17]

450-700°C



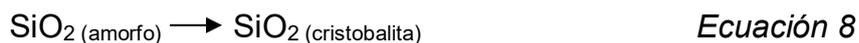
925-1050°C



>1050°C

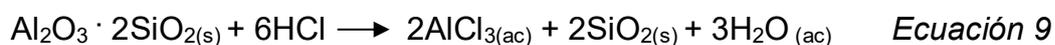


>1200°C



Existen diferentes soluciones que se pueden usar para la lixiviación extracción de alúmina, por ejemplo, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> y HNO<sub>3</sub>. Entre estos, el ácido clorhídrico tiene varias ventajas sobre otros ácidos, particularmente para el procesamiento de arcilla caolinítica pura. Entre ellas se incluyen la facilidad de filtración de los licores de la digestión, facilidad de eliminación de hierro y facilidad de recuperación. El problema más grave relacionado con el uso de ácido clorhídrico es la corrosión; sin embargo, el desarrollo de plásticos y cauchos resistentes a la corrosión resolvió parcialmente este problema, de modo que la corrosión ya no es un factor prohibitivo. [10]

La reacción química que se lleva a cabo durante la lixiviación es la siguiente:





### 2.3 Análisis del proceso de lixiviación del aluminio en la caolinita

La reacción que se llevará a cabo para el beneficio del metal de interés será la siguiente:

[Ec. 9]



El esquema general del proceso de lixiviación se mostrará a continuación:

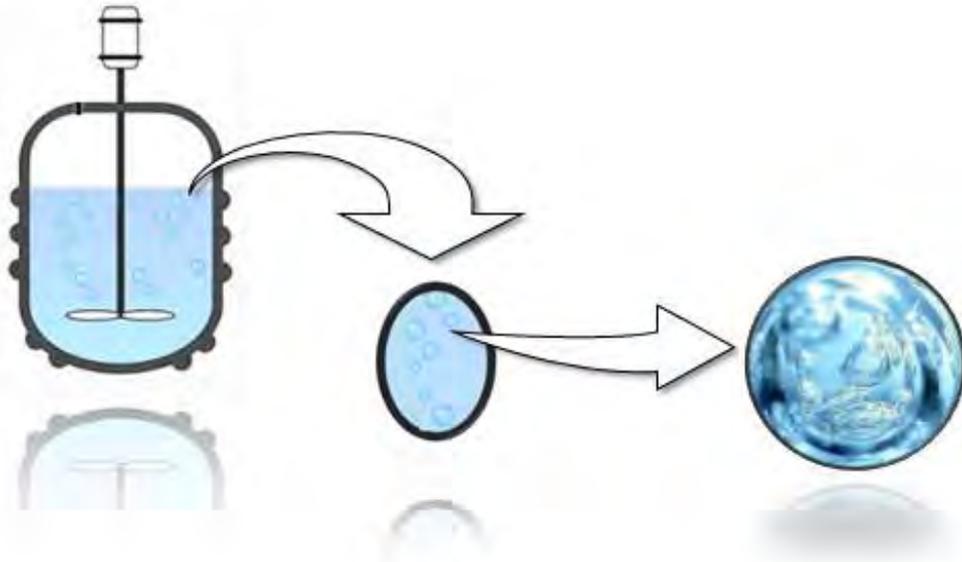


Figura 6. Esquema de la alícuota tomada al realizar la lixiviación

Radio inicial de la partícula ( $r_0$ )



Figura 7. Esquema de una partícula esférica



## 2.4 Mecanismos de transporte de masa

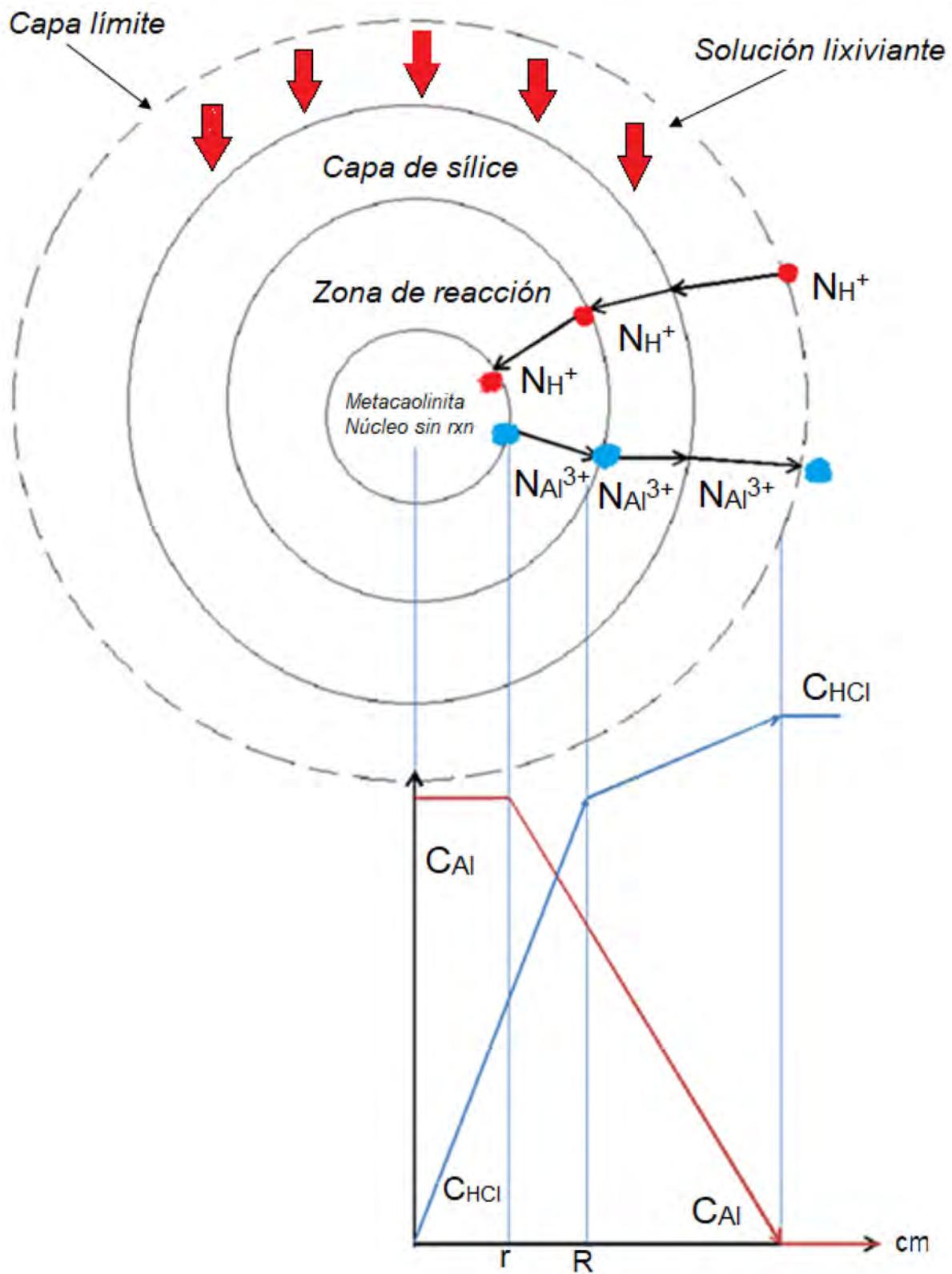


Figura 8. Perfiles de concentración derivados del transporte de masa



- El mecanismo en la cual se concentrará este trabajo será en la interacción de la solución con el sólido, esto involucra las siguientes etapas consecutivas:

1. Transporte del H<sup>+</sup> disueltos hacia la interface sólido-líquido.

$$4\pi R^2 k_{H^+} (C_{H^+}^b - C_{H^+}^*) = G_1 \quad \text{Ecuación 10}$$

2. Transporte del H<sup>+</sup> a través de una capa estéril o ganga de mineral hacia la superficie de reacción (difusión: poros; sólido).

$$\frac{4\pi r^2 D_{ef} (C_{H^+ SRx} - C_{H^+}^-_i)}{\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R}} = G_2 \quad \text{Ecuación 11}$$

3. Reacción química del H<sup>+</sup> con el mineral (reacciones; adsorción; químicas; electroquímicas).

$$4\pi r_c^2 k_s C_{H^+}^-_i = G_3 \quad \text{Ecuación 12}$$

4. Transporte del AlCl<sub>3</sub> (Al<sup>3+</sup>) solubles a través de la capa del estéril hacia la superficie sólido-líquido.

$$\frac{4\pi r^2 D_{ef} (C_{Al^{3+} SRx} - C_{Al^{3+}}^-_i)}{\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R}} \quad \text{Ecuación 13}$$

5. Transporte del AlCl<sub>3</sub> soluble hacia el seno de la solución.

$$4\pi R^2 k_{Cl^-} (C_{Al^{3+}}^b - C_{Al^{3+}}^*) \quad \text{Ecuación 14}$$



Para los minerales que presentan una mineralización relativamente homogénea a través de la ganga es posible aplicar el modelo del núcleo sin reaccionar, considerando las etapas de difusión a través de la sílice y de reacción en la superficie de las partículas de las especies mineralógicas presentes en el mineral. Dado que el mineral y la ganga contienen distintas especies mineralógicas, las cuales tienen cinéticas diferentes, la etapa limitante durante la lixiviación puede ser la reacción o la difusión al interior de la partícula, o en ciertos casos ambas. En términos de las resistencias individuales, correspondientes a las etapas de difusión a través de la capa de sílice y reacción en la superficie del sólido, el modelo del núcleo sin reaccionar queda expresado por la siguiente ecuación cinética:

$$\underbrace{-\frac{1}{4R^2\pi} \frac{dN_{H^+}}{dt}}_{\text{Superficie de la partícula}} = \underbrace{\frac{\sigma C_{Al^{3+}}}{r_c D_{ef}}}_{\text{Difusión}} + \underbrace{\frac{R^2}{r_c^2 k}}_{\text{Reacción}} \quad \text{Ecuación 15}$$

Solución:

$$t = \tau_R \left[ 1 - (1 - C_{H^+})^{1/3} \right] + \tau_{D_{ef}} \left[ 1 - 3(1 - C_{H^+})^{2/3} + 2(1 - C_{H^+}) \right] \quad \text{Ecuación 16}$$

A continuación, se muestra la deducción de la ecuación de la velocidad de lixiviación de una partícula de mineral para dos casos extremos:

- El caso en que la velocidad de lixiviación está controlada por la velocidad de difusión del reactivo lixivante a través del sólido (Etapa 2);
- El caso en que la velocidad de lixiviación está controlada por la velocidad de reacción entre el reactivo lixivante y la especie mineral (Etapa 3).



a) La velocidad de reacción (de consumo) del agente lixivante está dada por su velocidad molar de difusión. En la superficie genérica de radio  $r$  esta es:

$$-\frac{dN_{Al^{3+}}}{dt} = 4\pi r^2 D_{ef} \frac{dC_{Al^{3+}}}{dr} \Big|_{r=r} \quad \text{Ecuación 17}$$

Solución:

$$6D_{ef} C_D^b 4\pi = R^2 \delta_D \left( 1 - 3 \left( \frac{r_c}{R} \right)^2 + 2 \left( \frac{r_c}{R} \right)^2 \right) \quad \text{Ecuación 18}$$

Posteriormente se puede resolver lo relacionado con el tiempo, sin embargo, se continuará con el caso en que la velocidad de lixiviación está controlada por la velocidad de reacción entre el reactivo lixivante y la especie mineral (Etapa 3).

b) Etapa 3.- Ocurre la reacción química, en este caso la velocidad de reacción es proporcional al tamaño de la superficie del núcleo no reaccionado.

$$-\frac{dN_{H^+}}{dt} = -\sigma \frac{dN_{Al^{3+}}}{dt} = \sigma k C_{Al^{3+}} (4\pi r_c^2) \quad \text{Ecuación 19}$$

Solución:

$$t = \frac{\rho_{H^+}}{\rho k C_{Al^{3+}}} (R - r_c) \quad \text{Ecuación 20}$$



### 3 Metodología experimental

Se realizó un diagrama del trabajo experimental en el que se describen las etapas que se llevaron a cabo durante el proceso, posteriormente, cada etapa se detalla en el resto del capítulo. En la figura 9 se muestra el desarrollo completo del trabajo experimental.



Figura 9. Diagrama representativo de la metodología experimental



### **3.1 Caracterización del caolín**

Se caracterizó el caolín por medio de la técnica de fluorescencia de rayos X, el cual se realizó en la U.S.A.I. de la Facultad de Química. También se realizó una caracterización por medio de la técnica de difracción de rayos X.

