

25
13

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO.

FACULTAD DE QUIMICA.

CARACTERIZACION DE 6 CAOLINES MEXICANOS Y EVALUACION DE SU
POTENCIALIDAD COMO MATERIA PRIMA PARA LA OBTENCION DE ALU-
MINA GRADO METALURGICO.

JULIO ALBERTO JUAREZ ISLAS.

MANUEL MENDEZ NONELL.

LUIS GERARDO TRAPAGA MARTINEZ.

INGENIERO QUIMICO METALURGICO.

1980.



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

I N D I C E

INTRODUCCION.	1
<u>I.- GENERALIDADES.</u>	4
I.1. Definición.	
I.2. Origen.	
I.3. Clasificación.	
<u>II.- EXPERIMENTAL.</u>	9
II.1. Análisis Químico.	
II.2. Difracción de Rayos X.	
II.3. Análisis Térmico Diferencial.	
II.4. Análisis Termogravimétrico.	
<u>III.- RESULTADOS EXPERIMENTALES.</u>	22
III.1. Análisis Químico.	
III.2. Difracción de Rayos X.	
III.3. Análisis Térmico Diferencial.	
III.4. Análisis Termogravimétrico.	
III.5. Lixiviación.	
<u>IV.- DISCUSION DE RESULTADOS EXPERIMENTALES.</u>	46
IV.1. Análisis Químico.	
IV.2. Difracción de Rayos X.	
IV.3. Análisis Térmico Diferencial.	
IV.4. Análisis Termogravimétrico.	
IV.5. Lixiviación.	
<u>V.- CONCLUSIONES.</u>	55
<u>VI.- SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS.</u>	60
<u>VII.- BIBLIOGRAFIA.</u>	62
AGRADECIMIENTOS.	65

INTRODUCCION.

La producción de aluminio en el mundo en 1975 fué cercana a los catorce millones de toneladas. Esta producción se obtiene por electrólisis de alúmina, la cual es la materia prima de esta industria. Prácticamente la totalidad del aluminio producido se extrae de minerales ricos en alúmina: es decir bauxitas y lateritas. Tomando en cuenta que parte de la alúmina producida se usa para otros propósitos diferente de la producción de aluminio metálico, el consumo de estos minerales importó en el mismo año cerca de cien millones de toneladas al año.

La rapidez de crecimiento de la demanda hace pensar que alrededor del año dos mil el consumo mundial sería cinco veces más alto que el actual y por lo tanto la demanda de los minerales bauxíticos llegará a alcanzar la cifra de quinientos millones de toneladas anuales, lo cual significa que de no usarse otras materias primas las reservas de bauxita podrían verse seriamente mermadas.

En este aspecto el futuro de México no es muy halagüeño porque aunque se han reportado existencias de minerales bauxíticos en algunas regiones del país, especialmente el estado de Chiapas, en el momento, aparentemente no existen ni estudios ni planes para su aprovechamiento inmediato.

Entre los materiales sustitutos de las bauxitas para la obtención de alúmina se pueden mencionar las siguientes: nefelinas, caolines con alto contenido de alúmina, alunitas y ciertos esquistos carboníferos. De los materiales anteriores sabemos al menos que en el país se encuentran yacimientos importantes de caolines y alunitas.

De esta situación se concluye que para nuestro país es prioritario el crear la tecnología adecuada para procesar los materiales mencionados o al menos, si la tecnología existe , hacer las modificaciones necesarias a los procesos para adaptarlos a las condiciones locales.

Desafortunadamente, existe un desconocimiento muy grande en las características mineralógicas de estos minerales nacionales, a pesar de que en algunas instituciones se han hecho intentos de desarrollar una tecnología para los mismos. De aquí la importancia de que tanto el gobierno , instituciones de educación superior y empresas privadas , hagan un estudio tendiente a caracterizar perfectamente los yacimientos que están siendo actualmente explotados y los nuevos que eventualmente pudieran descubrirse.

Con este trabajo se pretende específicamente estudiar y cacterizar algunos tipos de caolines y arcillas existentes en la República Mexicana y contribuir a llenar el vacío existente en dicha información.

1. GENERALIDADES.

1.1 DEFINICION.

Por caolín se entiende la masa rocosa que está compuesta esencialmente de un material arcilloso que es bajo en hierro y usualmente blanco o casi blanco en color. Las arcillas del grupo del caolín son silicatos hidratados de alúmina de aproximadamente la composición $2H_2O.Al_2O_3.2SiO_2$ y se considera que si otras bases se encuentran presentes, éstas representan impurezas o materiales absorbidos. La caolinita es el mineral que caracteriza la mayor parte de los caolines.

El nombre de "caolín" es una corrupción del chino "kauling" que significa "cerro alto", nombre de una colina cerca de Jauchau Fu, China, donde el material fue obtenido hace siglos.

1.2 ORIGEN.

El caolín ordinario es el resultado de la descomposición de minerales aluminosos, especialmente el feldespato de rocas graníticas o neisoides y pórfidos. En algunas regiones en las que se han descompuesto esas rocas en gran escala, la arcilla resultante permanece en inmensas capas de caolín, generalmente más o menos mezclados con cuarzo libre, y algu

nas veces con óxido de hierro de algún otro mineral presente. Puede ocurrir en cuerpos que se han formado en el sitio por descomposición directa de la roca original, o puede haber sido transportado y ocurrir como extensas capas sedimentarias.

1.3 CLASIFICACION.

La clasificación y nomenclatura de los minerales arcillosos ha sido ampliamente discutida por muchos años. Actualmente, todavía existe una considerable diferencia de opiniones con relación a las bases apropiadas para una satisfactoria clasificación y nomenclatura de dichos minerales.

Existen varias clasificaciones, cada una de ellas, basadas en ciertas características determinables en los minerales. A continuación se presenta una clasificación general basada sobre la distinción de la forma de los minerales arcillosos y el caracter de dilatación y no dilatación de las capas de silicatos (1:1 y 2:1). La distinción entre minerales dioctahédricos y trioctahédricos no fué usada como una característica distintiva a causa de su dificultad en la determinación de éste carácter en muchas mezclas de minerales arcillosos complejos. La característica de dilatación fué enfatizada en esta clasificación, a causa de la facilidad con la que puede ser determinada.

CLASIFICACION DE LOS MINERALES ARCILLOSOS.

I.- AMORFOS

Grupo Alofano

II. - CRISTALINOS.

A.- Tipo de dos capas (Estructura de láminas compuestas de unidades de una capa de sílice tetrahédrica y una capa de alúmina octahédrica).

1).- Esquidimensional.

Grupo caolinita (caolinita, nacrita, etc.)

2).- Alargada.

Grupo halloisita

B.- Tipo de tres capas (Estructura de láminas de dos capas de sílice tetrahédrica y una capa dioctahédrica central o trioctahédrica).

1).- Dilatación de red.

a).- Equidimensional:

Grupo montmorillonita (montmorillonita, sauconita, etc.)
vermiculita.

b).- Alargada:

Grupo montmorillonita (nontronita, saponita, hectorita, etc.)

2).- Red no dilatada.

Grupo Illita.

C.- Tipo de capas mezcladas regulares (Amontonamiento ordenado o capas alternadas de diferentes tipos).

Grupo clorita.

D.- Tipo de estructuras de cadenas (anillo de cadenas iguales de hornblenda de tetraedros de sílice unidas por grupos octaédricos de oxígeno e hidróxidos conteniendo átomos de Al y Mg.).

Atapulgita

Sepiolita

Paligorskita

II. EXPERIMENTAL.

II.1 ANALISIS QUIMICO.

La determinación de la composición química es una de las formas fundamentales de estudio de los minerales y por ende de los caolines: todas las propiedades de los minerales están estrechamente relacionadas con su composición.

El análisis químicos cualitativo consiste en el reconocimiento de la naturaleza de los elementos que componen los minerales; se puede llevar a cabo de modo preliminar, por 'vía seca' con diversos métodos (coloración a la llama, ensayos con perlas, ensayos en tubo, ensayos sobre carbón con soplete, etc.), y de modo más completo, por 'vía húmeda', tratando los minerales en disolución con reactivos químicos particulares que dan lugar, con los distintos elementos, a reacciones características.

Mediante el análisis químico cuantitativo se pueden determinar los porcentajes en peso de los elementos que componen los minerales. En el caso de compuestos oxigenados (caolines), prevalece la costumbre de dar los porcentajes en peso, no de sus elementos, sino de sus óxidos. La suma de estos porcentajes debería ser igual a 100 teóricamente; en la práctica, a causa de los errores analíticos inevitables, una suma igual a 100 es casual. En general se considera admisible un análisis que da una suma entre 99.5 y 100.5. Los métodos tradicionales de análisis cuantitativo mineral, están basados en determinaciones ponderales por vía húmeda, muchas de las cuales

pueden obtenerse con más facilidad y precisión mediante el empleo de ciertos instrumentos, por ejemplo los espectrofotómetros. Los métodos de análisis químicos más modernos son esencialmente métodos instrumentales.

II.2 DIFRACCION DE RAYOS X

Uno de los resultados de la interacción de electrones con un blanco metálico, es la producción de Rayos X.

Las características de simetría generales de los cristales, pueden inferirse mediante una combinación de medidas, por un lado sobre las caras externas y visibles de los cristales, y por el otro, de las propiedades físicas globales. Las simetrías determinadas de esta manera, no fijan las posiciones de los átomos en la red cristalina ni permiten conocer medidas de distancias entre átomos, esto es debido a que los átomos están demasiado próximos para ser resueltos mediante tales observaciones. La luz visible con una longitud de onda del orden de $5000 \text{ \AA}$ no permite la resolución de las posiciones atómicas las radiaciones utilizadas para la determinación de estructuras deben tener una longitud de onda mucho más corta, comparable con las distancias interatómicas, condición que reúnen los rayos X.

Para obtener una haz de rayos X adecuado para las técnicas de difracción, los electrones que los producen, al incidir

sobre un blanco metálico, deben tener una energía relativamente alta (correspondiente a un alto voltaje de aceleración). Dichos electrones producen dos tipos distintos de rayos X, el primero es una radiación débil (blanca), caracterizada por una longitud de onda mínima; este tipo de rayos X se origina debido a la disipación discreta de energía al brincar los electrones de niveles de mayor a menor energía en los átomos del metal. El segundo tipo es una radiación "característica", que consiste de rayos con longitudes de ondas cortas y altos valores de intensidad. Se tienen rayos X característicos K_{α} , K_{β} , L_{γ} y L_{β} ; las cuales se forman dependiendo del número de saltos y niveles electrónicos involucrados en la interacción.

Cualquier red tridimensional posee un número infinito de series de planos de igual espaciado, por lo que cualquier radiación difractada puede considerarse como reflejada por un conjunto de planos siempre y cuando se satisfaga la ley de Bragg, cuya expresión matemática es:

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

n = orden de difracción (solo puede tomar valores enteros)

λ = longitud de onda de la radiación

d = espaciamiento interplanar

θ = ángulo que forma la radiación incidente.

De los diversos tipos de técnicas de difracción por medio de rayos X, la más usual es el método de los polvos, en el cual una radiación monocromática de rayos X, después de pasar por un colimador, incide sobre una muestra finamente pulverizada. Debido a que existe una gran variedad de orientaciones de los cristales contenidos en los polvos, la difracción solo se llevará a cabo en aquellos que cumplan con las condiciones de la ley de Bragg. Los rayos difractados resultantes se registran ya sea, por medio de una placa fotográfica en la cual se obtiene el patrón de difracción o bien por medio de un difractómetro se registran las intensidades de los rayos reflejados y con estas se pueden obtener graficamente las intensidades relativas de los picos de difracción en función de los ángulos a los cuales se llevan a cabo. Estas cartas son características para cada substancia cristalina, y por medio de la ley de Bragg es posible determinar las distancias interplanares y a su vez, los índices de los planos asociados con ellas. Con esta información es posible determinar la estructura cristalina de una substancia o bien identificar alguna muestra, para lo cual se recurre a los patrones de la A.S.T.M.

II.3 ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL.

El método de análisis térmico diferencial determina, por medio de aparatos adecuados, la temperatura a la cual las reacciones térmicas tienen lugar en un material, cuando éste es calentado continuamente a una temperatura elevada, así como también la intensidad y el carácter general de tales reacciones. En el caso de los minerales arcillosos, el análisis térmico diferencial muestra las características de las reacciones endotérmicas debidas a la deshidratación y a la pérdida de estructura cristalina, y de las reacciones exotérmicas debidas a la formación de nuevas fases. El método es, por lo tanto, útil para la investigación de minerales arcillosos como un medio de estudio de las reacciones a altas temperaturas, en adición a su valor en la investigación del fenómeno de hidratación.

Los resultados del térmico diferencial son graficados en forma de una curva continua en la cual las reacciones térmicas son trazadas contra las temperaturas del horno, en donde la reacciones endotérmicas convencionalmente muestran desviaciones hacia abajo y las reacciones exotérmicas muestran desviaciones hacia arriba desde una línea horizontal como base. La cantidad de divergencia de la diferencia entre la línea curva y la línea basal refleja la diferencia en temperaturas entre la muestra y el horno a una temperatura dada, y es, por lo tanto, una medida de la intensidad de la reacción térmica.