### **3.2 Preparación de disoluciones**

Se prepararon disoluciones a tres diferentes concentraciones de ácido clorhídrico, las cuales fueron 1, 3 y 6 M. Durante la experimentación se ocuparon dos garrafones de ácido con una pureza de 37% y 37.7%, respectivamente. Se hicieron los cálculos estequiométricos pertinentes para estimar el volumen que se necesitaría para preparar dichas soluciones, tomando en cuenta que el volumen del reactor fue de 500 mL. También se preparó una solución de ácido clorhídrico con pH igual a 2, a un volumen de 4 litros, esto para diluir las alícuotas tomadas después de cada lixiviación.

### **3.3 Pretratamiento térmico del caolín**

Se aplicó un pretratamiento de calcinación al caolín antes de cada lixiviación, el cual consistió en introducir al horno una muestra de 30 g durante 30 minutos a una temperatura de 650 °C. Estas condiciones se determinaron con base a la revisión de la literatura y experimentos previos. [8]

### **3.4 Lixiviaciones**

#### **3.4.1 Armado del dispositivo**

Se armó un dispositivo experimental que permite controlar la temperatura y la velocidad de agitación en un reactor de vidrio con capacidad de 500 mL, el cual se describe a continuación.

#### **3.4.2 Control de la velocidad de agitación**

El reactor cuenta con un equipo electrónico en el cual se pueden controlar las revoluciones por minuto, este equipo tiene sujeto el agitador con una propela, la cual quedó hasta el fondo del reactor. Las velocidades de agitación que se usaron fueron de 100, 150 y 200 rpm.



### **3.4.3 Control de la temperatura**

La temperatura del reactor se mantuvo fija con ayuda de un baño termostático. Se diseñó un sistema de recirculación para el agua, de modo que la solución dentro del enchaquetado modificara su temperatura. El baño termostático tenía equipado un aparato electrónico en donde se configuraba la temperatura a la que se iba a trabajar. No obstante, antes de realizar cada lixiviación, se verificaba la temperatura del baño con un termómetro. Las temperaturas de trabajo fueron de 30, 45 y 60 °C.

### **3.4.4 Control del tiempo**

Usando un cronómetro, se controló el tiempo de cada lixiviación. Las pruebas se realizaron a tres diferentes tiempos, 30, 60 y 120 minutos.

En el apéndice II se muestran imágenes de la experimentación realizada, mostrando todos los puntos anteriores.

## **3.5 Cinética de lixiviación**

Se realizaron tres pares de pruebas cinéticas (6 experimentos) para conocer el tiempo mínimo de lixiviación y para analizar el efecto de cambiar las condiciones de trabajo en las variables independientes.

### **3.5.1 Efecto de la concentración de ácido en la cinética de lixiviación**

El primer par de experimentos consistió en variar la concentración del ácido durante la lixiviación. Primero se usó una concentración de HCl igual a 6 M, la temperatura se fijó a 60 °C, el tiempo fue de 2 horas y la velocidad de agitación fue de 150 rpm. Se preparó la solución de ácido, luego se introdujo dentro del reactor y se esperó a que ésta subiera su temperatura hasta los 60 °C, también se fijó la velocidad de agitación. Posteriormente se hizo el pretratamiento de calcinación al caolín y luego de que transcurrieran los 30 minutos, se sacó del horno y con ayuda de un embudo metálico se introdujo el mineral en el reactor, comenzando la lixiviación.

Durante la lixiviación se tomaron muestras de la solución lixivante a tiempos de 5, 10, 20, 30, 45, 60, 90 y 120 minutos. A cada una de estas muestras se les midió el pH y la conductividad, posteriormente, se tomaron alícuotas de 1 mL, las cuales se diluyeron con HCl (pH=2) hasta aforar a 100 mL, finalmente se filtraron las muestras tomadas a cada tiempo indicado.



Luego de esto, se rotularon las muestras para su posterior análisis. Los sólidos de las filtraciones se juntaron en una bolsa para disponer de ellos adecuadamente. En el segundo experimento se hizo exactamente el mismo procedimiento, sólo que se cambió la concentración del ácido a 3 M y las alícuotas que se tomaron fueron de 2 mL. Las demás condiciones se fijaron igual que la primera prueba.

### **3.5.2 Efecto del ion común en la cinética de lixiviación**

El segundo par de experimentos consistió en analizar el efecto del ion común, en este caso el cloruro. El procedimiento de esta prueba fue exactamente el mismo que la anterior, a excepción de que la concentración del ácido fue de 6 M y se agregaron 24.6 g de KCl al reactor, antes de agregar el caolín calcinado. La velocidad de agitación y la temperatura fueron las mismas, 150 rpm y 60 °C, respectivamente. El cuarto experimento consistió en realizar el mismo procedimiento de la prueba anterior, sólo que en este caso no se agregó KCl, todas las demás condiciones se fijaron de la misma manera.

### **3.5.3 Efecto de la velocidad de agitación en la cinética de lixiviación**

La tercera pareja de experimentos consistió en analizar el efecto de la velocidad de agitación. El experimento 5 se realizó igual que la primera pareja de experimentos, solo que se la velocidad de agitación fue de 200 rpm.

El experimento 6 consistió en dejar la velocidad de agitación a 100 rpm. El resto de las condiciones no sufrieron modificaciones.

## **3.6 Lixiviaciones experimentales**

Se realizó un diseño factorial para llevar a cabo las lixiviaciones. Según este diseño, se propusieron realizar 16 experimentos, variando las diferentes condiciones a las que se hicieron las lixiviaciones. Para cada experimento se modificó la temperatura, tiempo, velocidad de agitación y concentración del ácido, según fuera el caso. Una vez hecho el diseño, se ordenaron aleatoriamente los experimentos y se realizó el mismo procedimiento que en las pruebas cinéticas. Se realizaron 4 experimentos más llamados puntos centrales (Cp), estos tenían la finalidad de proporcionar los datos estadísticos para poder calcular la banda de insignificancia. El intervalo de insignificancia se estimó de acuerdo con los datos mostrados en el apéndice I.



### 3.6.1 Elaboración del diseño factorial

El diseño factorial se plasmó en una tabla en donde se colocaban las variables independientes en función de un valor máximo y un valor mínimo, adicionalmente se colocan las condiciones a las cuales se harán los puntos centrales, a continuación, se muestra el diseño:

Tabla 1. Variables independientes (factores) y sus niveles de aplicación

| Variables independientes     | Niveles |     |     |
|------------------------------|---------|-----|-----|
|                              | -       | Cp  | +   |
| Concentración de HCl, [M]    | 1       | 3   | 6   |
| Temperatura de rxn, T (°C)   | 30      | 45  | 60  |
| Velocidad de agitación (rpm) | 100     | 150 | 200 |
| Tiempo de rxn, t (min)       | 30      | 60  | 120 |



Tabla 2. Diseño factorial de variables y condiciones experimentales

| Orden de ejecución | No. de experimento | X1      | X2     | X3                           | X4      |
|--------------------|--------------------|---------|--------|------------------------------|---------|
|                    |                    | HCl [M] | T (°C) | Velocidad de agitación (RPM) | t (min) |
| 6                  | 1                  | +       | -      | +                            | +       |
| 2                  | 2                  | +       | -      | +                            | -       |
| 12                 | 3                  | +       | -      | -                            | +       |
| 17                 | 4                  | +       | -      | -                            | -       |
| 1                  | 5                  | +       | +      | +                            | +       |
| 5                  | 6                  | +       | +      | +                            | -       |
| 3                  | 7                  | +       | +      | -                            | +       |
| 20                 | 8                  | +       | +      | -                            | -       |
| 19                 | 9                  | -       | -      | +                            | +       |
| 10                 | 10                 | -       | -      | +                            | -       |
| 11                 | 11                 | -       | -      | -                            | +       |
| 4                  | 12                 | -       | -      | -                            | -       |
| 13                 | 13                 | -       | +      | +                            | +       |
| 7                  | 14                 | -       | +      | +                            | -       |
| 16                 | 15                 | -       | +      | -                            | +       |
| 8                  | 16                 | -       | +      | -                            | -       |
| 9                  | 17                 | Cp      | Cp     | Cp                           | Cp      |
| 14                 | 18                 | Cp      | Cp     | Cp                           | Cp      |
| 15                 | 19                 | Cp      | Cp     | Cp                           | Cp      |
| 18                 | 20                 | Cp      | Cp     | Cp                           | Cp      |



### **3.6.2 Ejecución de las pruebas**

El procedimiento de los 20 experimentos factoriales fue el mismo que el de las pruebas cinéticas, el cual consistía en la preparación de la solución, pretratamiento del caolín y calentamiento de la solución. Para estas pruebas factoriales no se analizó como variable independiente al ion común.

Es importante señalar que tampoco se tomaron muestras para filtración después de cada cierto tiempo, solamente se tomaron muestras al tiempo final establecido en el experimento, el cual podía ser de 30, 60 y 120 minutos. Después de tomar cada muestra se procedía a filtrar la solución y tomar alícuotas de 2 mL para su posterior aforo con ácido con un valor de pH igual a 2.

### **3.6.3 Preparación de las muestras para análisis químico**

Las muestras que se aforaron a 100 mL con ácido clorhídrico pH igual a 2, se rotularon debidamente según el número de experimento y la fecha en que se realizó. Se obtuvieron 75 muestras para análisis químico. Posteriormente, se realizaron réplicas de 7 muestras, las cuales se analizaron con la finalidad de corroborar los resultados obtenidos. Asimismo, se calculó la desviación estándar a cada muestra replicada (ver tabla 7) y siguiendo el método de Murphy [18], se calculó el intervalo de confianza (ver figura 18) para poder realizar un mejor análisis de los resultados. En el apéndice III se muestran los cálculos que se realizaron para obtener el intervalo de confianza.

La técnica que se utilizó para el análisis de las muestras fue por EAA, la cual se realizó en el laboratorio de análisis por vía húmeda, en el conjunto D de la Facultad de Química.

## **3.7 Caracterización del caolín crudo, calcinado y lixiviado por medio del MEB (Microscopio electrónico de barrido).**

Se tomaron fotografías por medio del MEB para analizar la estructura cristalina del caolín crudo, después de la calcinación y después de la lixiviación. Las fotografías se realizaron en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAI), en el edificio H, de la Facultad de Química.



## 4 Resultados y discusión de resultados

### 4.1 Caracterización del caolín

Los resultados de fluorescencia de rayos X se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Resultados de fluorescencia de rayos X del caolín

| Caolín blanco                   |        |
|---------------------------------|--------|
| %SiO <sub>2</sub>               | 64.52  |
| %TiO <sub>2</sub>               | 0.516  |
| %Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 29.765 |
| %Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2.63   |
| %MnO                            | 0.297  |
| %MgO                            | 0.234  |
| %CaO                            | 2.222  |
| %Na <sub>2</sub> O              | -0.333 |
| %K <sub>2</sub> O               | 2.355  |
| %P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.108  |
| Suma                            | 99.94  |
| PXC                             | 15.93  |

Nota: La muestra se llevó a base calcinada como tratamiento previo a la preparación de la perla. En la tabla se reportan anexos los datos de la pérdida por calcinación (PXC).

Observando la tabla 3 se puede decir que la composición de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es alta comparada con los demás compuestos presentes, por lo que se espera una recuperación alta de aluminio, aunque también dependerá de las condiciones de la lixiviación. Los resultados de la difracción de rayos X se muestran en la figura 10.

Facultad de Química, USAI, UNAM México  
Caolinita (Coupled TwoTheta/Theta)

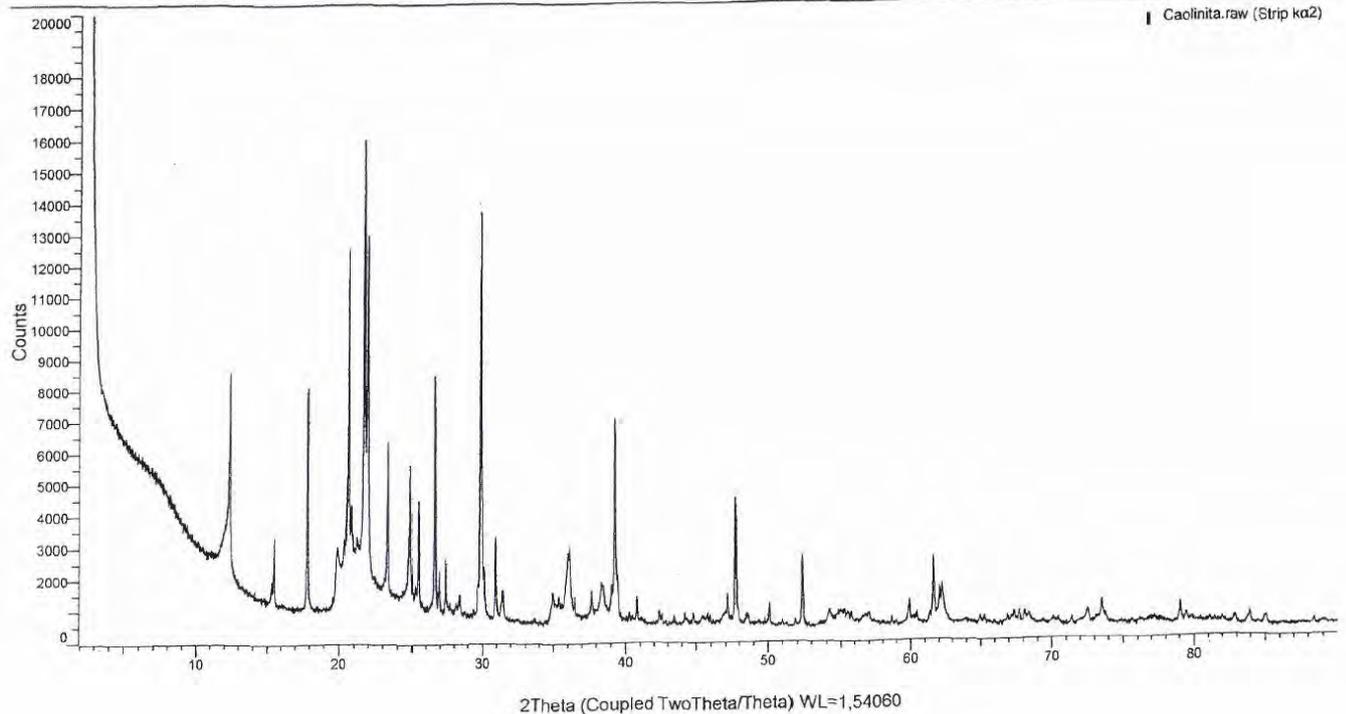


Figura 10. Difracción de rayos X del caolín

En el difractograma se observan una serie de señales, los cuales pueden representar a los compuestos en mayor abundancia contenidos en el caolín. Lamentablemente no se tiene debidamente etiquetado el difractograma, pero por los resultados obtenidos en la fluorescencia de rayos X, se sabe que las dos especies predominantes en el caolín son la caolinita y el cuarzo.



## 4.2 Caracterización del caolín crudo y calcinado por medio del microscopio electrónico de barrido (MEB)

Las fotografías tomadas con el MEB del caolín crudo y calcinado se muestran a continuación.