La técnica de análisis térmico diferencial usada hoy en día es la siguiente: la muestra a estudiar es colocada en un portamuestras, y un material inerte que no presente reacciones térmicas cuando es calentado a la temperatura del experimento, usualmente óxido de aluminio calcinado (α - Al_2O_3), es colocado en otro portamuestras. Una junta del termopar diferencial es colocado en el centro de la muestra y la otra junta en el centro del material inerte. Los portamuestras y el termopar se introducen a un horno controlado, tal que produzca un incremento de temperatura a una rapidez uniforme. La temperatura del material inerte aumenta regularmente a medida que aumenta la temperatura del horno. Cuando una reacción térmica tiene lugar en la muestra, la temperatura de la muestra es mayor o menor que la del material inerte, dependiendo si la reacción es exotérmica o endotérmica, por un intervalo de tiempo hasta que la reacción ha finalizado y la temperatura de la muestra otra vez se iguala a la temperatura del horno. Consecuentemente, para un intervalo de tiempo, la temperatura de una junta del termopar diferencial es diferente de la temperatura de la otra junta, y una fuerza electromotriz (fem) se establece en el circuito del termopar diferencial la cual es registrada como una función del tiempo o de la temperatura del horno. El registro puede ser hecho manualmente con un potenciómetro o galvanómetro, o automáticamente con algún dispositivo electrónico. Cuando ninguna reacción térmica toma lugar en el espécimen, las temperaturas de ambas juntas del termopar diferencial son las mismas, y no se es-

tablece ninguna fuerza electromotriz. La dirección de la fem en el circuito depende si la temperatura de la muestra está por arriba o por abajo de la del material inerte, y consecuentemente el mecanismo registrador se mueve en direcciones opuestas para las reacciones endotérmicas y exotérmicas.

II.4 ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO

La termogravimetría es una técnica de análisis térmico en la cual, por medio de un aparato conocido como termobalanza, se pueden detectar y registrar los cambios de masa de una sustancia que es calentada o enfriada, como una función de la temperatura o el tiempo, o también, en caso de que la sustancia se mantenga isotérmicamente, como una función del tiempo.

A través de los años se han realizado grandes esfuerzos por mejorar esta técnica, ya que esta información ha permitido estudiar un gran número de reacciones químicas que impliquen una ganancia o pérdida de masa, relacionando dichos cambios en función de un determinado mecanismo, por ejemplo: seguir el curso de una deshidratación; o determinar el modelo cinético de una reacción química; o descubrir la temperatura a la cual una sustancia comienza a descomponerse; o estudiar una reacción gas-sólido; etc.

Tan pronto como llegó a ser factible obtener un registro continuo de la ganancia y/o pérdida en peso de materiales en calentamiento o enfriamiento, fueron resueltos muchos problemas en campos tales como la Fisicoquímica, Química Analítica, Metalurgia, Geología y Biología.

Si la termobalanza es usada en conjunto con método químicos, análisis térmico diferencial, magnetismo, espectrografía de absorción, calorimetría, etc., su campo de acción llega a ser casi ilimitado; esto da una forma de penetrar más profundamente en la estructura de compuestos y mezclas. Reacciones en estado sólido pueden ser fácilmente exploradas en esta forma, así como reacciones termoquímicas, energías de activación, etc.

La gran flexibilidad de las modernas termobalanzas, hace posible operar a cualquier rapidez de calentamiento o enfriamiento, a temperaturas constantes, en atmósferas controladas u otras condiciones necesarias para algún caso particular.

Los resultados de esta técnica son reportados en forma gráfica y las curvas obtenidas se conocen como termogramas, los cuales pueden ser presentados en dos formas distintas:

a).- Una gráfica de cambio de peso contra temperatura (o tiempo), la cual es llamada curva termogravimétrica (TG), en

donde el peso de la muestra se grafica en la ordenada y la temperatura o el tiempo en la abscisa. Figura II.1.

b).- Una gráfica de la rapidez de pérdida en peso contra temperatura (o tiempo), la cual es llamada curva termogravimétrica derivativa (DTG), en donde las pérdidas en peso se grafican en la ordenada y la temperatura o el tiempo en la abscisa. Figura II.2.

Si los resultados se presentan en una curva TG, el eje de la ordenada puede graficarse como una escala de pesos verdaderos; un porcentaje de peso total; una fracción o porcentaje de las pérdidas totales en peso; una fracción o porcentaje descompuesto o unidades de peso molecular.

De acuerdo con la figura II.1., las siguientes características de una curva TG pueden ser identificadas:

- Una meseta (A) que indica peso constante o esencialmente constante.
- Una porción de curva (B) cuya pendiente indica la rapidez de pérdida en peso. Esta pasa a través de un máximo (donde se tiene dw/dt max).
- Una inflexión (C) en la cual dw/dt es un mínimo.

El significado del último punto depende de las variables de operación: ya sea que indique la formación de un compuesto intermedio estable, o bien que las condiciones de operación fue

ron mal escogidas o implica la presencia de un compuesto intermedio inestable.

En el caso de la figura II.2, la cual muestra una curva DTG, se puede observar lo siguiente:

- Una porción de curva horizontal en el punto donde $dw/dt = 0$, la cual es equivalente a la meseta (A) de la curva TG.
- Un pico que corresponde a la región curva (B) de la gráfica de la figura. Este pico máximo corresponde a la máxima pendiente en (B).
- La continuación de la curva (C) que corresponde a una inflexión en la cual dw/dt es un mínimo de la curva TG.

La curva DTG puede tener ciertas ventajas sobre la curva TG en cuanto a la presentación gráfica. Por ejemplo, dos reacciones sobre-puestas presentan frecuentemente una curva TG mal definida, mientras en la curva DTG se interpretan ambas reacciones claramente distinguibles. Además, las curvas DTG frecuentemente presentan una gran semejanza con las curvas del análisis térmico diferencial (DTA), y es posible hacer interesantes comparaciones.

Si los datos son graficados como un porcentaje del peso total, entonces las pérdidas de peso teóricas para varios estados de descomposición, se pueden indicar directamente en la gráfica TG. Si los datos se grafican como una fracción descom

puesta, entonces ésta es frecuentemente graficada leyendo la ordenada desde cero hasta uno.

Cualquiera que sea el método usado para graficar los resultados obtenidos a partir de una operación programada de la termobalanza, es vital apreciar que para interpretar la sensibilidad de las curvas hay que considerar la influencia de diversas variables sobre la forma de la curva.

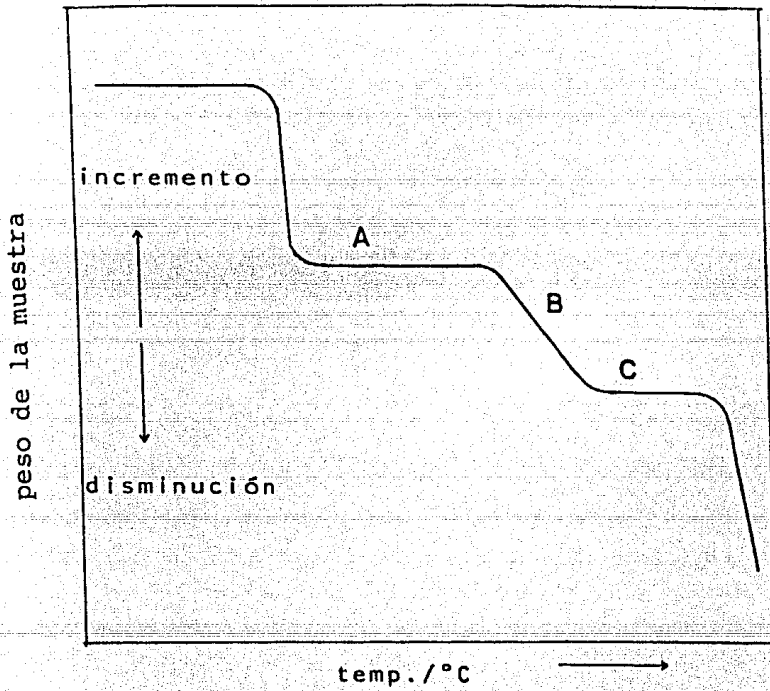


FIGURA II.1

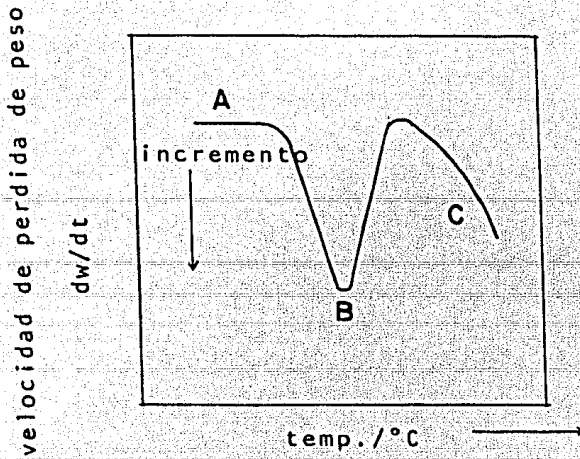


FIGURA II.2

III. RESULTADOS EXPERIMENTALES.

Antes de dar a conocer los resultados experimentales de los diferentes análisis realizados, es necesario dar una breve información de las muestras estudiadas.

Los caolines estudiados fueron tomados de un muestreo de los yacimientos caoliníferos de la República Mexicana; para facilitar su identificación, fueron numerados del 1 al 6 y corresponden a diferentes lugares, los cuales son:

Caolín 1 Cd. Hidalgo, Michoacán
 Caolín 2 Cd. Hidalgo, Michoacán.
 Caolín 3 Zacoalpan, Edo. de México.
 Caolín 4 Sombrerete, Zacatecas.
 Caolín 5 Coacoyula, Guerrero.
 Caolín 6 Localidad desconocida.

El tratamiento inicial de los minerales consistió en la trituración, molienda y clasificación de tamaños. Una vez que se obtuvieron cantidades considerables en diferentes mallas (60, 80, 100 y 200), se procedió a las técnicas experimentales de análisis, cuyos resultados se presentan a continuación.

III.1. ANÁLISIS QUÍMICO.

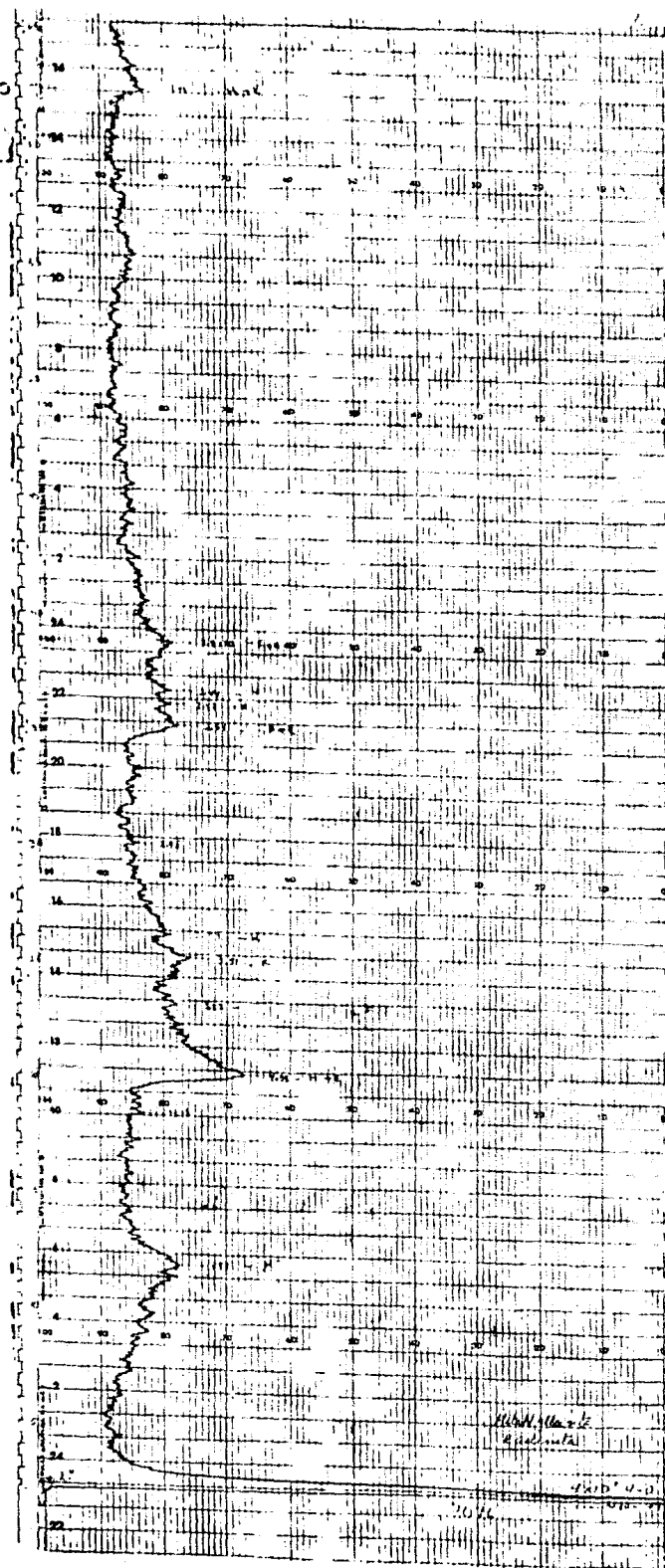
Los resultados experimentales del análisis químicos se presentan en la siguiente tabla. (Las cantidades corresponden a los porcentajes en peso de los óxidos de los elementos contenidos en los distintos caolines).