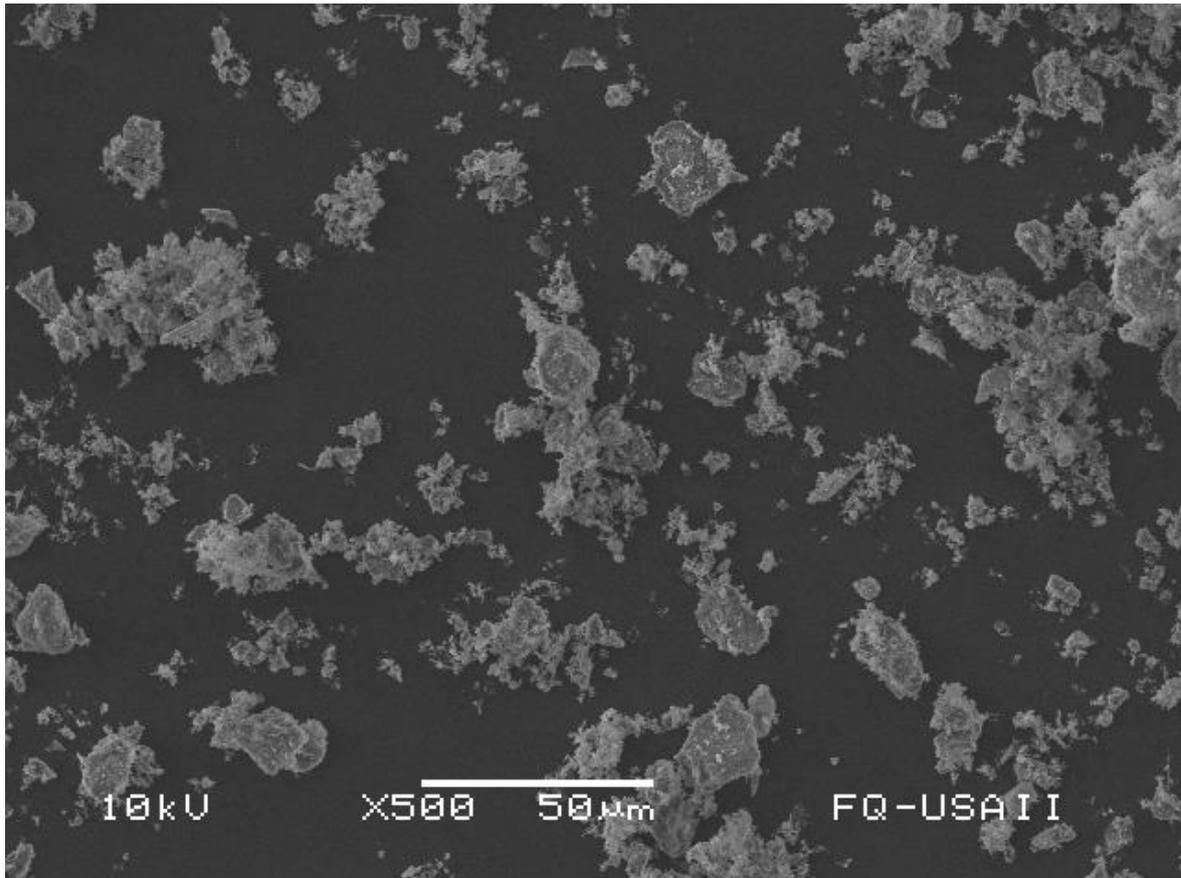


Figura 11. Estructura cristalina del caolín crudo. 500X

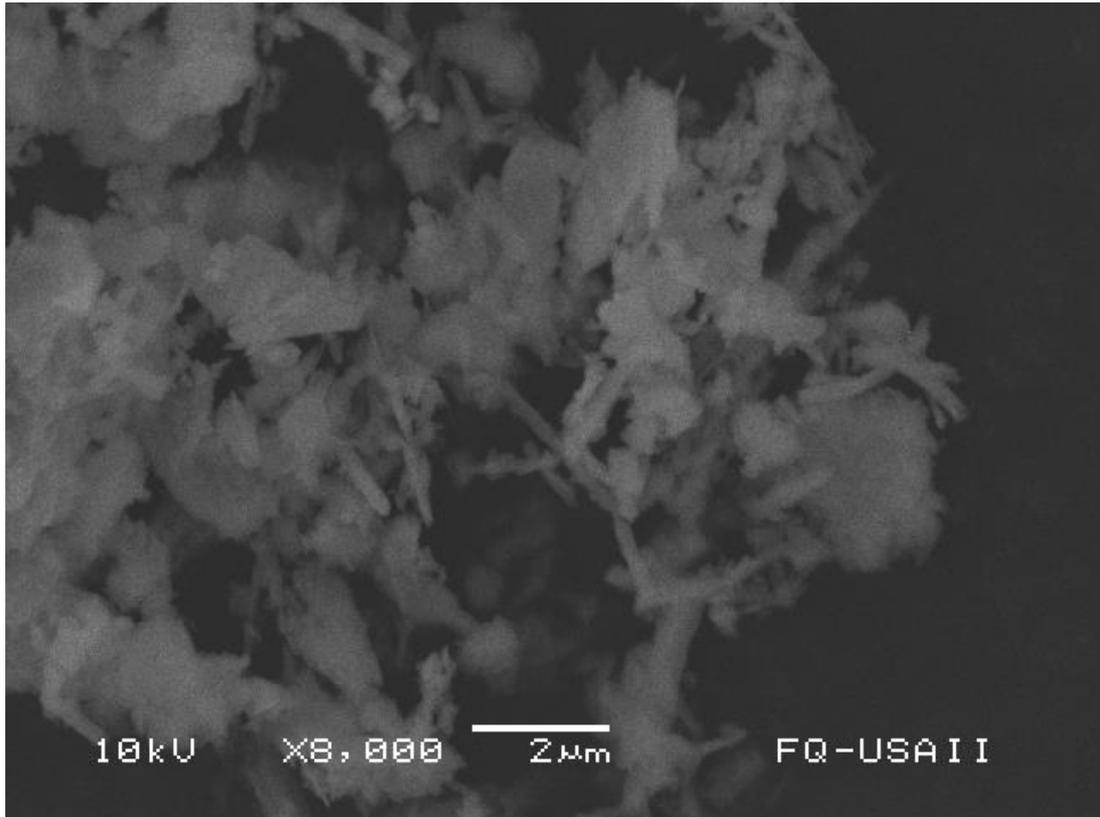


Figura 12. Estructura cristalina del caolín crudo. 8000X

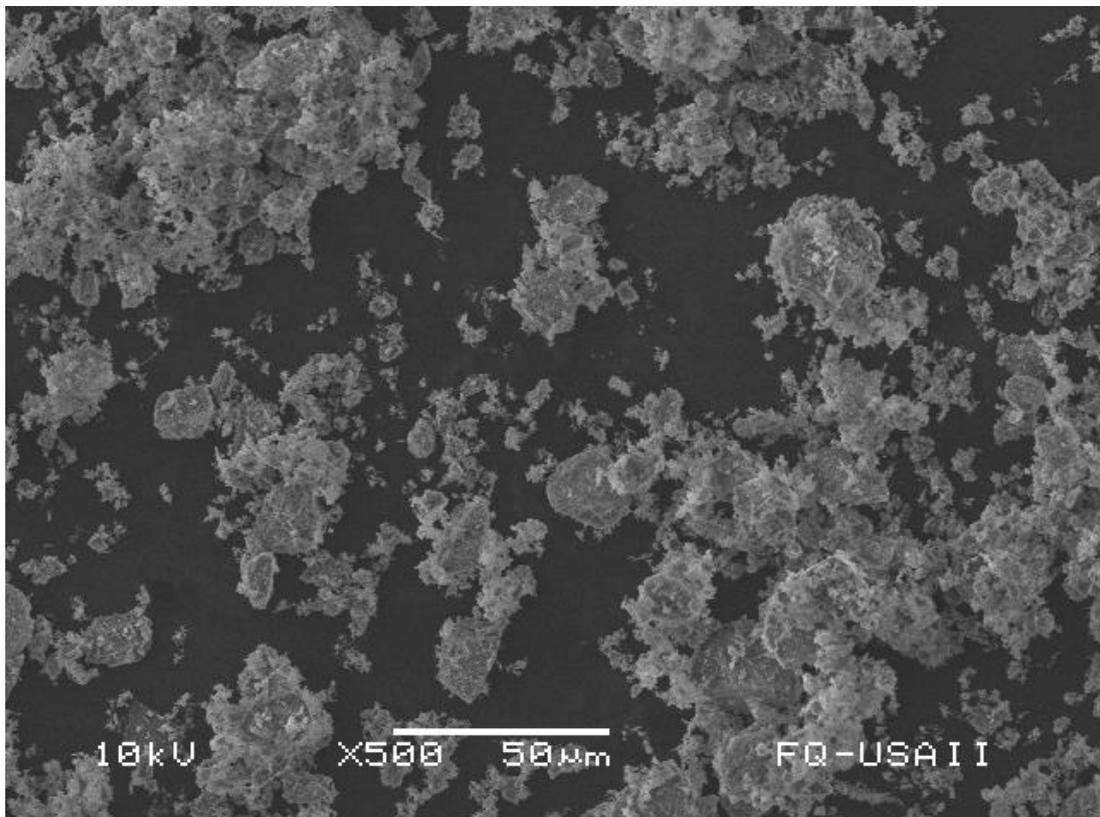


Figura 13. Estructura cristalina del caolín calcinado. 500X

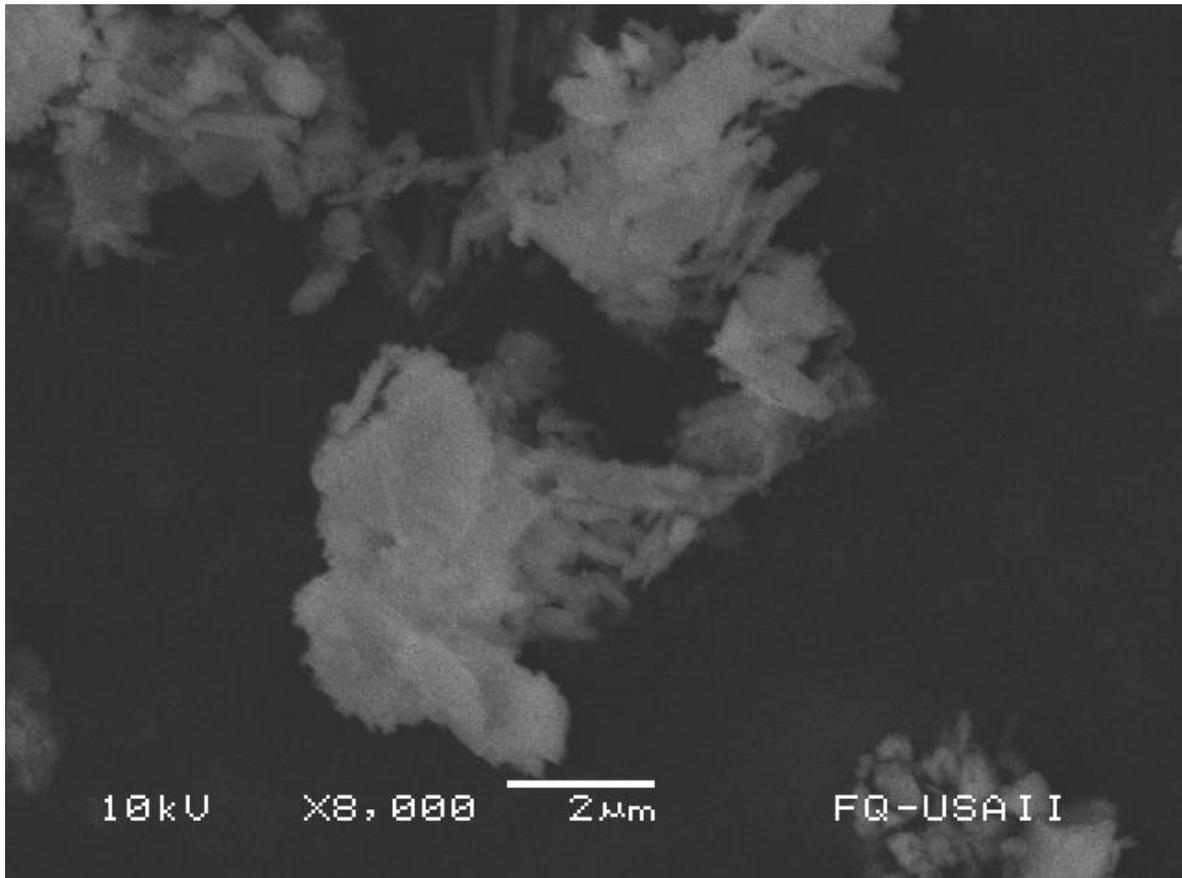


Figura 14. Estructura cristalina del caolín calcinado. 8000X

Como ya se había mencionado, el propósito de realizar la calcinación es romper la estructura cristalina de la caolinita y obtener metacaolinita, para así poder tener una mejor recuperación de aluminio.

En la figura 12 se puede ver que la estructura del caolín está en forma de placas largas, aunque en algunas secciones se pueden observar formas aciculares. Teóricamente, así es como se debe ver la estructura del caolín crudo. En la figura 10 no se logra ver una buena definición de la estructura, ya que los aumentos no son los adecuados para realizar un buen análisis.

En la figura 13 y 14, se pueden ver las fotografías del caolín calcinado, es importante recordar que la temperatura a la que se realizó el tratamiento fue a 650°C, por lo que sí se espera obtener metacaolinita (ver Ec. 5).



En la figura 13 se observan partículas muy unidas, no se logra ver mucha separación entre éstas, esto podría ser un indicio de que sí se logró romper la estructura, aunque en la figura 14 se puede ver más claramente el efecto de la calcinación.

En la figura 14 se puede observar que parte de la estructura cristalina sí se rompió, ya que se puede ver claramente al centro de la fotografía una forma distorsionada, es decir, ya no se alcanzan a observar las placas largas o agujas que se ven en la figura 12. De igual manera, se observan algunas placas pequeñas en algunas secciones de la fotografía, esto se puede deber a que no se logró romper totalmente la estructura, aunque al estar juntas, como si estuvieran aglomeradas, se puede decir que sí se logró distorsionar la red, aunque no en su totalidad.



### 4.3 Cinética de lixiviación

Los resultados de la cinética de lixiviación se presentan en la tabla 4.

Tabla 4. Resultados de las pruebas de cinética de lixiviación

| #<br>Exp. | HCl[M] | T(°C) | RPM | t (min) | 5    | 10   | 20    | 30   | 45   | 60   | 90    | 120   | (min) |
|-----------|--------|-------|-----|---------|------|------|-------|------|------|------|-------|-------|-------|
| 1         | 6      | 63    | 150 | 120     | -    | -    | 9.956 | 16.5 | -    | 22.5 | 19.33 | 20.5  | [ppm] |
| 2         | 3      | 63    | 150 | 120     | -    | 26.4 | 32.8  | 26   | 57.2 | 49.9 | 59.19 | 61.36 |       |
| 3         | 6      | 63    | 150 | 120     | 36.1 | 52.6 | 73.35 | 45.2 | 47.3 | 51.9 | 61.91 | 66.26 |       |
| 4         | 6      | 63    | 150 | 120     | 22.4 | 29.3 | 36.08 | 43.9 | 50.2 | 57.7 | 68.2  | 79.78 |       |
| 5         | 6      | 60    | 200 | 120     | 29   | 30.2 | 34.6  | 43.3 | 51.2 | 55.1 | 64.29 | 71.92 |       |
| 6         | 6      | 60    | 100 | 120     | 48.6 | 30.2 | 35.48 | 40   | 45.6 | 53.6 | 57.39 | 63.83 |       |

Nota: Para el experimento 1 y 2 no se pudieron obtener muestras para filtración en ciertos tiempos establecidos, ya que se presentaron algunas fallas en la experimentación, las cuales impidieron sacar esas muestras.

En el apéndice III se pueden ver los resultados del análisis químico de estas mismas pruebas de cinética de lixiviación, aunque con la excepción de que se muestran en porcentaje de recuperación de aluminio. Los gráficos que se muestran en las figuras 15, 16 y 17 se hicieron con base en la tabla 4.

#### 4.3.1 Efecto de la concentración del ácido

Con base en los resultados obtenidos, se muestra a continuación el efecto que se obtuvo al variar la concentración de ácido en la solución lixivante.

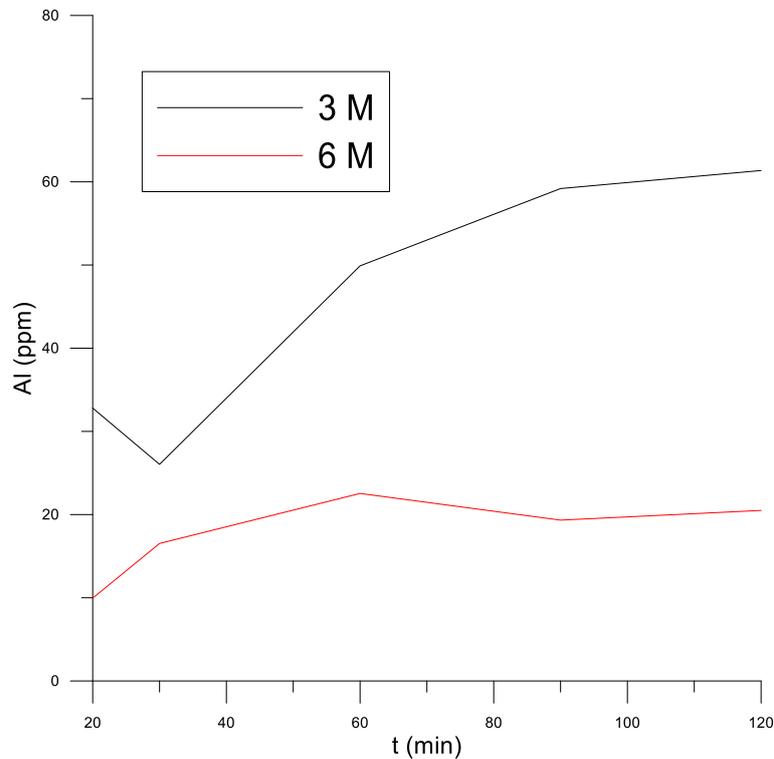


Figura 15. Recuperación de aluminio en función del tiempo a diferentes concentraciones de HCl

En la figura 15 se puede ver que cuando se realiza la lixiviación con una menor concentración de ácido, la recuperación de aluminio aumenta proporcionalmente con el tiempo, y cuando se hace la lixiviación con una concentración alta de ácido, la recuperación de aluminio es menor. Estos resultados son incoherentes considerando que en la literatura se ha leído que, durante el proceso de lixiviación a mayores concentraciones de ácido, la recuperación es mayor, sin embargo, existen algunos factores que pudieron haber provocado estos resultados. Uno de los factores pudo haber sido el realizar un mal análisis químico de las muestras, alguna confusión a la hora de hacer el análisis o un mal manejo del equipo, otra razón pudo haber sido un error experimental, probablemente una confusión al preparar las soluciones. Pudo haber sido alguna de estos factores por los cuales no se haya podido obtener la recuperación de aluminio esperada, sin embargo, al hacer el análisis de las pruebas factoriales, se podrá ver, más adelante, que variar la concentración del ácido, no es significativo, por lo que otras variables como la temperatura o la velocidad de agitación, afectan más al proceso. Sin duda la concentración del ácido es una variable que se tiene que analizar más a fondo en investigaciones posteriores.



### 4.3.2 Efecto del ion común

Con base en los resultados obtenidos, se muestra a continuación el efecto de haber agregado un ion común al proceso de lixiviación.

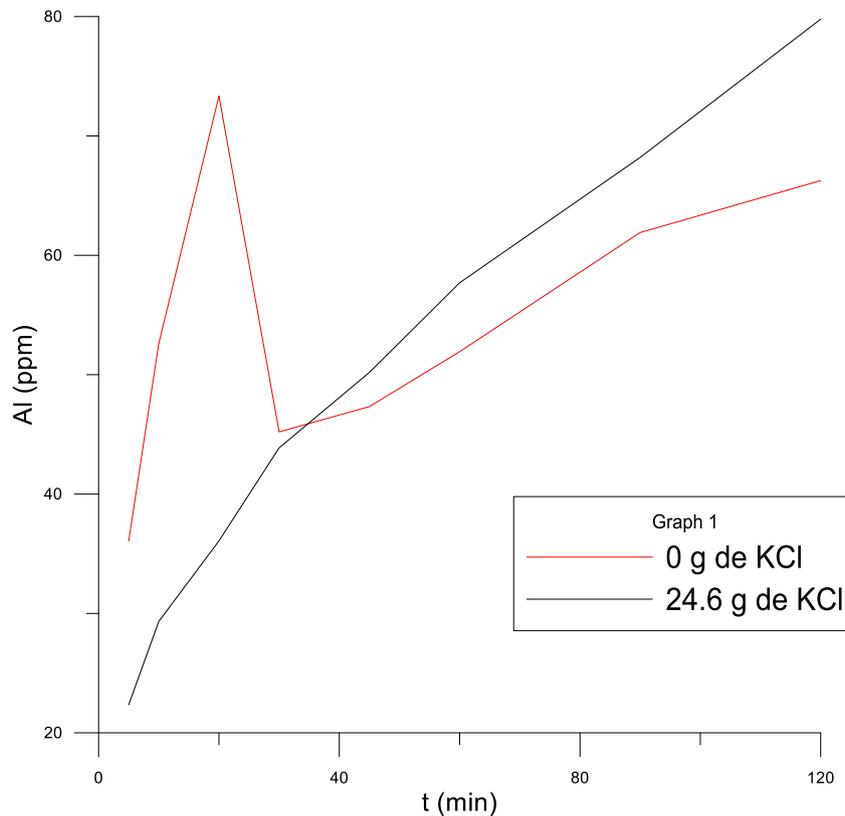


Figura 16. Recuperación de aluminio en función del tiempo agregando un ion común y sin agregarlo

Se puede observar que a los 20 minutos aproximadamente, se presenta un pico en el gráfico, por lo que se pudo haber tratado de un análisis de la muestra erróneo.

De acuerdo con la reacción



Se esperarí que la presencia de KCl favoreciera la disolución del aluminio. También se puede ver que ambas curvas, exceptuando ese pico, tienen la misma tendencia con un efecto del ion común considerable. Se puede decir que, al agregar un ion común, se dará un efecto significativo en el proceso. También se observa que el tiempo sí presenta un efecto considerable, ya que conforme pasa más tiempo, existe una mayor separación



positiva en cuanto a los resultados, por lo que el agregar el ion y dar tiempos mayores de lixiviación, se esperará tener una recuperación mayor de aluminio.

### 4.3.3 Efecto de la velocidad de agitación

También, se estudió el efecto de la velocidad de agitación durante la lixiviación.

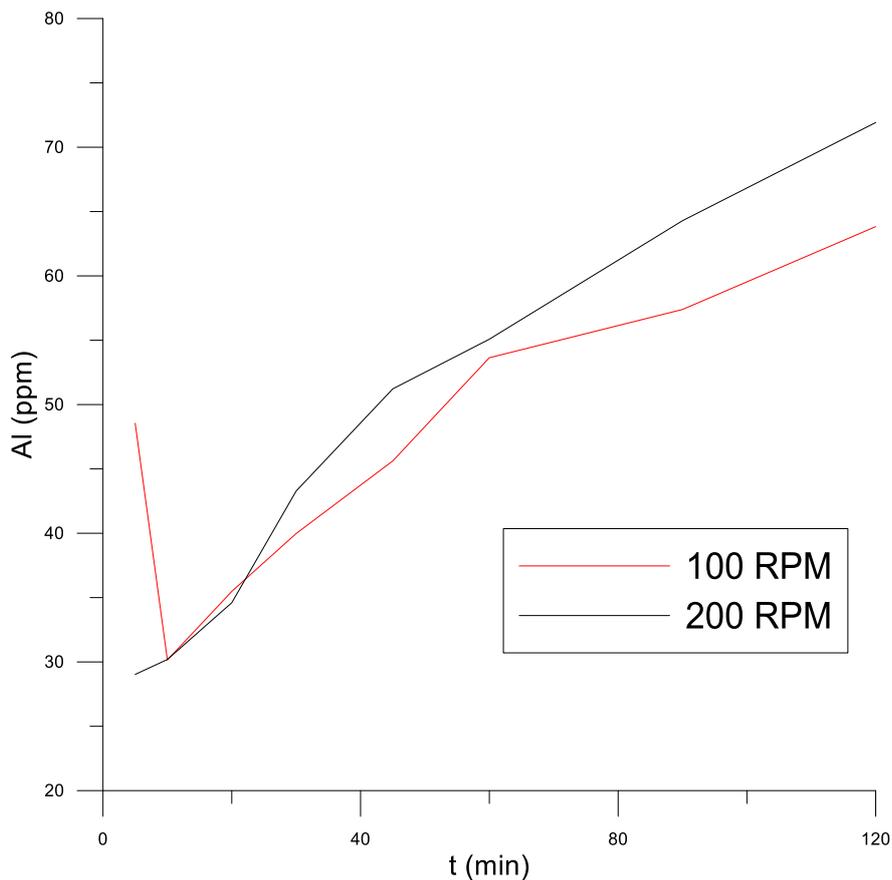


Figura 17. Recuperación de aluminio en función del tiempo a diferentes valores de RPM

Se puede ver en la figura 17 que, al realizar la prueba con 100 rpm, se alcanza un valor muy alto de recuperación de aluminio al haber obtenido una muestra de 10 minutos aproximadamente, lo que sugiere que muy probablemente ocurrió una falla al hacer el análisis de esa muestra. Asimismo, se observa que la tendencia de las curvas al modificar la velocidad de agitación es similar, sin embargo, al aumentar el tiempo, el efecto de esta variable se hace más importante. Más adelante se podrá ver que, la velocidad de agitación efectivamente es una variable significativa durante el proceso de lixiviación.



#### 4.4 Lixiviaciones experimentales

En la tabla 5 se muestra el diseño factorial, en donde se pueden apreciar las condiciones establecidas para cada prueba.

Tabla 5. Condiciones experimentales, con base en el diseño factorial

| # Experimento | [HCl] (M) | T (°C) | RPM | t (min) |
|---------------|-----------|--------|-----|---------|
| 1             | 6         | 60     | 200 | 120     |
| 2             | 6         | 30     | 200 | 30      |
| 3             | 6         | 60     | 100 | 120     |
| 4             | 1         | 30     | 100 | 30      |
| 5             | 6         | 60     | 200 | 30      |
| 6             | 6         | 30     | 200 | 120     |
| 7             | 1         | 60     | 200 | 30      |
| 8             | 1         | 60     | 100 | 30      |
| 9             | 3         | 45     | 150 | 60      |
| 10            | 1         | 30     | 200 | 30      |
| 11            | 1         | 30     | 100 | 120     |
| 12            | 6         | 30     | 100 | 120     |
| 13            | 1         | 60     | 200 | 120     |
| 14            | 3         | 45     | 150 | 60      |
| 15            | 3         | 45     | 150 | 60      |
| 16            | 1         | 60     | 100 | 120     |
| 17            | 6         | 30     | 100 | 30      |
| 18            | 3         | 45     | 150 | 60      |
| 19            | 1         | 30     | 200 | 120     |
| 20            | 6         | 60     | 100 | 30      |



Los resultados de las lixiviaciones experimentales se presentan en la tabla 6.

Tabla 6. Resultados de las lixiviaciones experimentales.

| No. de Experimento | [HCl] (M) | T (°C) | RPM | t (min) | [Al] (ppm) | %Recuperación de Al |
|--------------------|-----------|--------|-----|---------|------------|---------------------|
| 1                  | 6         | 60     | 200 | 120     | 71.92      | <b>45.27</b>        |
| 2                  | 6         | 30     | 200 | 30      | 5.04       | <b>3.17</b>         |
| 3                  | 6         | 60     | 100 | 120     | 63.83      | <b>40.17</b>        |
| 4                  | 1         | 30     | 100 | 30      | 11.34      | <b>7.14</b>         |
| 5                  | 6         | 60     | 200 | 30      | 42.22      | <b>26.57</b>        |
| 6                  | 6         | 30     | 200 | 120     | 19.95      | <b>12.56</b>        |
| 7                  | 1         | 60     | 200 | 30      | 39.69      | <b>24.98</b>        |
| 8                  | 1         | 60     | 100 | 30      | 36.44      | <b>22.94</b>        |
| 9                  | 3         | 45     | 150 | 60      | 32.06      | <b>20.18</b>        |
| 10                 | 1         | 30     | 200 | 30      | 10.1       | <b>6.36</b>         |
| 11                 | 1         | 30     | 100 | 120     | 24.68      | <b>15.53</b>        |
| 12                 | 6         | 30     | 100 | 120     | 27.16      | <b>17.09</b>        |
| 13                 | 1         | 60     | 200 | 120     | 77.18      | <b>48.58</b>        |
| 14                 | 3         | 45     | 150 | 60      | 71.7       | <b>45.13</b>        |
| 15                 | 3         | 45     | 150 | 60      | 45.39      | <b>28.57</b>        |
| 16                 | 1         | 60     | 100 | 120     | 87.28      | <b>54.93</b>        |
| 17                 | 6         | 30     | 100 | 30      | 37.36      | <b>23.51</b>        |
| 18                 | 3         | 45     | 150 | 60      | 74.94      | <b>47.17</b>        |
| 19                 | 1         | 30     | 200 | 120     | 27.6       | <b>17.37</b>        |
| 20                 | 6         | 60     | 100 | 30      | 54.78      | <b>34.48</b>        |

Nota: Se tomaron las muestras para filtración solo en el tiempo establecido según el diseño factorial.



En la tabla 7, se muestran las desviaciones estándar calculadas a cada par de muestra replicada. Con base en estos cálculos (ver apéndice III) se estimó el intervalo de confianza para los efectos de las variables independientes medidas, siguiendo el procedimiento propuesto por Murphy. [18]

Tabla 7. Resultados de las muestras replicadas

| Réplicas |      | % Recuperación de Al |       | s     |
|----------|------|----------------------|-------|-------|
| M-15     | M-74 | 46.17                | 44.25 | 1.353 |
| M-3      | M-71 | 7.09                 | 8.04  | 0.667 |
| M-5      | M-69 | 6.45                 | 7.06  | 0.432 |
| M-7      | M-72 | 20.64                | 24.4  | 2.652 |
| M-9      | M-73 | 35.98                | 35.33 | 0.454 |
| M-12     | M-70 | 38.62                | 38.54 | 0.053 |
| M-16     | M-75 | 28.46                | 27.76 | 0.489 |

Con lo anterior, se elaboró un gráfico en el que se muestra la magnitud de los efectos de las variables independientes en la recuperación de aluminio. La tabla que se elaboró según los resultados obtenidos se muestra en el apéndice I.

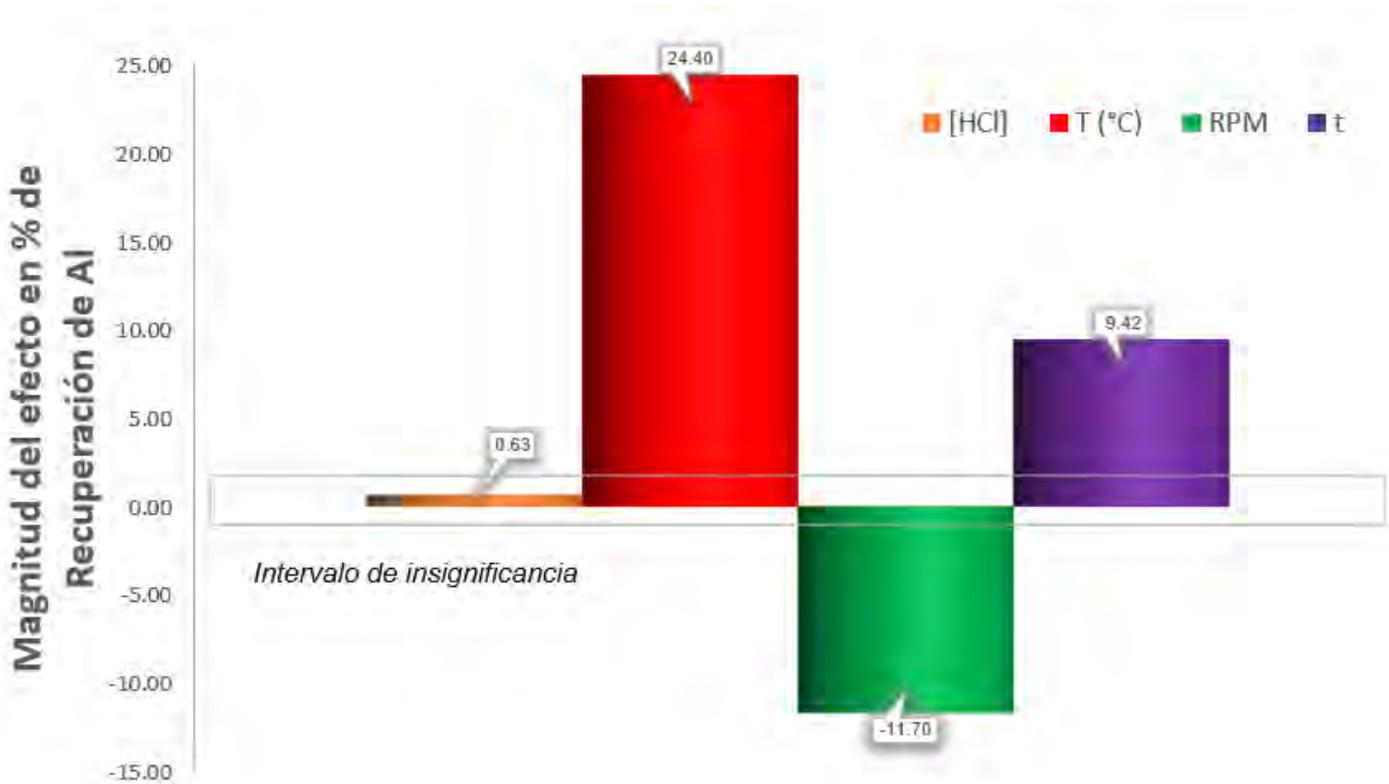


Figura 18. Efecto de las variables independientes tomando en cuenta el intervalo de insignificancia

En la figura 18 se muestran los efectos de la temperatura, concentración del ácido, velocidad de agitación y tiempo sobre la concentración del aluminio disuelto y se ha dibujado un intervalo de insignificancia en forma de un rectángulo horizontal.