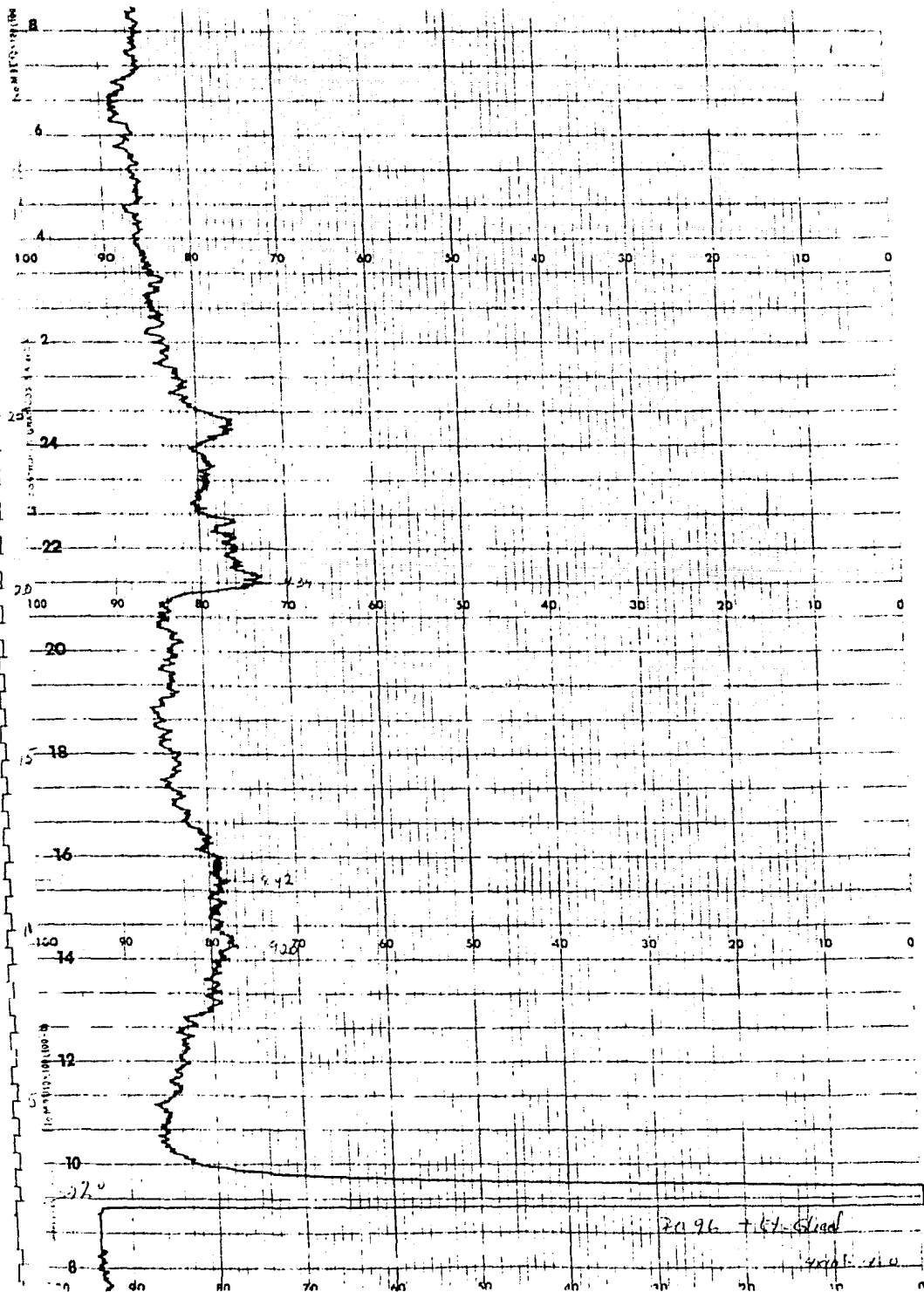
TABLA III.1 ANALISIS QUIMICO DE LOS CAOLINES.

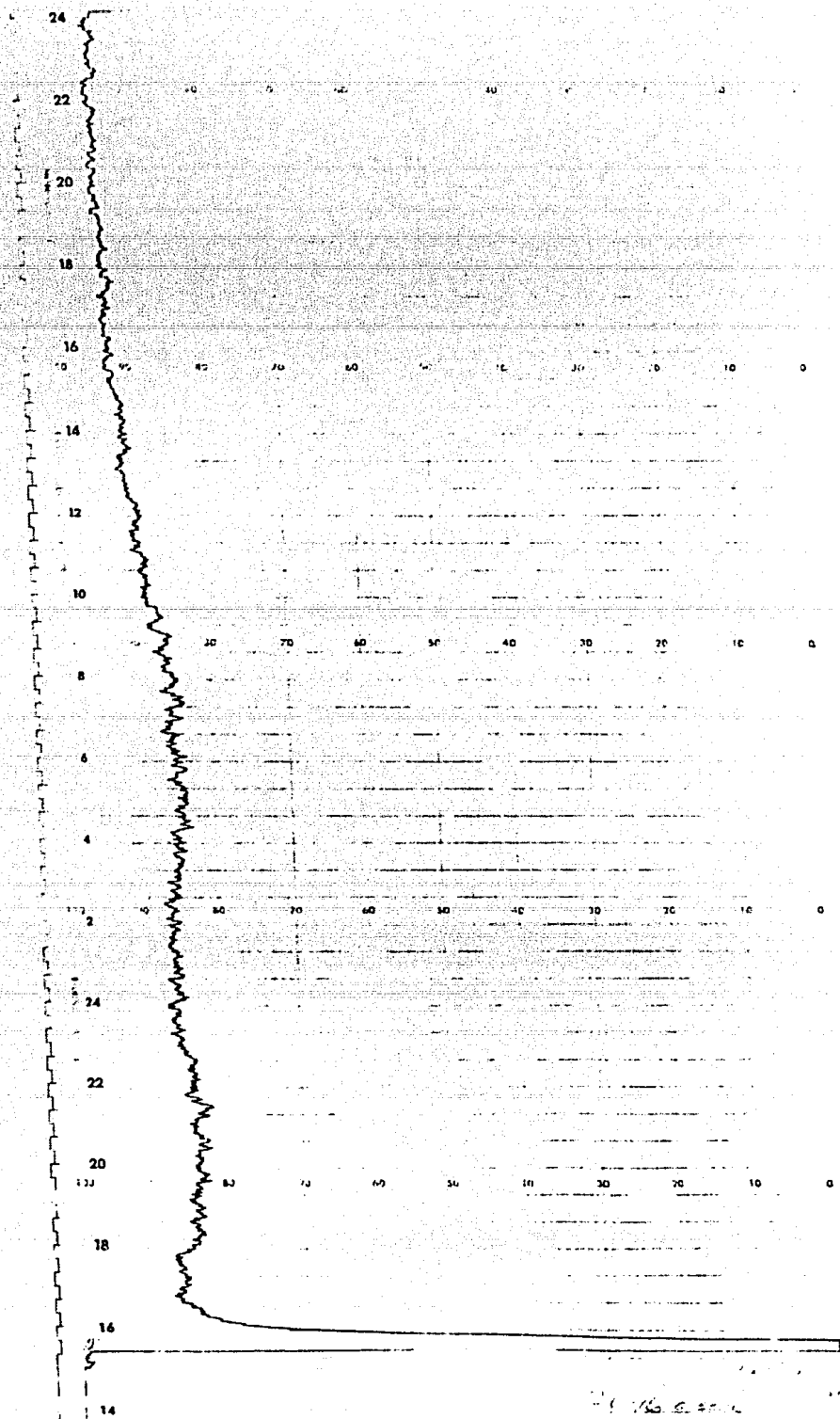
MUESTRA	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	39.21	51.73	64.77	48.70	43.13	64.26
TiO ₂	1.58	1.41	0.42	0.45	0.66	1.22
Al ₂ O ₃	32.43	27.50	20.25	30.05	35.29	26.77
Fe ₂ O ₃	3.49	1.96	2.87	1.48	1.72	1.29
(Fe total)						
MgO	0.00	0.00	0.20	0.40	0.00	0.00
CaO	0.00	0.00	0.40	0.00	0.00	0.00
H ₂ O+	15.49	11.99	6.22	14.17	15.70	5.70
H ₂ O ⁻	4.41	3.37	1.00	1.39	0.48	0.41
TOTAL	96.61%	97.96%	96.03%	96.64%	96.98%	99.65%

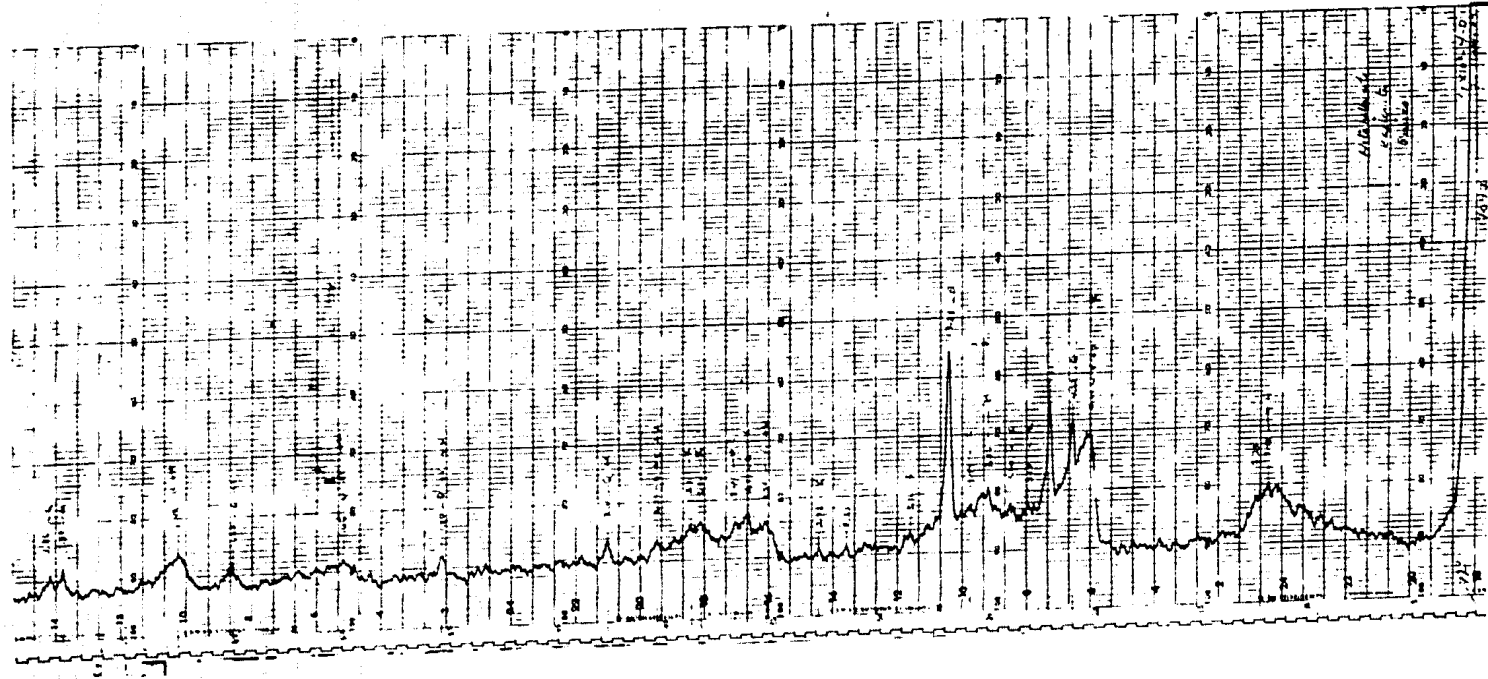
III.2. DIFRACCION DE RAYOS X.

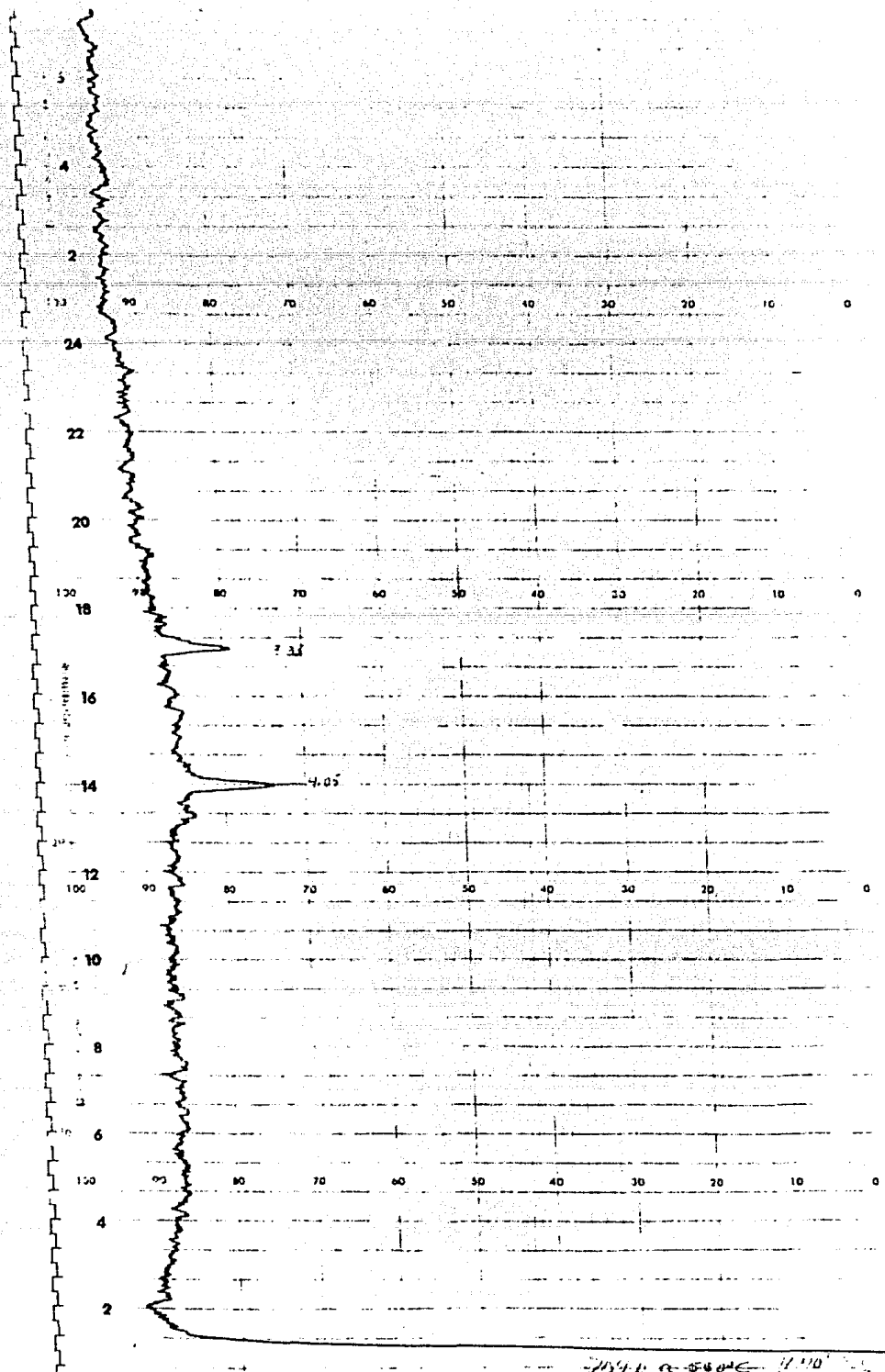
Los resultados experimentales del análisis por difracción de rayos X, se presentan graficados en los siguientes difractogramas. Cabe aclarar que en algunos casos fué necesario hacer una glicolación o un tratamiento térmico a 550°C por una hora, con el objeto de tener una mayor información para la mejor interpretación de dichos resultados.



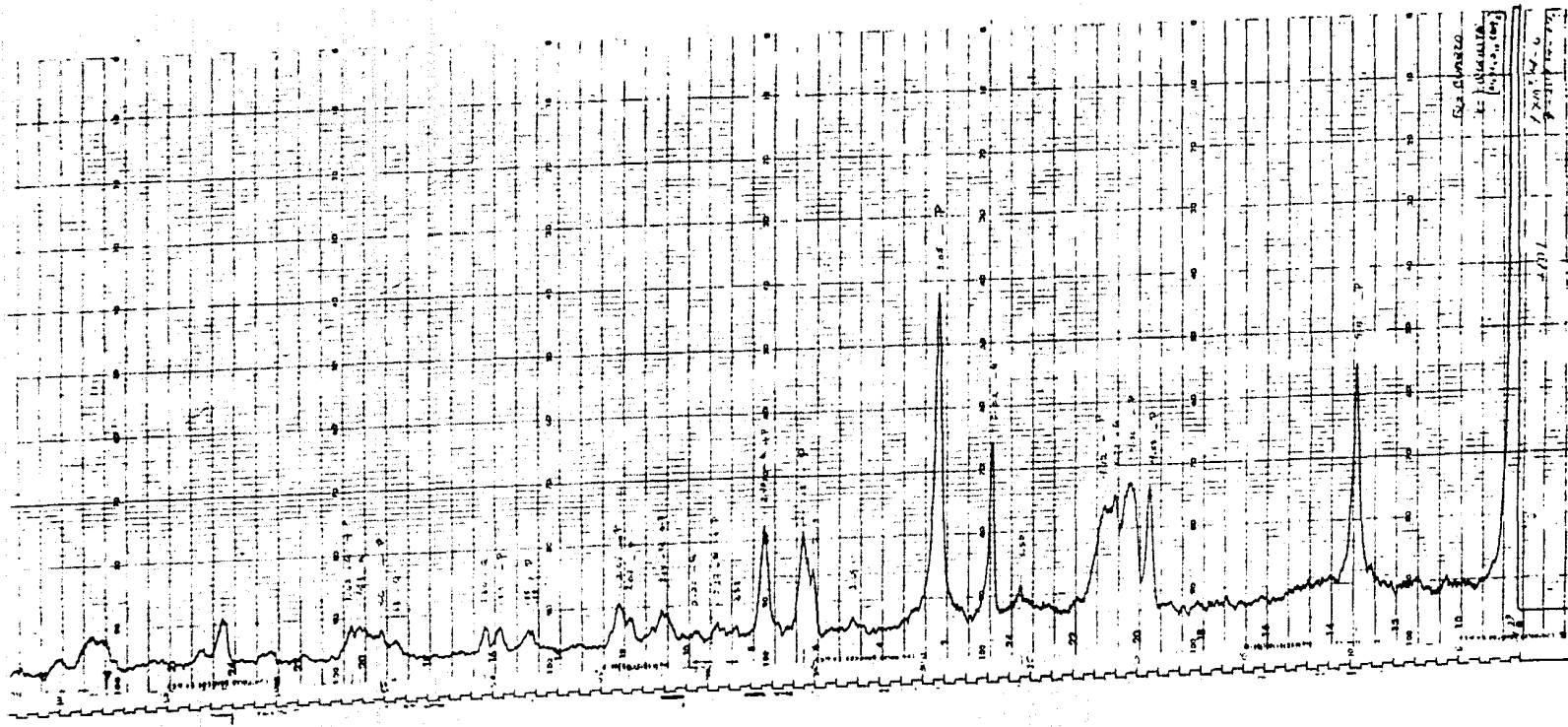




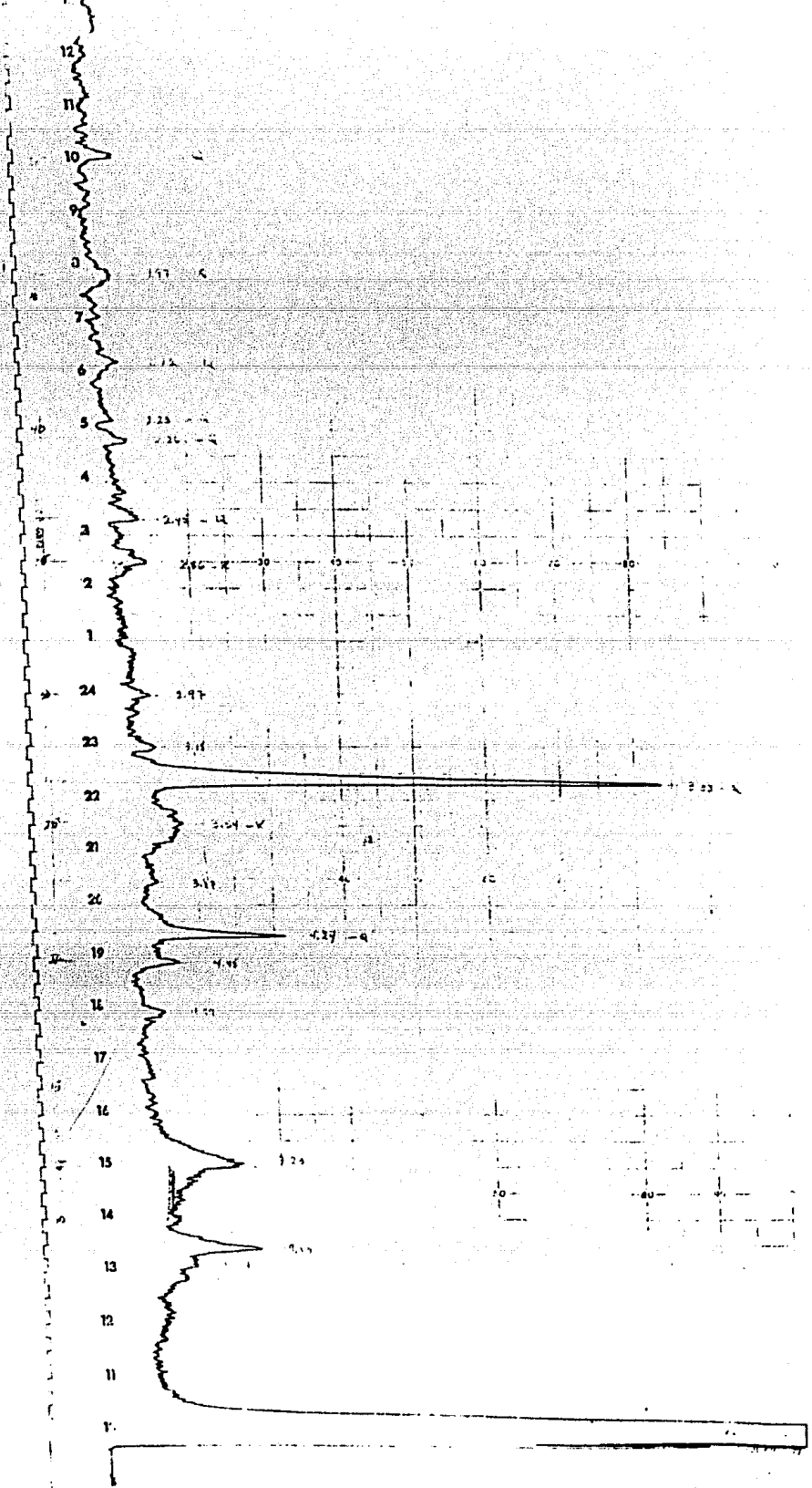


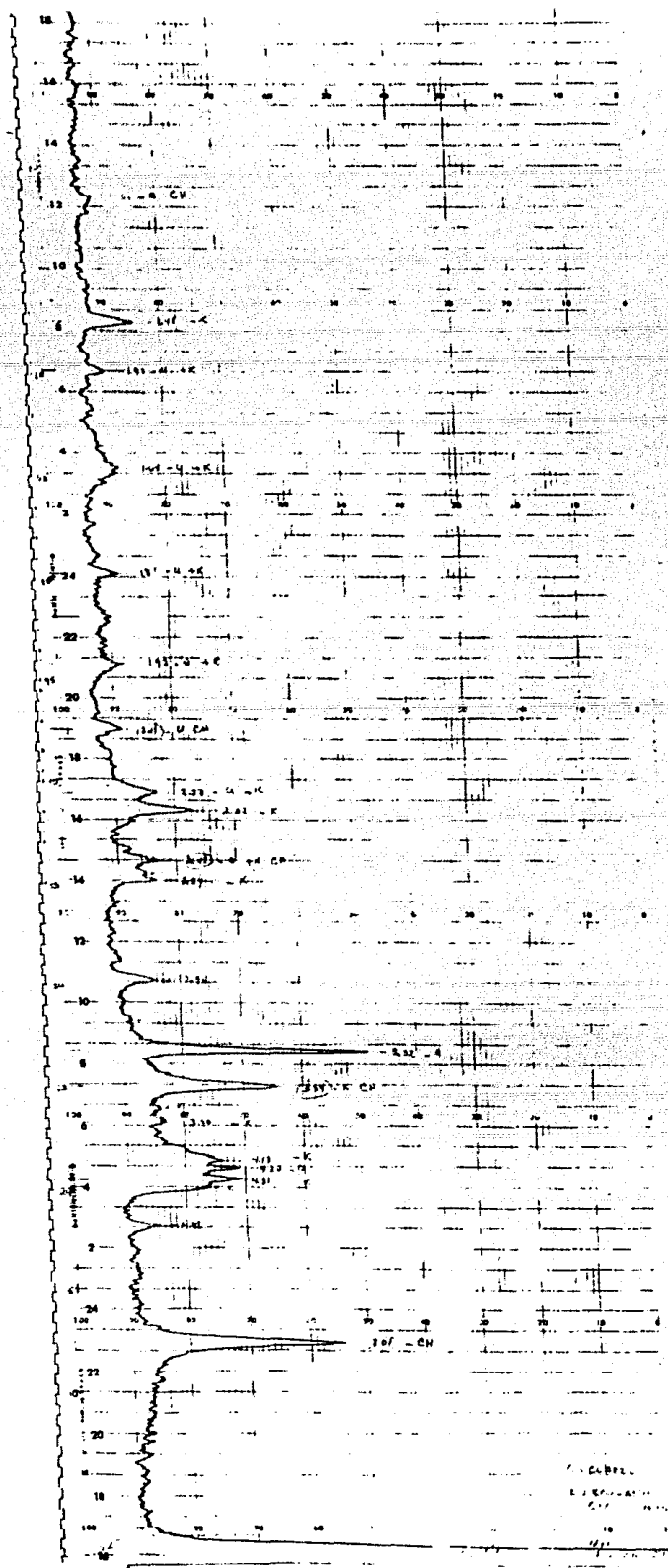


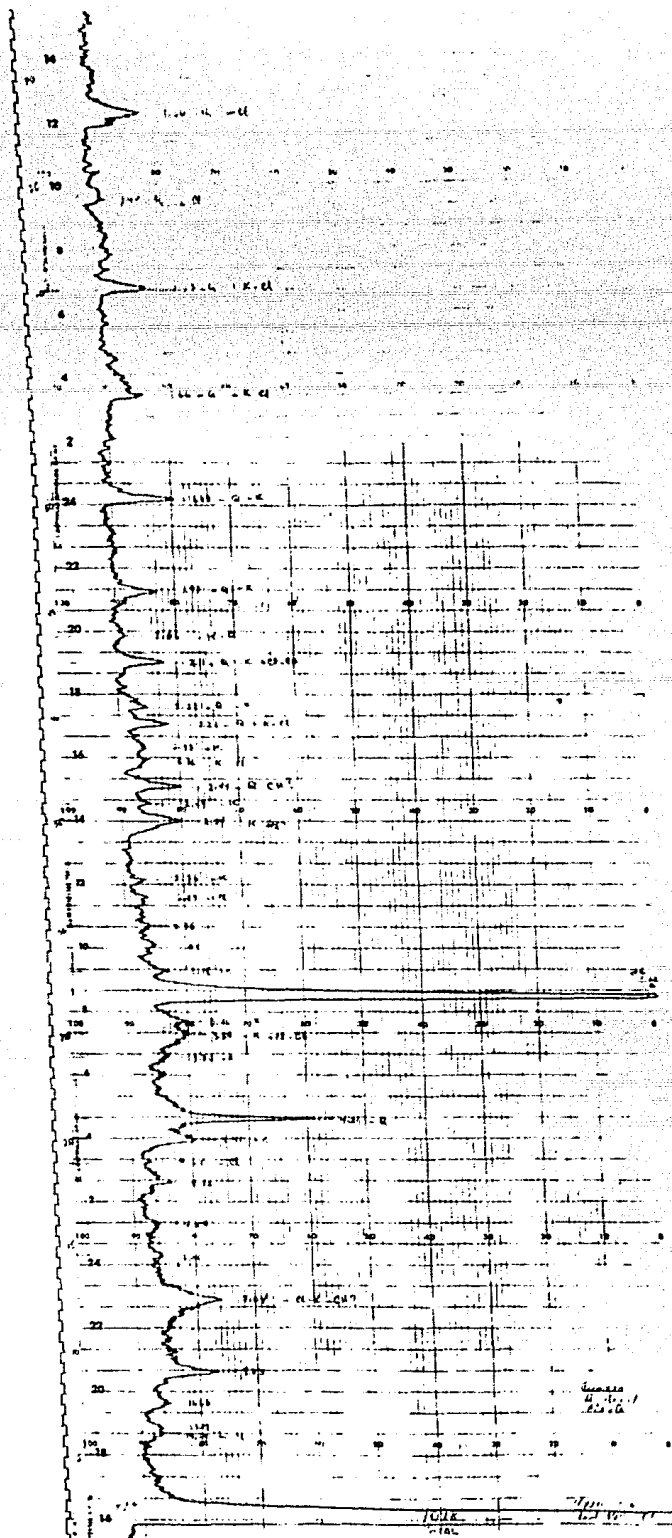
7041-2500E 1/10
V. D. L. K.