El intervalo de insignificancia fue de  $[-1.92, 1.92]$ , este intervalo se obtuvo al calcular las desviaciones estándar y las varianzas ponderadas de las muestras replicadas, así como también de los puntos centrales ( $C_p$ ). Lo que dice este intervalo es que, al realizar los gráficos de las cuatro variables independientes, todo lo que esté dentro del intervalo no es significativo, es decir, es una variable que no tiene un efecto importante en el proceso. Este intervalo de insignificancia depende mucho de los puntos centrales y las muestras replicadas, ya que, al haber hecho estos experimentos a condiciones iguales, el resultado de la recuperación de aluminio debería ser igual, o con un porcentaje de error muy pequeño. Al ser el intervalo de 1.92, se puede decir que los experimentos se hicieron de buena manera.



En cuanto a la temperatura, se obtiene el resultado esperado, ya que el efecto que se tiene al aumentar la temperatura es de casi 30%, es decir, al aumentar la temperatura durante el proceso de 30 a 60°C, la recuperación de aluminio aumentará en un 30%. Esto sugiere realizar los experimentos a temperaturas todavía mayores.

Respecto al tiempo de lixiviación, el efecto de esta variable es de aproximadamente 10%, lo que indica que al igual que la temperatura, a mayores tiempos de lixiviación, la recuperación será 10% ppm mayor. El efecto del tiempo también se ha visto en las pruebas cinéticas, ya que en las figuras 16 y 17 se puede ver que, independientemente de las demás variables, a mayores tiempos de lixiviación, la tendencia de las curvas va en ascenso, por lo que los resultados durante las pruebas factoriales, respaldan a lo hecho en las pruebas cinéticas.

El efecto que tiene la concentración del ácido en el proceso de disolución del aluminio es casi nulo dado que cae dentro de la banda de insignificancia. Por lo que, según las pruebas factoriales, la concentración del ácido no es una variable importante durante el proceso. El resultado que se esperaba tuviera un mayor impacto durante todo el proyecto, resultó ser el menos significativo.

La concentración del agente lixivante, como se ha investigado en la literatura, es uno de los factores más importantes durante el proceso de lixiviación, aunque al parecer, en este trabajo fue la excepción. Como ya se había mencionado en las pruebas factoriales, al aumentar la concentración del ácido clorhídrico, no se obtenían los resultados esperados, la recuperación del aluminio era muy baja, por otro lado, al usar menor concentración de ácido, la recuperación de aluminio era mayor. Posiblemente porque en ambos experimentos se excedió la concentración de ácido.

Al analizar las pruebas cinéticas, se decía que las causas probables de estos resultados pudieron haber sido un mal análisis químico o algún error experimental, ya que los resultados eran muy incoherentes, sin embargo, al analizar los resultados de las pruebas factoriales, se pudo ver que los experimentos se hicieron de buena manera, ya que el intervalo de insignificancia fue bajo, por lo que esta banda de insignificancia respalda lo que se obtuvo durante las pruebas cinéticas.



Sin duda es un resultado inesperado, el cual se debe analizar más a fondo en investigaciones posteriores. Los resultados de los análisis no se tuvieron con la suficiente anticipación para decidir qué experimentos se pudieron haber repetido para así poder estudiar más a fondo los resultados. Lamentablemente los resultados de análisis químico llegaron en fechas posteriores a las esperadas, por lo que no se pudo llevar a cabo ninguna otra prueba.

Regresando a la figura 18, se puede ver que el efecto de la velocidad de agitación también tuvo una significancia considerable, aunque fue una significancia negativa. Se dice que fue negativa porque al aumentar la velocidad de agitación, la recuperación de aluminio disminuía casi 12%, lo que tampoco era lo esperado.

De acuerdo con el transporte de masa, si un proceso no se acelera cuando se aumenta la agitación, es porque probablemente está controlada por la difusión en la capa de producto o por la reacción química, o por ambos. Para discriminar qué mecanismo es el que controla se deben realizar experimentos para determinar la energía de activación del proceso y obtener un indicio del mecanismo controlante. Un valor grande de energía de activación sugeriría control por reacción química, un valor pequeño de energía de activación sugeriría control por difusión y un intermedio sugeriría una combinación. Este tipo de experimentos se deben realizar en un trabajo subsecuente.



#### 4.5 Caracterización del caolín lixiviado por medio del microscopio electrónico de barrido (MEB).

Las fotografías tomadas con el MEB al caolín lixiviado se muestran a continuación.

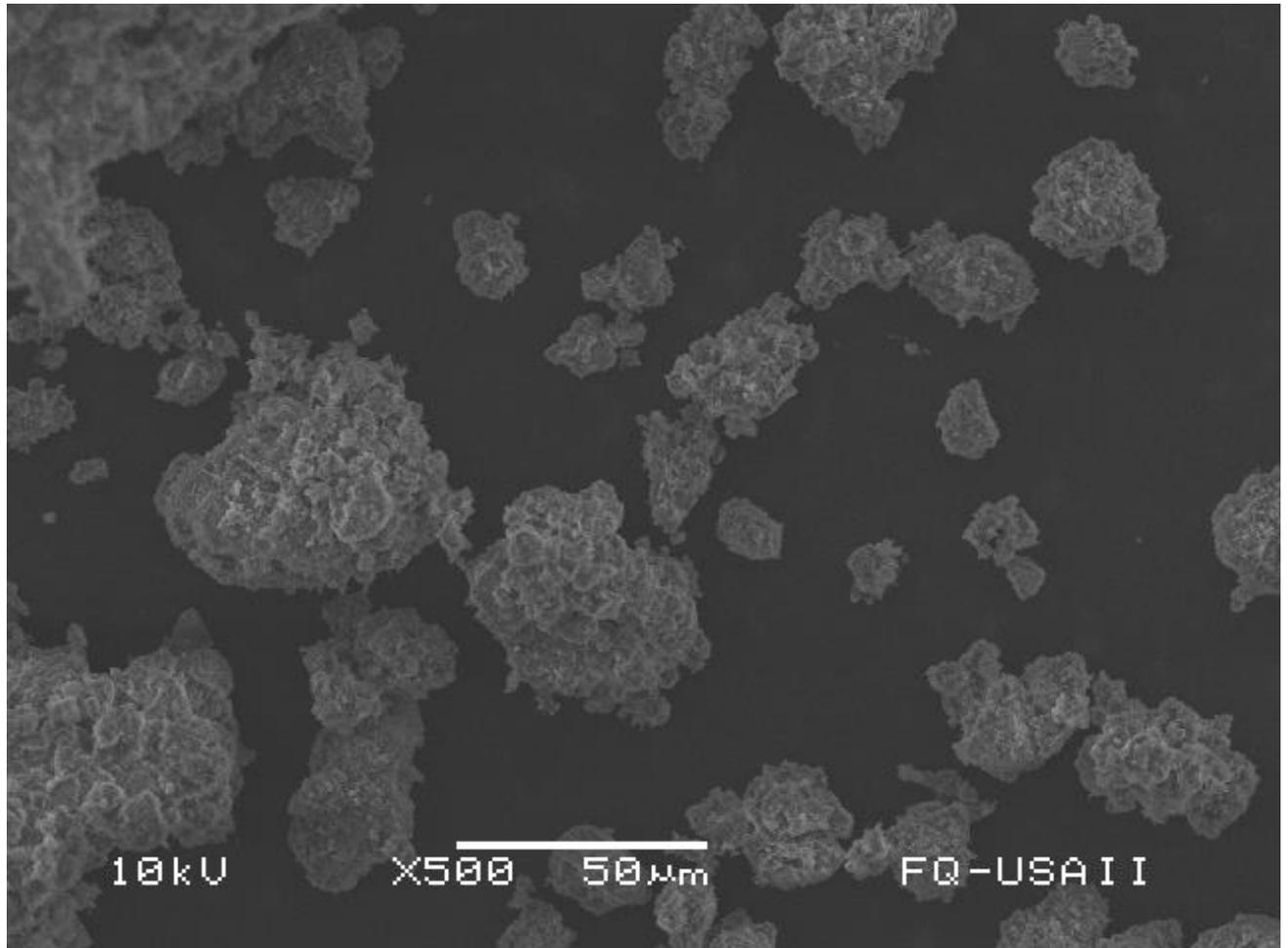


Figura 19. Estructura cristalina del caolín lixiviado. 500X

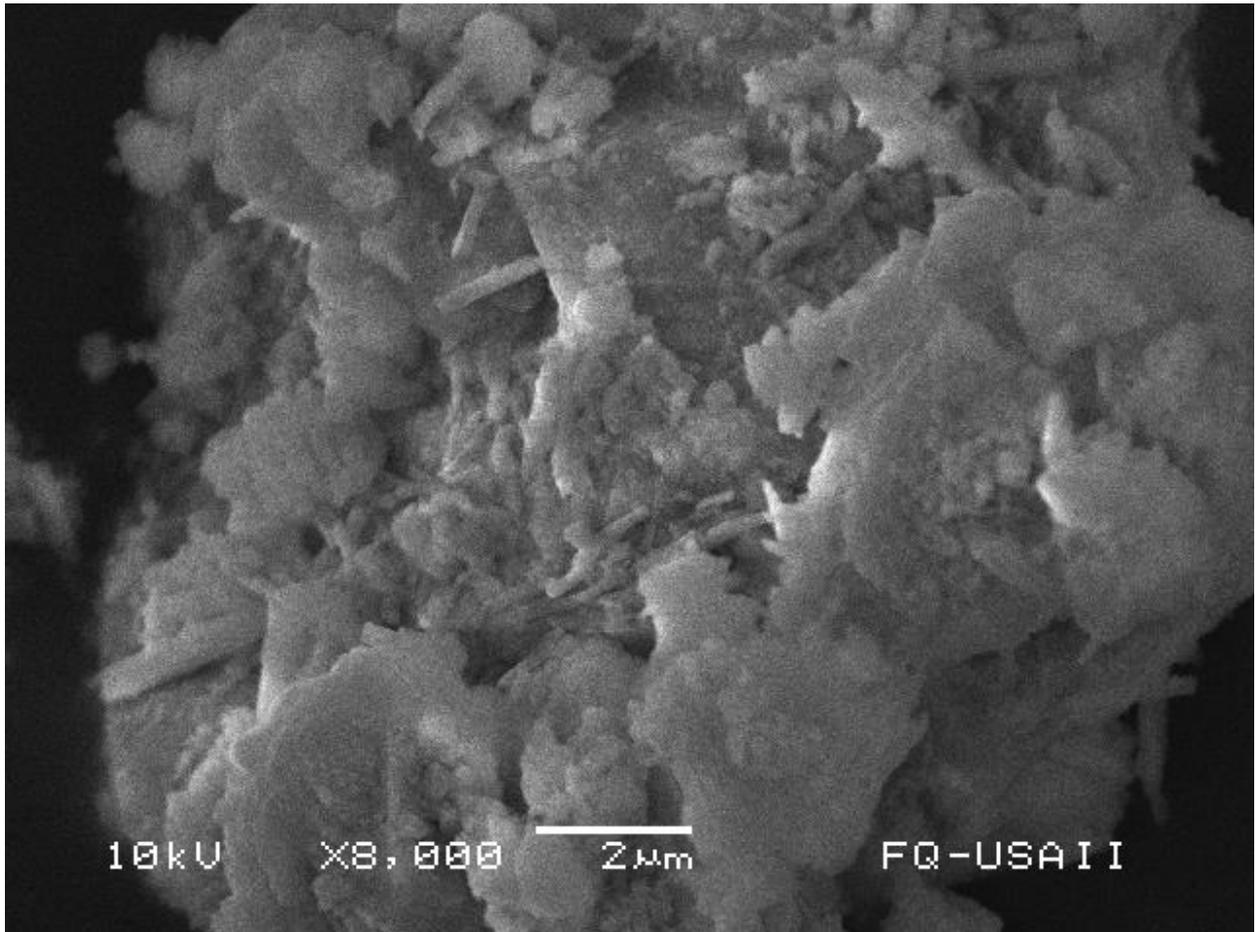


Figura 20. Estructura cristalina del caolín lixiviado. 8000X

En la figura 19 y 20 no se logra observar una buena caracterización de las partículas, por lo que, para estos residuos, la técnica del MEB no proporcionó información útil para este estudio de lixiviación de aluminio.