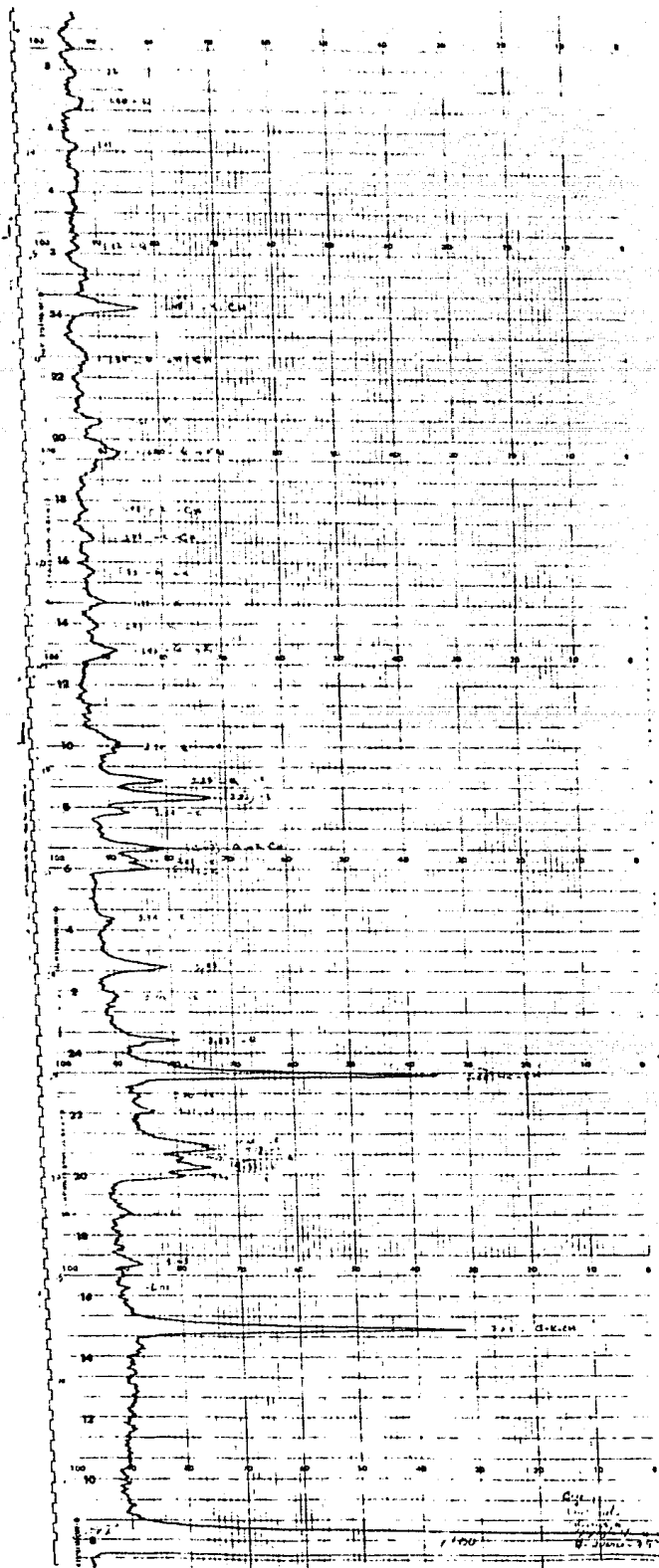


1.0f
1.0g
1.0h
1.0i



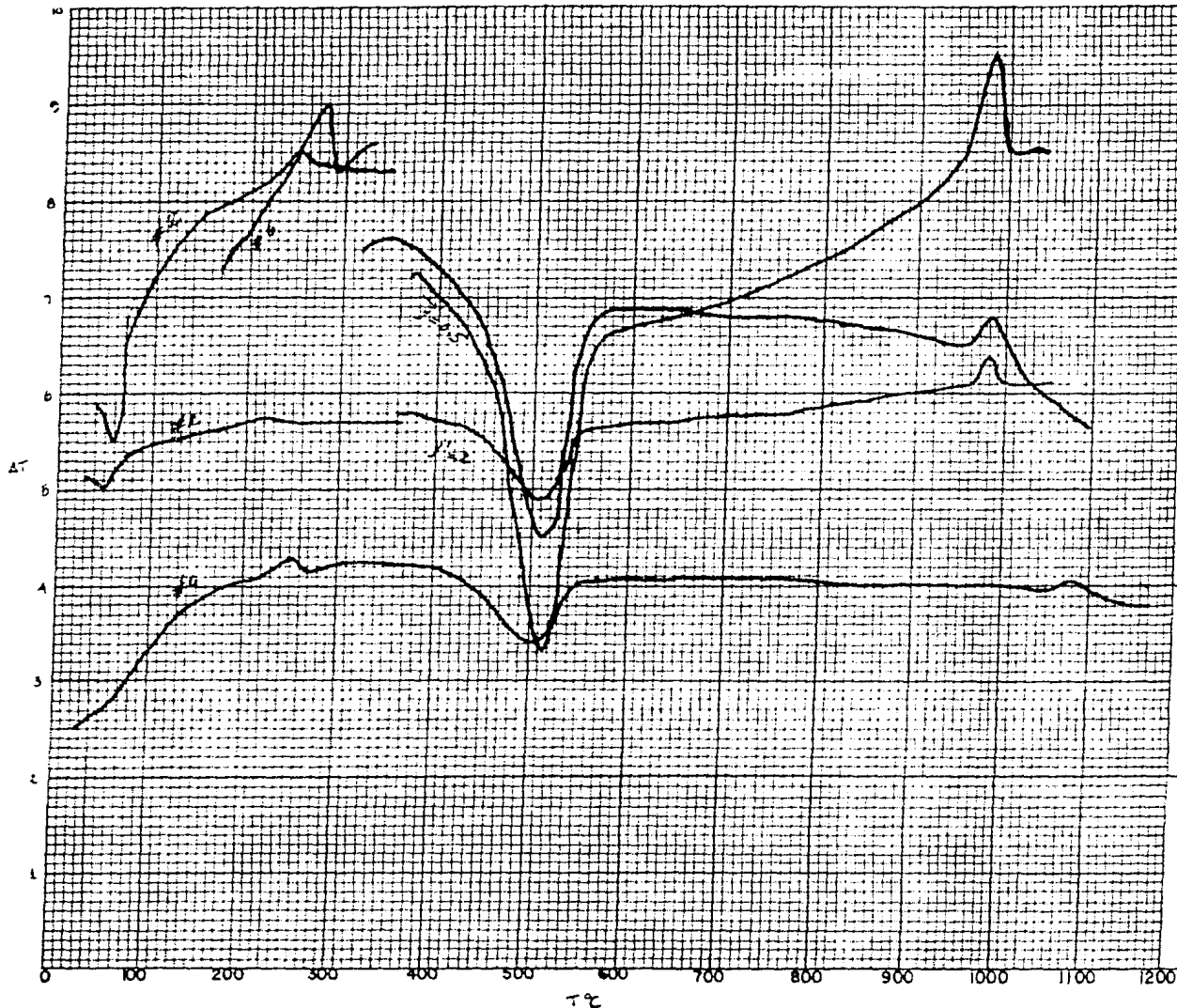






III.3. ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL.

Los resultados experimentales del análisis térmico diferencial, se presentan graficados en el siguiente termograma correspondiente al caolín No. 1. La razón por la cual se analizó solamente uno de los caolines por ésta técnica, será explicada más tarde en el capítulo de discusión de los resultados experimentales.



RUN NO. _____ DATE _____
 OPERATOR _____
 SAMPLE CAOLIN No. 1

ATM. AIR @ _____
 FLOW RATE _____

T-AXIS

SCALE °C/in _____
 PROG RATE °C/min _____
 HEAT COOL ISO _____
 SHIFT in _____
 Y = CD, Y' = Z

DTA-DSC

SCALE °C/in _____
 (mcal/sec)/in _____
 WEIGHT mg _____
 REFERENCE α -Al₂O₃

TGA

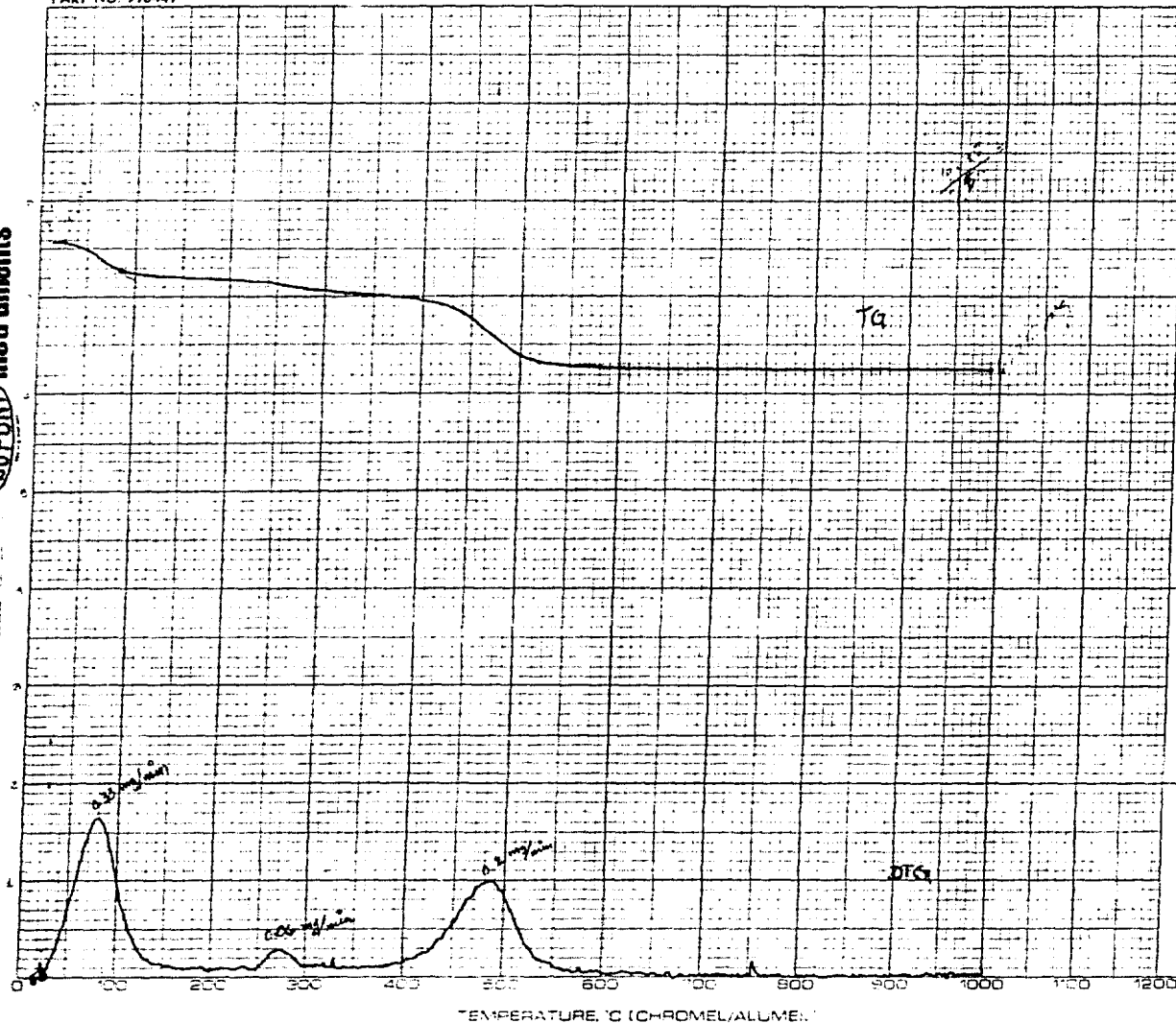
SCALE mg/in _____
 SUPPRESSION mg _____
 WEIGHT mg _____
 TIME CONST. sec _____
 dy. (mg/min)/in _____