## 5 Conclusiones

El efecto del pretratamiento térmico de alteración estructural propuesto resultó ser eficiente dado que se logró la disolución del aluminio.

A partir de una experimentación factorialmente diseñada, se pudo conocer el comportamiento de la lixiviación de aluminio con ácido clorhídrico. Se estudió el efecto de concentración de ácido clorhídrico, temperatura de lixiviación, velocidad de agitación y tiempo de reacción. El tener una banda de insignificancia pequeña, da el indicativo de que se realizaron de manera correcta las pruebas cinéticas y las factorialmente diseñadas.

Se encontró que la temperatura y el tiempo son las variables más importantes durante el proceso de lixiviación, por lo que, a mayores valores de éstas, los resultados de recuperación de aluminio serán mayores.

Un aumento de concentración de ácido clorhídrico en la solución lixivante de 3 a 6 M, no tuvo un efecto significativo en la disolución del aluminio.

Un aumento en la velocidad de agitación no ayudó a disolver el aluminio, quizá porque el proceso está controlado por difusión en capa de producto, por reacción química o por una combinación.

Las condiciones a las cuales se tuvo la mayor recuperación de aluminio fueron: concentración del ácido igual a 1 M, temperatura de reacción igual a 60°C, velocidad de agitación igual a 100 rpm y tiempo igual a 2 horas.



## 6 Referencias bibliográficas

- [1] How aluminium is produced (2016). Available at: [https://www.aluminiumleader.com/production/how\\_aluminium\\_is\\_produced/](https://www.aluminiumleader.com/production/how_aluminium_is_produced/). [Accessed 08 Aug. 2018].
- [2] What is aluminium (2016). Aluminium Leader. Available at: [https://www.aluminiumleader.com/about\\_aluminium/what\\_is\\_aluminum/](https://www.aluminiumleader.com/about_aluminium/what_is_aluminum/). [Accessed 09 Aug. 2018].
- [3] Primary aluminium production (2107). World Aluminium. Available at: <http://www.world-aluminium.org/statistics/>. [Accessed 09 Aug. 2018].
- [4] How aluminium market works (2016). Aluminium Leader. Available: at [https://www.aluminiumleader.com/economics/how\\_aluminium\\_market\\_works/](https://www.aluminiumleader.com/economics/how_aluminium_market_works/). [Accessed 07 Aug. 2018].
- [5] Primary aluminium production (2017). World Aluminium. Available at: <http://bauxite.world-aluminium.org/index.php?id=208&L=0>. [Accessed 08 Aug. 2018].
- [6] Mining process (2017). World aluminium. Available at: <http://bauxite.world-aluminium.org/mining/process/>. [Accessed 08 Aug. 2018]
- [7] La industria del aluminio en México (2017). Revista comercio exterior. Available at: <http://www.revistacomercioexterior.com/articulo.php?id=120&t=la-industria-del-aluminio-en-mexico>. [Accessed 10 Aug. 2018].
- [8] Sanjuan Sanjuan, G. Estudio de la piroconversión de cloruro ferroso a hematita. (2012). Maestro en Ingeniería. Facultad de Química, UNAM.
- [9] Ptáček, P., Šoukal, F., Opravil, T., Havlica, J., & Brandštetr, J. (2011). The kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite by DTG technique. *Powder Technology*, 208(1), 20-25.
- [10] Al-Sindy, S. I., & Al-Ajeel, A. W. A. (2006). Alumina recovery from Iraqi kaolinitic clay by hydrochloric acid route. *Iraqi Bulletin of Geology and Mining*, 2(1), 67-76.
- [11] Chandrasekhar, S., & Ramaswamy, S. (2002). Influence of mineral impurities on the properties of kaolin and its thermally treated products. *Applied Clay Science*, 21(3-4), 133-142.



- [12] Ptáček, P., Kubátová, D., Havlica, J., Brandštetr, J., Šoukal, F., & Opravil, T. (2010). Isothermal kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite: the thermogravimetric study. *Thermochimica Acta*, 501(1-2), 24-29.
- [13] Xiao, J., Li, F., Zhong, Q., Bao, H., Wang, B., Huang, J., & Zhang, Y. (2015). Separation of aluminum and silica from coal gangue by elevated temperature acid leaching for the preparation of alumina and SiC. *Hydrometallurgy*, 155, 118-124.
- [14] Livingston, W. R., Rogers, D. A., Chapman, R. J., & Bailey, N. T. (1983). The use of coal spoils as feed materials for alumina recovery by acid-leaching routes: 1. The suitability and variability of the feed materials. *Hydrometallurgy*, 10(1), 79-96.
- [15] Al-Zahrani, A. A. (2009). Extraction of alumina from local clays by hydrochloric acid process. *Engineering Sciences*, 20(2).
- [16] 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(3-4), 288-292.
- [17] Ptáček, P., Šoukal, F., Opravil, T., Nosková, M., Havlica, J., & Brandštetr, J. (2010). The non-isothermal kinetics analysis of the thermal decomposition of kaolinite by effluent gas analysis technique. *Powder Technology*, 203(2), 272-276.
- [18] Murphy, Jr, Thomas D., Design and analysis of industrial experiments. American Cyanamid Co., Bound Brook, NJ. Pp 168-182.



- **Bibliografía complementaria**

- [19] Belver, C., Bañares Muñoz, M. A., & Vicente, M. A. (2002). Chemical activation of a kaolinite under acid and alkaline conditions. *Chemistry of Materials*, 14(5), 2033-2043.
- [20] Murray, H. H., & Kogel, J. E. (2005). Engineered clay products for the paper industry. *Applied Clay Science*, 29(3-4), 199-206.
- [21] Hernández Hernández, R. A., Legorreta García, F., Hernández Cruz, L. E., & Bedolla Jacuinde, A. (2015). Kaolin bleaching by leaching using phosphoric acid solutions. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 59(3), 198-201.
- [22] Shanks, D. E., Thompson, D. C., Arington, R. M., Dan, G. L., & Eisele, J. A. (2016). Options in the HCl Process for the Production of Alumina from Clay. In *Essential Readings in Light Metals* (pp. 1089-1097). Springer, Cham.
- [23] Coordinación General de Minería, 2014. *Perfil del mercado del caolín*, Secretaría de Economía, pp. 25-30.
- [24] Ibrahim, A., Ibrahim, I. A., & Kandil, A. T. (2013). Preparation of polyaluminum chlorides containing nano-Al<sub>13</sub> from Egyptian kaolin and application in water treatment. *Technical Journal of Engineering and Applied Sciences*, 3, 1194-1216.
- [25] Hernández Hernández, R. Á., Legorreta García, F., Hernández Cruz, L. E., & Martínez Luévanos, A. (2013). Statistical treatment of bleaching kaolin by iron removal. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 57(4), 261-266.
- [26] Ptáček, P., Šoukal, F., Opravil, T., Havlica, J., & Brandštetr, J. (2011). The kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite by DTG technique. *Powder Technology*, 208(1), 20-25.
- [27] Sheikhzadeh, G. A., & Mehrabian, M. A. (2007). Simulation of heap leaching process in a bed of porous and spherical ore particles. *International Journal of Numerical Methods for Heat & Fluid Flow*, 17(6), 638-653.



## 7 Apéndice I

Tabla 8. Efecto de las variables independientes, intervalo de insignificancia y resultados del análisis estadístico.

|   |        |
|---|--------|
| Central Points                          | 9.03   |
|   | 17.71  |
|   | 9.74   |
|   | 16.35  |
| Promedio Cp                             | 13.2   |
| s                                       | 4.46   |
| Grados de libertad                      | 3.00   |
|   |        |
| Varianza ponderada                      | 2.98   |
| Desviación estándar ponderada           | 1.73   |
| No. de grados de libertad totales       | 10.00  |
|   |        |
| Efecto de la conc. (x1)                 | 0.63   |
| Efecto de la T. (x2)                    | 24.40  |
| Efecto de la vel. de agitación (x3)     | -11.70 |
| Efecto del tiempo (x4)                  | 9.42   |
|   |        |
| t de student con, 10 g de libertad, 95% | 2.23   |
| Semi-intervalo de insignificancia       | 1.92   |
|   | -1.92  |



## 8 Apéndice II

Se muestran a continuación algunas imágenes de las lixiviaciones que se realizaron durante el trabajo de investigación.

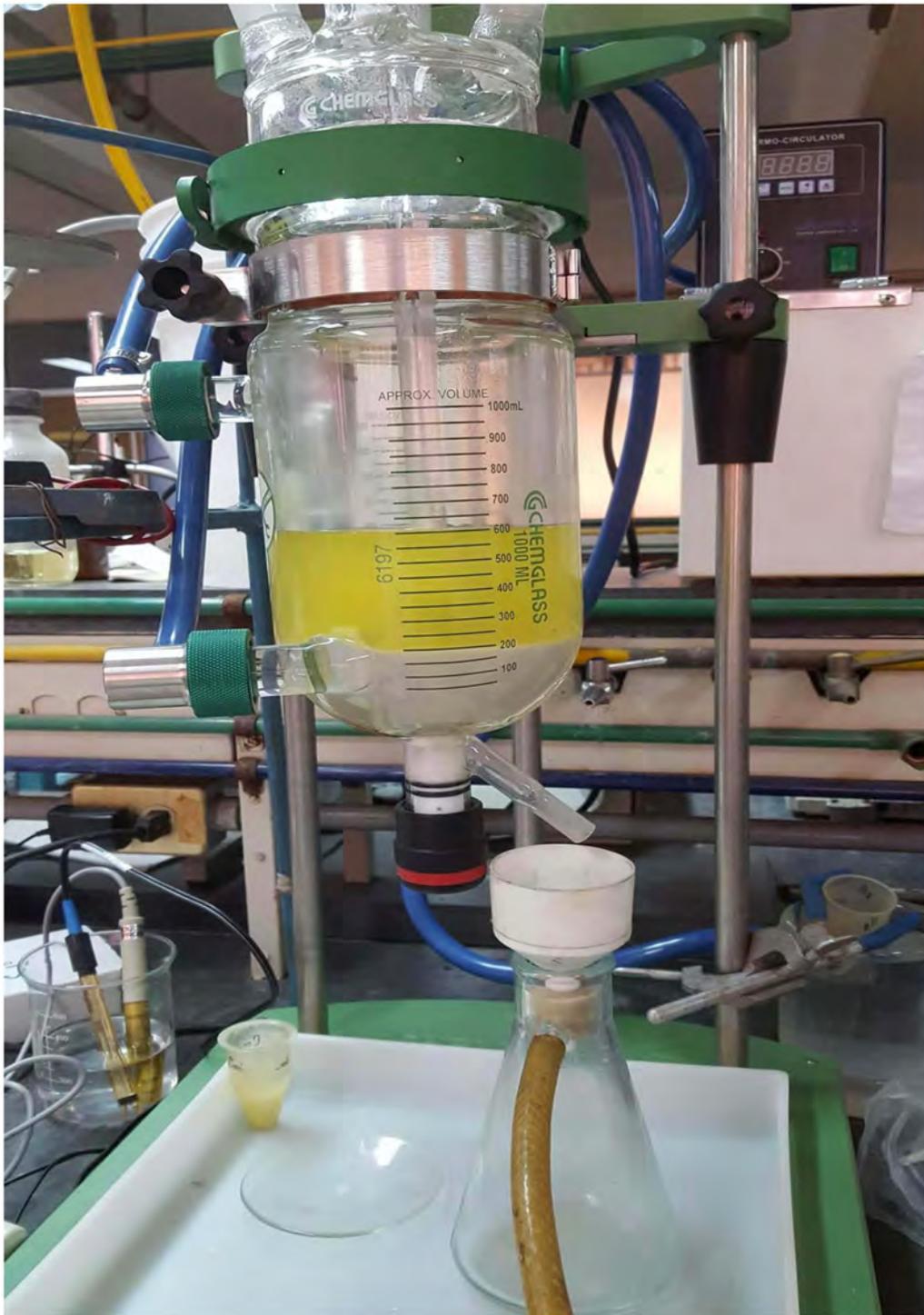


Figura 21. Imagen del reactor utilizado durante el trabajo experimental



Figura 22. Equipo de lixiviación completo



Figura 23. Imagen del reactor al haber terminado la lixiviación



## 9 Apéndice III

- Estimación del intervalo de confianza o insignificancia.