TMA

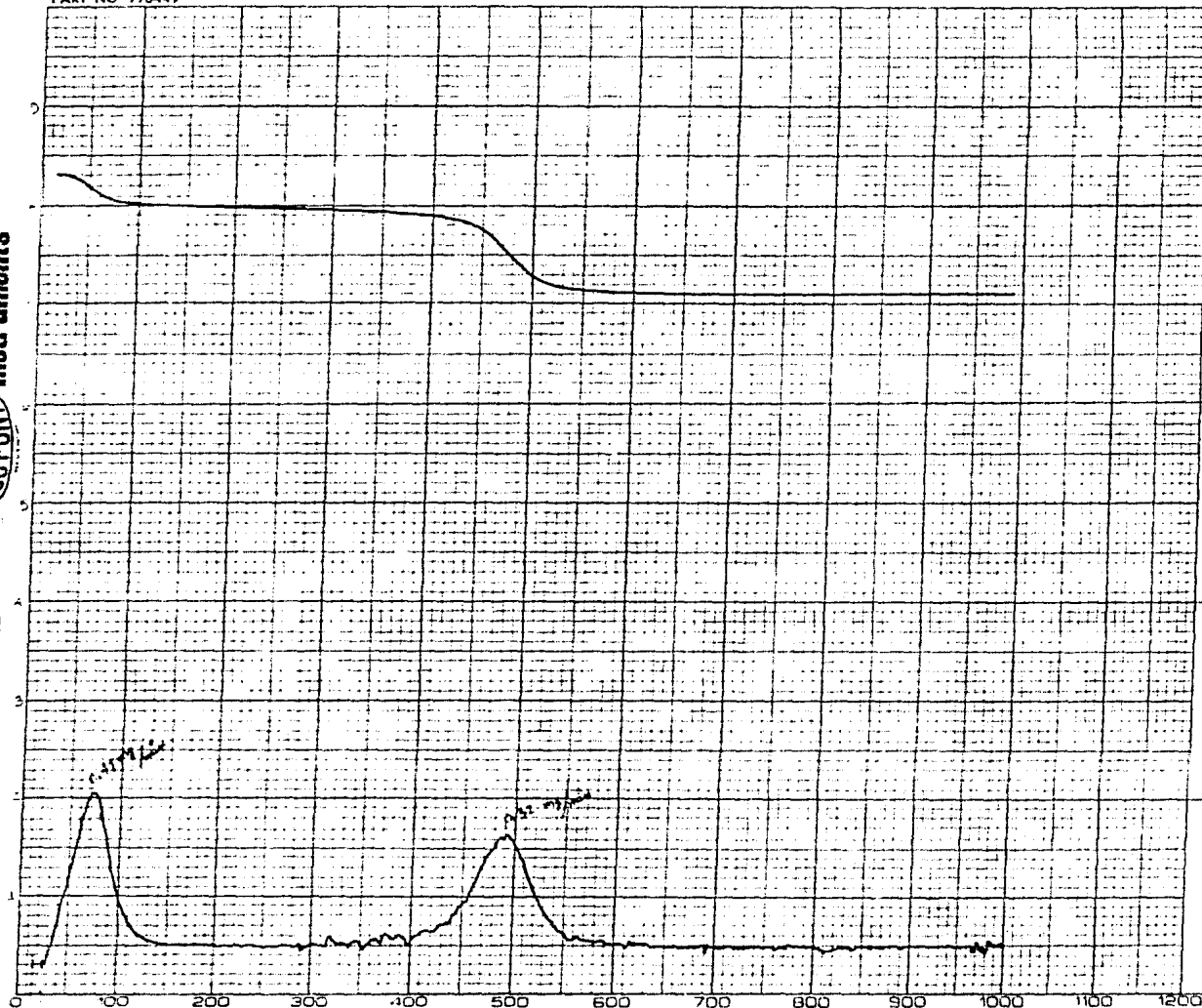
SCALE mils/in C.P. _____
 MODE _____
 SAMPLE SIZE _____
 LOAD g _____
 dy. (10X), (mils/min)/in _____

III.4. ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO.

Los resultados experimentales del análisis por termogravimetría se presentan graficados en los siguientes termogramas, en donde la curva superior representa la pérdida o ganancia en peso como función de la temperatura (curva TG); y la curva inferior representa la rapidez de la pérdida o ganancia en peso como función de la temperatura (curva DTG).

RUN NO. 371 DATE 1-1-60OPERATOR SAMPLE: CAOLIN N° 1ATM. N₂FLOW RATE 50 cc/minT-AXISSCALE, °C/in 100PROG. RATE, °C/min 20HEAT, X COOL ISOSHIFT, in 0DTA-DSCSCALE, °C/in (mcal/sec)/in. WEIGHT, mg REFERENCE TGASCALE, mg/in 1SUPPRESSION mg WEIGHT, mg TIME CONST., sec dY, (mg/min)/in 0.2 $dw/dt = h \times 0.2$ TMASCALE, mils/in C.P. MODE SAMPLE SIZE LOAD, g dY, (10 X), (mils/min)/in

TEMPERATURE, °C (CHROMEL/ALUMEN)



TEMPERATURE, °C (CHROMEL/ALUMEL)

RUN NO 995 DATE 8-1-80
 OPERATOR _____
 SAMPLE: CACULIN No 2

ATM. N₂ 60 cc/min
 FLOW RATE _____

T-AXIS

SCALE, °C/in. 100
 PROG. RATE, °C/min. 20
 HEAT X COOL ISO
 SHIFT, in. 0

DTA-DSC

SCALE, °C/in. _____
 (mcal/sec)/in. _____
 WEIGHT, mg. _____
 REFERENCE _____

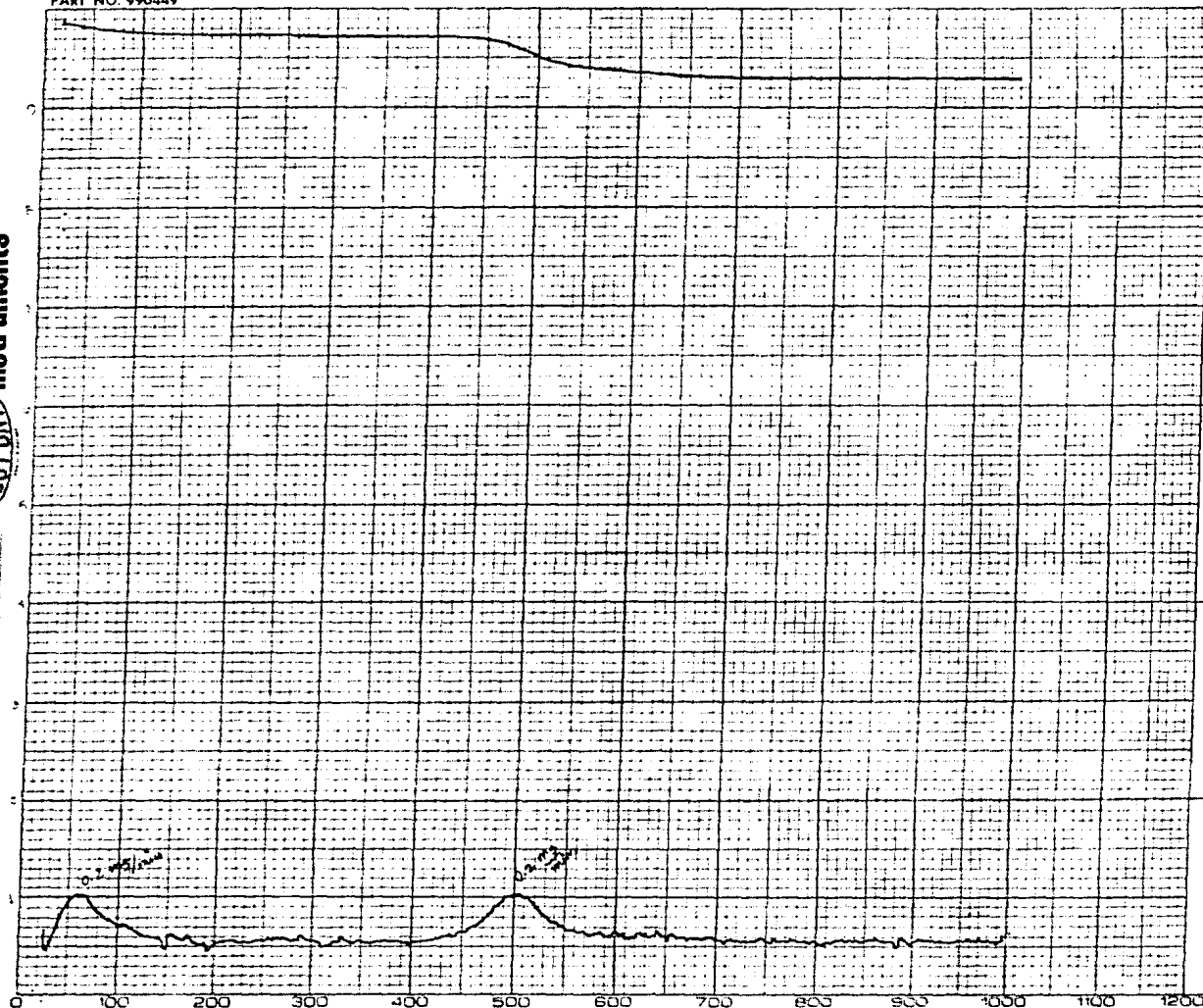
TGA /

SCALE, mg/in. 1
 SUPPRESSION, mg _____
 WEIGHT, mg. _____
 TIME CONST, sec _____
 dY, (mg/min)/in. 50

TMA

SCALE, mils/in C.P. _____
 MODE _____
 SAMPLE SIZE _____
 LOAD, g. _____
 dY, (10 X), (mils/min)/in. _____

PART NO. 990449



TEMPERATURE, °C (CHROMEL/ALUMEL)

IN NO. 377 DATE 9-1-80

OPERATOR
SAMPLE: CACUIN No. 3

ATM. N_2
FLOW RATE 80 cc/min

T-AXIS

SCALE, °C/in 100
PROG. RATE, °C/min 20
HEAT, ☒ COOL ☐ ISO
SHIFT, in 0

DTA-DSC

SCALE, °C/in
(mcal/sec)/in
WEIGHT, mg
REFERENCE

TGA /

SCALE, mg/in 1
SUPPRESSION, mg
WEIGHT, mg
TIME CONST., sec
 dY , (mg/min)/in 0.2

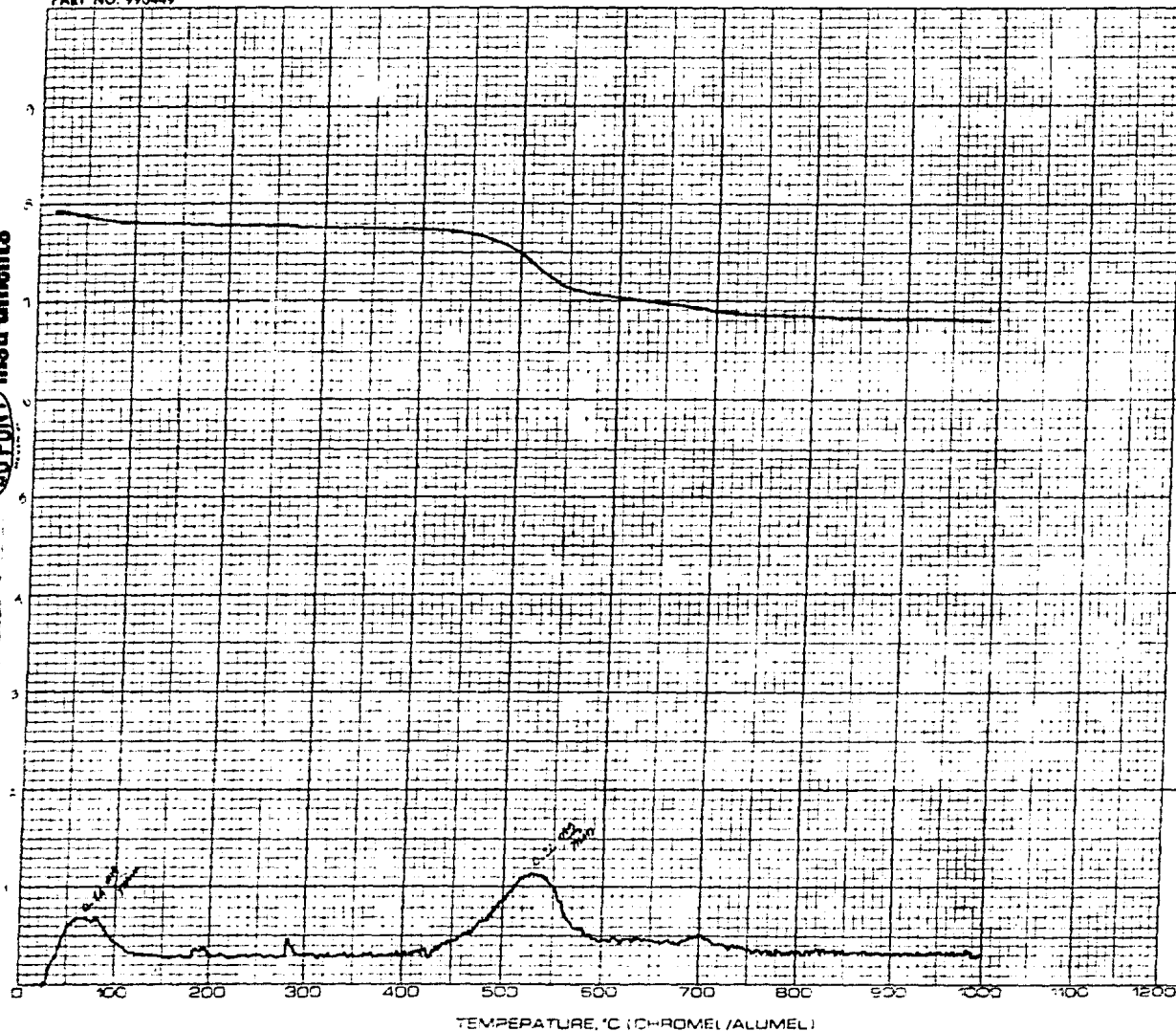
TMA

SCALE, mils/in C.P.
MODE
SAMPLE SIZE
LOAD, g
 dY , (10X), (mils/min)/in

PART NO. 990449

MEASURED VARIABLE: Δm

DU PONT Instruments

RUN NO. 36 DATE 10-2-80OPERATOR _____
SAMPLE: COOLIN No 4ATM. HeFLOW RATE 50 cc/minT-AXISSCALE, °C/in. 100PROG. RATE, °C/min 20HEAT X COOL ISOSHIFT, in 0DTA-DSC