El intervalo de confianza está dado en función de la varianza ponderada, el valor estimado de los efectos principales y los grados de libertad totales.

Intervalo de confianza estimado:

$$\frac{ts}{\sqrt{N/4}} \quad \text{Ecuación 21}$$

donde:  $s$ =desviación estándar ponderada,  $N$ = número de experimentos factoriales y  $t$ = valor estadístico de  $t$  de student con  $n$  grados de libertad y nivel de confianza dado.

En la tabla 8 se observa que los grados de libertad son 10 y el nivel de confianza es 95%, por lo que:

$$\frac{2.228 \times 1.72}{\sqrt{16/4}} = 1.92$$

Al ser un intervalo, el valor obtenido se multiplica por  $-1$  de modo que el intervalo de confianza queda:

$$[-1.92, 1.92]$$



- Estimación de los efectos principales. (Temperatura, concentración del ácido, velocidad de agitación y tiempo).

Los efectos principales se estiman a partir de la diferencia entre las respuestas promedio de los factores de nivel alto y bajo:

*Efecto principal de  $X_i$ :*

$$\frac{\sum (\text{respuestas de nivel alto de } X_i) - \sum (\text{respuestas de nivel bajo de } X_i)}{\left(\frac{\text{número de experimentos factoriales}}{2}\right)} \quad \text{Ecuación 22}$$

Ejemplo:

Efecto principal de la temperatura:

$$\frac{(45.27+26.57+40.17+34.48+48.58+24.98+54.93+22.94) - (12.56-3.17-17.09-23.51-17.37-6.36-15.53-7.14)}{\left(\frac{16}{2}\right)} = \mathbf{24.40}$$



- Cálculo para obtener el porcentaje de recuperación de aluminio total.

Para realizar el cálculo, se tomó un resultado aleatorio de una de las muestras que se analizó. El resultado que se tomó fue el del experimento 17, el cual se trabajó a las siguientes condiciones: [HCl] = 1 M, T = 60°C, velocidad de agitación = 100 rpm y t = 120 minutos. El resultado de este experimento fue de 87.28 ppm.

Datos:

| %Al antes de la calcinación | g de Al en la muestra de 30 g | Vol 1 (mL) Alícuota | Vol 2 (mL) Aforo | Vol reactor (mL) | C <sub>2</sub> (ppm) |
|-----------------------------|-------------------------------|---------------------|------------------|------------------|----------------------|
| 13.24                       | 3.972                         | 2                   | 100              | 500              | 87.28                |

Se calculó la concentración de aluminio (C<sub>1</sub>) en el reactor de acuerdo a la ecuación 23

$$C_1 = \frac{C_2 \times V_2}{V_1} \quad \text{Ecuación 23}$$

Por lo que:

$$C_1 = \frac{C_2 \times V_2}{V_1} = \frac{87.28 \text{ ppm} \times 100 \text{ mL}}{2 \text{ mL}} = 3596 \text{ ppm}$$

Después se hizo la conversión de ppm a g de Al / L

$$3596 \text{ ppm} = 3596 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \times \frac{1 \times 10^{-3} \text{ g}}{1 \text{ mg}} = 3.596 \frac{\text{g}}{\text{L}}$$

Posteriormente se calculó la cantidad de aluminio disuelto en el reactor, por lo que:

$$3.596 \frac{\text{g}}{\text{L}} \times \text{Vol del reactor} = 3.596 \frac{\text{g}}{\text{L}} \times 500 \text{ mL} = 1.80 \text{ g de Al}$$

Finalmente, se calculó el porcentaje de recuperación de aluminio en base a la cantidad que había de este en la muestra de 30 gramos, de manera que:

$$\frac{1.80 \text{ g de Al}}{3.972 \text{ g de Al}} \times 100 = 45.27\%$$



Tabla 9. Porcentajes de recuperación de aluminio de las lixiviaciones experimentales

| No. de Experimento | C2 (ppm) | C1 (ppm) | C1 (gAl/L) | Al disuelto en el reactor | %Recuperación de Al |
|--------------------|----------|----------|------------|---------------------------|---------------------|
| 1                  | 71.92    | 3596     | 3.596      | 1.8                       | 45.27               |
| 2                  | 5.04     | 252      | 0.252      | 0.13                      | 3.17                |
| 3                  | 63.83    | 3191.5   | 3.1915     | 1.6                       | 40.17               |
| 4                  | 11.34    | 567      | 0.567      | 0.28                      | 7.14                |
| 5                  | 42.22    | 2111     | 2.111      | 1.06                      | 26.57               |
| 6                  | 19.95    | 997.5    | 0.9975     | 0.5                       | 12.56               |
| 7                  | 39.69    | 1984.5   | 1.9845     | 0.99                      | 24.98               |
| 8                  | 36.44    | 1822     | 1.822      | 0.91                      | 22.94               |
| 9                  | 32.06    | 1603     | 1.603      | 0.8                       | 20.18               |
| 10                 | 10.1     | 505      | 0.505      | 0.25                      | 6.36                |
| 11                 | 24.68    | 1234     | 1.234      | 0.62                      | 15.53               |
| 12                 | 27.16    | 1358     | 1.358      | 0.68                      | 17.09               |
| 13                 | 77.18    | 3859     | 3.859      | 1.93                      | 48.58               |
| 14                 | 71.7     | 3585     | 3.585      | 1.79                      | 45.13               |
| 15                 | 45.39    | 2269.5   | 2.2695     | 1.13                      | 28.57               |
| 16                 | 87.28    | 4364     | 4.364      | 2.18                      | 54.93               |
| 17                 | 37.36    | 1868     | 1.868      | 0.93                      | 23.51               |
| 18                 | 74.94    | 3747     | 3.747      | 1.87                      | 47.17               |
| 19                 | 27.6     | 1380     | 1.38       | 0.69                      | 17.37               |
| 20                 | 54.78    | 2739     | 2.739      | 1.37                      | 34.48               |



Tabla 10. Resultados de las pruebas de cinética de lixiviación con [HCl] igual a 6 M

| <i>t (min)</i> | <i>C2 (ppm)</i> | <i>C1 (ppm)</i> | <i>C1 (gAl/L)</i> | <i>Al disuelto en el reactor</i> | <i>%Recuperación de Al</i> |
|----------------|-----------------|-----------------|-------------------|----------------------------------|----------------------------|
| 20             | 9.956           | 497.8           | 0.4978            | 0.25                             | 6.27                       |
| 30             | 16.528          | 826.4           | 0.8264            | 0.41                             | 10.40                      |
| 60             | 22.54           | 1127            | 1.127             | 0.56                             | 14.19                      |
| 90             | 19.332          | 966.6           | 0.9666            | 0.48                             | 12.17                      |
| 120            | 20.5            | 1025            | 1.025             | 0.51                             | 12.90                      |

Tabla 11. Resultados de las pruebas de cinética de lixiviación con [HCl] igual a 3 M

| <i>t (min)</i> | <i>C2 (ppm)</i> | <i>C1 (ppm)</i> | <i>C1 (gAl/L)</i> | <i>Al disuelto en el reactor</i> | <i>%Recuperación de Al</i> |
|----------------|-----------------|-----------------|-------------------|----------------------------------|----------------------------|
| 20             | 32.8            | 1640            | 1.64              | 0.82                             | 20.64                      |
| 30             | 26.04           | 1302            | 1.302             | 0.65                             | 16.39                      |
| 60             | 49.9            | 2495            | 2.495             | 1.25                             | 31.41                      |
| 90             | 59.19           | 2959.5          | 2.9595            | 1.48                             | 37.25                      |
| 120            | 61.36           | 3068            | 3.068             | 1.53                             | 38.62                      |

Tabla 12. Resultados de las pruebas de cinética de lixiviación con vel. de agitación igual a 200 rpm

| <i>t (min)</i> | <i>C2 (ppm)</i> | <i>C1 (ppm)</i> | <i>C1 (gAl/L)</i> | <i>Al disuelto en el reactor</i> | <i>%Recuperación de Al</i> |
|----------------|-----------------|-----------------|-------------------|----------------------------------|----------------------------|
| 5              | 29.03           | 1451.5          | 1.4515            | 0.73                             | 18.27                      |
| 10             | 30.19           | 1509.5          | 1.5095            | 0.75                             | 19.00                      |
| 20             | 34.6            | 1730            | 1.73              | 0.87                             | 21.78                      |
| 30             | 43.28           | 2164            | 2.164             | 1.08                             | 27.24                      |
| 45             | 51.22           | 2561            | 2.561             | 1.28                             | 32.24                      |
| 60             | 55.08           | 2754            | 2.754             | 1.38                             | 34.67                      |
| 90             | 64.29           | 3214.5          | 3.2145            | 1.61                             | 40.46                      |
| 120            | 71.92           | 3596            | 3.596             | 1.80                             | 45.27                      |



Tabla 13. Resultados de las pruebas de cinética de lixiviación con vel. de agitación igual a 100 rpm

| <i>t (min)</i> | <i>C2 (ppm)</i> | <i>C1 (ppm)</i> | <i>C1 (gAl/L)</i> | <i>Al disuelto en el reactor</i> | <i>%Recuperación de Al</i> |
|----------------|-----------------|-----------------|-------------------|----------------------------------|----------------------------|
| 5              | 48.55           | 2427.5          | 2.4275            | 1.21                             | 30.56                      |
| 10             | 30.15           | 1507.5          | 1.5075            | 0.75                             | 18.98                      |
| 20             | 35.48           | 1774            | 1.774             | 0.89                             | 22.33                      |
| 30             | 39.98           | 1999            | 1.999             | 1.00                             | 25.16                      |
| 45             | 45.62           | 2281            | 2.281             | 1.14                             | 28.71                      |
| 60             | 53.64           | 2682            | 2.682             | 1.34                             | 33.76                      |
| 90             | 57.39           | 2869.5          | 2.8695            | 1.43                             | 36.12                      |
| 120            | 63.83           | 3191.5          | 3.1915            | 1.60                             | 40.17                      |

Tabla 14. Resultados de las pruebas de cinética de lixiviación sin agregar ion común

| <i>t (min)</i> | <i>C2 (ppm)</i> | <i>C1 (ppm)</i> | <i>C1 (gAl/L)</i> | <i>Al disuelto en el reactor</i> | <i>%Recuperación de Al</i> |
|----------------|-----------------|-----------------|-------------------|----------------------------------|----------------------------|
| 5              | 36.07           | 1803.5          | 1.8035            | 0.90                             | 22.70                      |
| 10             | 52.62           | 2631            | 2.631             | 1.32                             | 33.12                      |
| 20             | 73.35           | 3667.5          | 3.6675            | 1.83                             | 46.17                      |
| 30             | 45.21           | 2260.5          | 2.2605            | 1.13                             | 28.46                      |
| 45             | 47.33           | 2366.5          | 2.3665            | 1.18                             | 29.79                      |
| 60             | 51.93           | 2596.5          | 2.5965            | 1.30                             | 32.69                      |
| 90             | 61.91           | 3095.5          | 3.0955            | 1.55                             | 38.97                      |
| 120            | 66.26           | 3313            | 3.313             | 1.66                             | 41.70                      |

Tabla 15. Resultados de las pruebas de cinética de lixiviación agregando 24.6 g de KCl

| <i>t (min)</i> | <i>C2 (ppm)</i> | <i>C1 (ppm)</i> | <i>C1 (gAl/L)</i> | <i>Al disuelto en el reactor</i> | <i>%Recuperación de Al</i> |
|----------------|-----------------|-----------------|-------------------|----------------------------------|----------------------------|
| 5              | 22.35           | 1117.5          | 1.1175            | 0.56                             | 14.07                      |
| 10             | 29.33           | 1466.5          | 1.4665            | 0.73                             | 18.46                      |
| 20             | 36.08           | 1804            | 1.804             | 0.90                             | 22.71                      |
| 30             | 43.87           | 2193.5          | 2.1935            | 1.10                             | 27.61                      |
| 45             | 50.19           | 2509.5          | 2.5095            | 1.25                             | 31.59                      |
| 60             | 57.7            | 2885            | 2.885             | 1.44                             | 36.32                      |
| 90             | 68.2            | 3410            | 3.41              | 1.71                             | 42.93                      |
| 120            | 79.78           | 3989            | 3.989             | 1.99                             | 50.21                      |