SCALE, °C/in. _____

(mcal/sec)/in. _____

WEIGHT, mg _____

REFERENCE _____

TGA ✓SCALE, mg/in. 1

SUPPRESSION, mg _____

WEIGHT, mg _____

TIME CONST., sec _____

dY (mg/min)/in. 0.2TMA

SCALE, mils/in. C.P. _____

MODE _____

SAMPLE SIZE _____

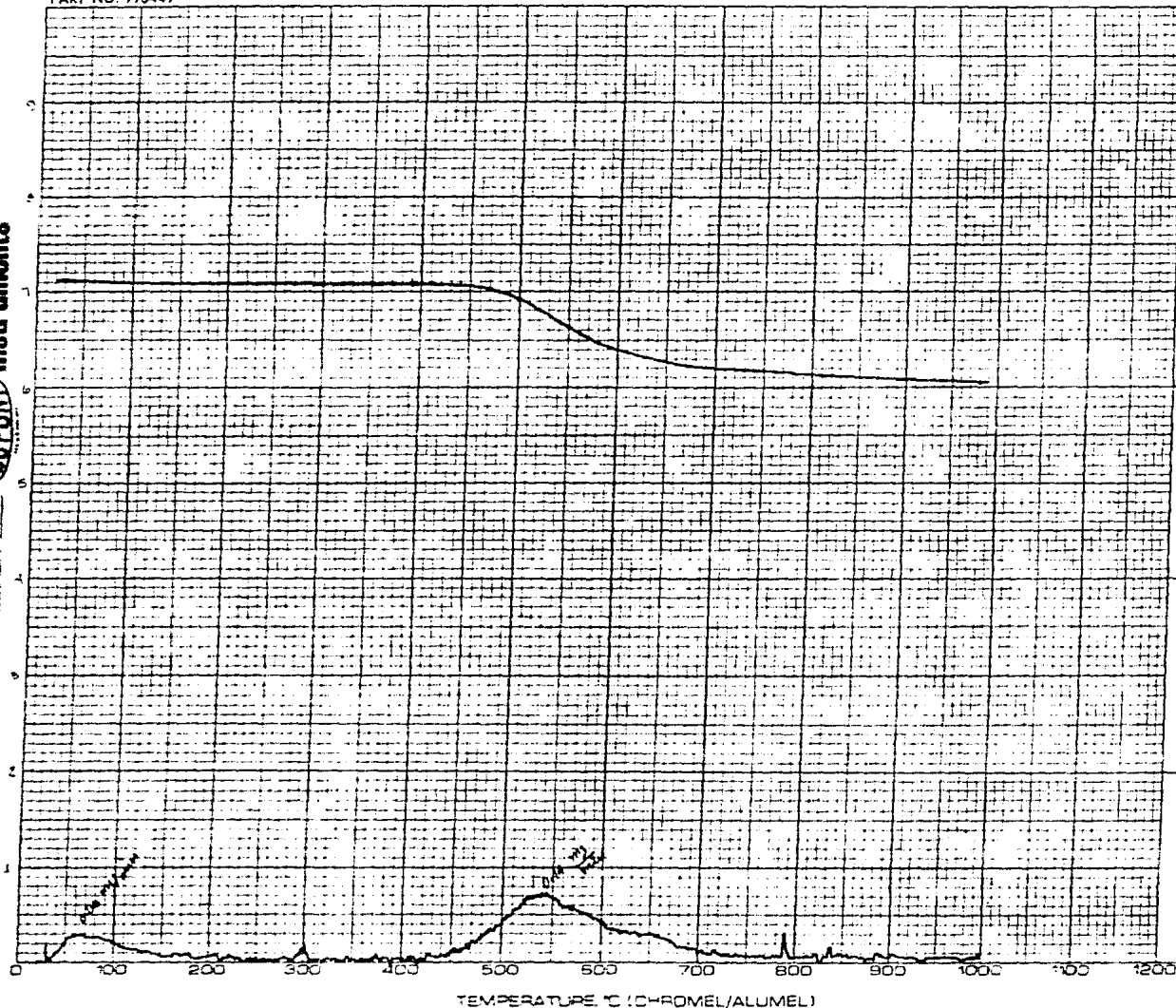
LOAD, g _____

dY (10X), (mils/min)/in. _____

TEMPERATURE, °C (CHROMEL/ALUMEL)

PART NO. 970449

DUPOIN Instruments



RUN NO. 31/DATE 10-1-80

OPERATOR _____
SAMPLE: cocaine NS 5ATM. N_2 4

FLOW RATE 20 cc/min

T-AXIS

SCALE, °C/in 100

PROG. RATE, °C/min 20

HEAT ☒ COOL ☐ ISO

SHIFT, in 0

DTA-OSC

SCALE, °C/in _____

(mcal/sec)/in _____

WEIGHT, mg _____

REFERENCE _____

TGA ✓

SCALE, mg/in 1

SUPPRESSION, mg _____

WEIGHT, mg _____

TIME CONST., sec _____

dY, (mg/min)/in C 2

TMA

SCALE, mils/in C.P. _____

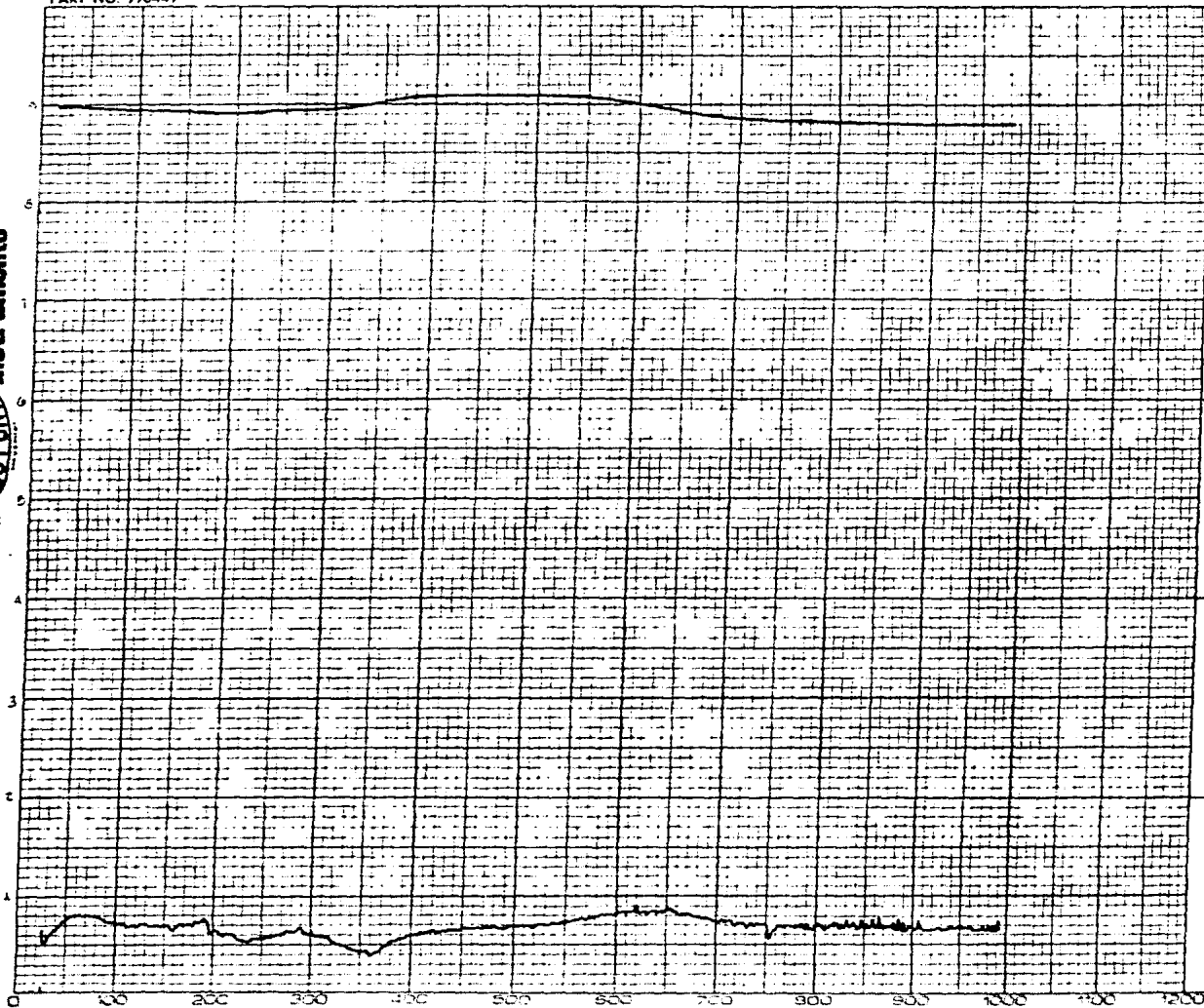
MODE _____

SAMPLE SIZE _____

LOAD, g _____

dY, (10X), (mils/min)/in _____

TEMPERATURE °C (CHROMEL/ALUMEL)



TEMPERATURE, °C (CHROMEL/ALUMEL)

RUN NO. 372 DATE 11-1-60

OPERATOR _____

SAMPLE: CAOLIN N° 6ATM. N₂ 6FLOW RATE 60 cc/minT-AXISSCALE, °C/in 100PROG. RATE, °C/min 20HEAT ☒ COOL ☐ ISO ☐SHIFT, in. 0DTA-DSC

SCALE, °C/in _____

(mcal/sec)/in _____

WEIGHT, mg _____

REFERENCE _____

TGA ☒SCALE, mg/in 1

SUPPRESSION, mg _____

WEIGHT, mg _____

TIME CONST., sec _____

dY, (mg/min)/in 0.2TMA

SCALE, mils/in C.P. _____

MODE _____

SAMPLE SIZE _____

LOAD, g _____

dY, (10X), (mils/min)/in _____

III.5. LIXIVIACION.

Los datos obtenidos de la lixiviación de los caolines con ácido clorhídrico son presentados en la siguiente tabla:

CAOLIN	% Fe_2O_3		
	BASE SECA	LIXIVIADO	% DE LIXIVIACION
1	4.40	4.31	97.95
2	2.22	2.16	97.29
3	3.10	2.01	64.83
4	1.76	1.44	81.82
5	2.06	1.58	76.70
6	1.37	0.14	10.22

IV. DISCUSION DE RESULTADOS EXPERIMENTALES.

IV.1. ANALISIS QUIMICO.

Aunque el análisis químico en sí no proporciona ninguna característica distintiva de las arcillas, ya que generalmente están constituidas de una mezcla compleja de minerales, resulta interesante comparar la composición de estos caolines Mexicanos, con los reportados en otros países, por ejemplo: La composición del caolín 1 corresponde aproximadamente a la de algunas halloisitas previamente reportadas en la literatura (ref. 1), sin embargo, el contenido de hierro es excepcionalmente alto, ya que para halloisitas procedentes de varios países con similar contenido de H_2O^+ y H_2O^- la cantidad de hierro es cercana a un tercio de la encontrada en éste caolín.

Una característica general a los seis caolines examinados es la ausencia de calcio y magnesio, con excepción de una pequeña cantidad de ellos en los colines números 3 y 4.

Es importante señalar también que el contenido de titanio es variable, variando de un valor de 1.6 en el caolín 1 hasta un valor de 0.4 en los caolines 3 y 4, sin embargo, no es posible dar una explicación a éste hecho en virtud de la naturaleza compleja de los materiales que se tratan .

Desde el punto de vista del contenido de hierro, los caolines tienen percentiles similares, a pesar de que los compo-

nentes de estos colines son algo diferentes, como puede verse en los resultados del análisis por difracción de rayos X.

La cantidad de Al_2O_3 es por supuesto de fundamental importancia económica a la luz de los objetivos de ésta tesis.

Igualmente importante es la relación de sílice-alúmina, ya que ésta afecta las etapas posteriores del proceso de separación de alúmina de la sílice.

Aunque la presencia de metales alcalinos no se determinó, estos no se consideran indeseables, ya que son elementos formadores de alcalis, ésto se explicará posteriormente en las conclusiones.

IV.2. DIFRACCION DE RAYOS X.

En el caso de mezclas de partículas discretas de minerales arcillosos, un patrón de difracción contiene las reflexiones típicas de cada componente. Tal es el caso de los caolines estudiados, por lo que considerando dichas reflexiones, ha sido posible identificar cualitativamente los componentes mineralógicos de cada uno de los caolines. La interpretación de los difractogramas presentados anteriormente es la siguiente:

caolín No. 1 ----- metahalloisita.
 caolín No. 2 ----- metahalloisita + caolinita + cuarzo
 caolín No. 3 ----- clorita + chamosita + caolinita + cuarzo.
 caolín No. 4 ----- chamosita + caolinita + cuarzo.
 caolín No. 5 ----- chamosita + caolinita + cuarzo.
 caolín No. 6 ----- pirofilita + cuarzo.

IV.3. ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL.

El análisis térmico diferencial es una técnica sumamente útil para el estudio de reacciones en estado sólido, sin embargo, en los caolines en general estas reacciones se presentan a temperaturas mayores, aproximadamente arriba de los 1000°C.

Como esta tesis forma parte de un proyecto para obtener alúmina a partir de caolines, y para esto se requiere previamente destruir la estructura del caolín, entonces dichas reacciones no son de interés para este trabajo.

Sin embargo, para verificar la correspondencia entre los picos de pérdida de agua y los picos exotermicos se realizó el análisis térmico diferencial para un solo caolín cuyo resultado se discute a continuación.

La muestra (caolín 1) fué calentada en una atmosfera de aire

obteniéndose la siguiente información:

- Un pico endotermico que tiene su inicio a una temperatura de 90°C y finaliza en aproximadamente 250°C , dicho pico muestra el rango en el cual se lleva a cabo la deshidratación de la muestra.
- Un segundo pico endotérmico que se presenta en un intervalo de temperaturas entre 400 a 550°C y éste es debido a la perdida de la estructura cristalina en el caolín.
- Por último se tiene información de la reacción exotérmica, la cual se debe a la presencia de reacciones en estado sólido, esto es, formación de nuevas fases. Dicho pico se presenta entre 950 y 1000°C .

IV.4. ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO.

El análisis termogravimétrico realizado demostro comporta - mientos algo diferentes entre los 6 caolines estudiados.

- CAOLIN # 1.

La curva TG para éste caolín muestra una perdida continua de peso hasta aproximadamente los 500°C , de ahí en adelante, no se observó cambio de peso en la muestra. La curva DTG muestra que la máxima rapidez de descomposición ocurrió a los 80°C siendo su valor igual a 0.33 mg/min , éste pico corresponde indudablemente a la pérdida de humedad de la muestra. Entre los 150 y los 250°C la rapidez de pérdida de peso de la muestra permaneció esencialmente constante. Después de los 250°C , la rapidez aumenta nuevamente presentándose un segun-

do tipo cuyo máximo es de 0.06 mg/min descendiendo nuevamente alrededor de los 300°C y permaneciendo constante hasta más o menos los 380°C. Para este segundo pico no es posible dar una explicación satisfactoria, pero es probable que indique el inicio de la deshidroxilación. De los 380 hasta los 560°C se pierde la totalidad del agua de constitución, esto puede verse por la desaparición del patrón de difracción de rayos X, el cual indica la destrucción de la estructura cristalina del caolín. Para este tercer pico la máxima rapidez de descomposición observada fué 0.2 mg/min. A temperaturas mayores el peso de la muestra permanece constante indicando que la deshidroxilación ha sido prácticamente completa.

- CAOLIN # 2

Para este caolín, se observó un primer pico cuya máxima rapidez de pérdida en peso ocurrió a los 72°, siendo esta igual a 0.41 mg/min. Este es el pico correspondiente a la pérdida de humedad. De los 150°C en adelante la rapidez de pérdida de peso permaneció apreciablemente constante hasta los 350°C aproximadamente y no se observó el segundo pico encontrado para el caolín anterior. A mayor temperatura la rapidez de descomposición aumentó nuevamente hasta alcanzar un valor máximo de 0.32 mg/min a la temperatura de 500°C. De los 600 grados en adelante el peso de la muestra permaneció apreciablemente constante indicando, probablemente la descomposición de la estructura cristalina.

CAOLIN # 3

Este caolín presentó también únicamente dos picos los cuales, a diferencia de lo observado en los dos casos anteriores alcanzaron el mismo valor máximo para la rapidez de descomposición; el primero a los 70° y el segundo a los 500°C siendo el valor de la rapidez máxima de descomposición igual a 0.2 mg/min, en ambas temperaturas.

CAOLIN # 4

Este caolín presentó, al igual que el caolín # 3 dos picos de máxima rapidez de descomposición que corresponden al secado y a la pérdida de agua de cristalización. Sin embargo, un detalle que puede ser observado es, que la máxima rapidez de pérdida en peso del segundo pico que tiene un valor de 0.22 mg/min a 530°C es mayor que la del primer pico cuyo valor es de 0.14 mg/min a 70°C

CAOLIN # 5

El comportamiento de la curva termogravimétrica derivativa correspondiente a este caolín es muy semejante al del caolín # 4. Los valores de máxima rapidez de pérdida en peso son de 0.6 mg/min a 70°C para el primero pico y 0.14 mg/min a 540°C para el segundo pico.

CAOLIN # 6

Finalmente se presentan los resultados experimentales del análisis termogravimétrico de este caolín. Este, en realidad no pertenece al grupo del caolín, sin embargo, se ha considerado para este trabajo como una posible fuente de alúmina. La curva termogravimétrica es algo difícil de interpretar, ya que el cambio en peso de la muestra oscila de pérdida a ganancia y a pérdida. Por otra parte, la curva derivativa no muestra picos claros. Es conveniente señalar, como puede verse que alrededor de los 360°C presenta un pico invertido, lo cual corresponde con una ganancia en peso que puede explicarse de diversas maneras. Una de las cuales es la oxidación de FeO a Fe_2O_3 , ya que la presión parcial de oxígeno requerida es muy pequeña, sin embargo, ya que no se realizó en análisis clínico de $\text{F}_2(\text{II})$, no es posible asegurarlo. La absorción química o física de gases, pudiera explicar también esta ganancia en peso, aunque nuestra opinión esto es muy improbable. Suponiendo que este comportamiento no se deba a errores, entonces se puede suponer razonablemente que pueda deberse a algún otro constituyente o bien a factores mineralógicos que puedan afectar la cinética de la reacción.

IV.5. LIXIVIACION.

Con el objeto de correlacionar ciertos factores estructurales con la reactividad de cada componente ante agentes químicos específicos, se llevaron a cabo una serie de experimentos muy sencillos que consistieron en lixiviar una masa dada de caolín con ácido clorhídrico y analizando la cantidad de hierro que había sido deisuelta. Estos resultados se resumen en la tabla III.5. en la cual puede verse que en igualdad de condiciones de temperatura y tiempo los caolines 1 y 2 mostraron una eficiencia de extracción similar y superior al 98% mientras que en los caolines 3 y 6 mostraron la extracción más pobre. Una posible explicación se dará en el capítulo correspondiente a las conclusiones.

V. CONCLUSIONES.

La obtención de alúmina usando caolines como materia substituta de la bauxita ha sido propuesta desde la Segunda Guerra Mundial, cuando por razones estratégicas, existía el temor de una escasez de bauxita, materia prima indispensable para la obtención de aluminio. El resultado de este esfuerzo fué la creación de unos seis procesos basados en el uso de caolines como materia prima alternativa.

En aquel entonces, estos procesos resultaban antieconómicos ante el proceso Bayer, mediante el cual se producía la alúmina, materia prima con la que se fabricaba el aluminio. Sin embargo, ante una situación mundial actual de escasez de energéticos y materias primas, el panorama puede cambiar radicalmente. Por ejemplo, es muy probable que en un futuro se electrolíce cloruro de aluminio fundido en vez de alúmina disuelta en un baño de fluoruros fundidos. Esto no significa que la producción de alúmina en sí, vaya a desaparecer, ya que como se mencionó en la introducción, tiene otros usos aparte del grado metalúrgico, pero la demanda mundial de alúmina podría verse disminuida.

La caracterización de los caolines hecha en éste trabajo, es por supuesto, una contribución importante a resolver un problema nacional. México posee vastos yacimientos de caolines con muy variadas características mineralógicas; era pues necesario un intento de relacionar ciertos factores estructurales con la reactividad de sus componentes ante diversos agentes químicos. Por ésta razón, fué entonces que se seleccionó el ácido clorhí-

drico acuoso como la substancia que sirviera para comparar la actividad química de cada componente del grupo del caolín.

Aunque el estudio no fué exhaustivo, las siguientes conclusiones tentativas pueden ser expresadas:

- 1.- Los caolines más adecuados para la obtención, ya sea de alúmina o de cloruro de aluminio, de acuerdo con nuestros resultados son aquellos que en apariencia podrían catalogarse como de baja calidad debido a su alto contenido de hierro. En términos más precisos podríamos decir que son los menos refractarios ya que fácilmente pueden ser descompuestos en sílice y alúmina, etapa previa, indispensablemente en la obtención de alúmina.
- 2.- Aquellos caolines que contienen una cantidad más o menos elevada de halloisita o metahalloysita, respondieron muy satisfactoriamente a un tratamiento con ácido clorhídrico pudiendo desde el punto de vista práctico lograrse prácticamente la eliminación cuantitativa del hierro, etapa indispensable de cualquier proceso que pretenda obtener ya sea, alúmina o cloruro de aluminio debido a que invariablemente el hierro pasará al aluminio durante la electrólisis.
- 3.- En el caso del caolín N° 3 el cual contiene clorita, chamosita, caolinita y cuarzo, se observó una baja solubilidad de hierro en ácido clorhídrico, aunque no es razón suficiente como para deshechar completamente el tipo de arcilla como fuente de aluminio.

- 4.- El caolín 1, también presenta características favorables para su procesamiento con ácido clorhídrico.
 - 5.- La pirofilita, a pesar de no pertenecer realmente al grupo del caolín, por el momento no parece adecuado su uso como materia prima para obtener alúmina.
 - 6.- Una característica importante de todos los caolines estudiados, observada por medio de la técnica de termogravimetría, fué que en el rango de temperaturas comprendido desde el inicio del calentamiento hasta 1000 °C no se presentó ninguna reacción entre los componentes del caolín y únicamente se presentaron reacciones de deshidratación. Por lo tanto la reactividad de todos los caolines permanece invariable en un intervalo amplio de temperaturas.
 - 7.- En el caso de la caracterización mineralógica de caolines, la técnica más adecuada para la identificación de los componentes minerales es la difracción de rayos X.
 - 8.- Se considera que la técnica de análisis térmico diferencial es complementaria, más no fundamental en el estudio de este tipo de caolines para los fines perseguidos.
- Finalmente, debe entenderse claramente que nuestras conclusiones están restringidas solamente a un aspecto del uso de caolines como materia prima para obtener alúmina y éste es el problema

de la eliminación del hierro, así como también la limitación inherente al escaso número de tipo de caolines estudiados de la gran variedad existentes en el país.

VI. SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS.

La evidencia acumulada a través de este trabajo indica que es necesario iniciar un programa de investigación a fondo que permita conocer exhaustivamente a nivel nacional, las materias primas con las que contamos como posible sustituto de la bauxita. Esto implica necesariamente una prospección y exploración geológica de los yacimientos arcillosos de nuestro país.

De lo anterior se sugieren las siguientes recomendaciones para trabajos posteriores:

- 1.- Aunque consideramos que la caracterización realizada en el presente trabajo es bastante completa, es recomendable complementarla con un estudio de microscopía electrónica de transmisión.
- 2.- Se recomienda estudiar la posibilidad de adaptar algunos de los procesos existentes con las materias primas nacionales o bien, crear la tecnología adecuada para el procesamiento de dichos materiales.

VII. BIBLIOGRAFIA.

VII.- BIBLIOGRAFIA.

- 1.- GRIM R. E.
CLAY MINERALOGY
Mc. Graw-Hill Book Co.
2nd. Ed. (1968)
- 2.- DANA E. S. y FORD W. E.
TRATADO DE MINERALOGIA
CECSA, 1ª Ed. Español, 4ª Ed. Ingles.
México (1969)
- 3.- BERRY L. G. & MASON B.
MINERALOGY
Freeman and Comp. Edit.
Sn. Francisco, London (1958)
- 4.- KIRK R. E. & OTHMER D. F.
ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY
II, IV y V.
Interscience Publishers, N. York, London, Sydney, Toronto
(1963-1972)
- 5.- WOOLFSON M. M.
AN INTROUDCTION TO X-RAY CRYSTALLOGRAPHY
Cambridge University Press.
Cambridge U.K. (1970)
- 6.- BUJOR M. & MAQUET A.
DIFRACCION DE RAYOS X Y MICROSCOPIA ELECTRONICA
Facultad de Química, UNAM.
México, (1970)
- 7.- WENDLANT W. W. & COLLINS L. W.
THERMAL ANALYSIS
Dowden, Hutchinson & Ross, Inc.
Pennsylvania, USA. (1976)
- 8.- DUVAL C.
INORGANIC THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS
Elsevier Publishing Company
2nd. Ed. (1963)
- 9.- OBREGON P. A.
METODOS DE ANALISIS QUIMICO DE ROCAS Y MATERIALES SIMILARES
Instituto de Geología, UNAM.
México, (1970)

- 10.- ALVARADO A. M. R.
"OBTENCION DE ALUMINA A PARTIR DE CAOLINES MEDIANTE
TRATAMIENTO CON ACIDO CLORHIDRICO."
Tesis Profesional, UNAM, (1978)
- 11.- SOBERON M. M. J.
"ELIMINACION DE HIERRO EN CAOLINES POR EXTRACCION CON
SOLVENTE."
Tesis Profesional, UNAM, (1974)
- 12.- DE LEON R. J. G.
DESCOMPOSICION TERMICA DE UN CAOLIN EN UN REACTOR DE CAMA
FLUIDA
Tesis Profesional, UNAM, (1975)
- 13.- GONZALEZ T. M.
EVALUACION DE MATERIALES ARCILLOSOS POR ANALISIS QUIMICO
Tesis Profesional, UNAM, (1979)
- 14.- ANUARIO ESTADISTICO DE LA MINERIA MEXICANA.
CONSEJO DE RECURSOS MINERALES
México, 1975,

AGRADECIMIENTOS

Queremos expresar nuestro agradecimiento al Ing. Alberto Obregón, a la Quím. Gloria Vera y a la Quím. Margarita Portilla de la Facultad de Química, sin cuya valiosa ayuda no hubiera podido realizarse este trabajo.

Agradecemos al Depto. de Ingeniería Química Metalúrgica y a la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química, las facilidades prestadas para la realización de este trabajo.

Queremos agradecer especialmente al Ing. Fernando J. Maldonado Mendoza por su interés y supervisión en esta tesis.