



Universidad Nacional Autónoma de México
FACULTAD DE QUIMICA

**ELIMINACION DEL HIERRO EN
CAOLINES POR EXTRACCION CON
SOLVENTE**

337

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERO QUIMICO METALURGICO

p r e s e n t a

MARTIN JESUS SOBERON MOBARAK



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.

CLAS. 1974 _____
ADQ. ~~307~~ _____ 307
FECHA Tesis _____
PROC. _____ ut. 340



QUIM. Q.

Jurado Asignado originalmente
según el tema.

PRESIDENTE:
FERNANDO MALDONADO MENDOZA

VOCAL:
ALBERTO OBREGON PEREZ

SECRETARIO:
JORGE LUDLOW LANDEROS

1er. SUPLENTE:
CARLOS ARANGO

2do. SUPLENTE:
DORA K. DE GRIMBERG

Sitio donde se desarrolló el tema:
Ciudad Universitaria, D. F.

Nombre completo y firma del sustentante:
Martín Jesús Soberón Mobarak

Nombre completo y firma del asesor del tema:
Fernando Maldonado Mendoza

RECONOCIMIENTOS

Generalmente se acostumbra poblar las primeras hojas de una tesis con una serie de dedicatorias muy poco concretas, en base a esto - trataré de salirme un poco de esta línea mencionando parcamente, pero - con un profundo agradecimiento, a algunos de aquellos que han influido - directamente en mi formación, no tanto como profesional sino como persona que en última instancia es la profesión más difícil.

En primer lugar, y con el mayor reconocimiento, debo mencionar a mis Padres sin cuyo concurso biológico, físico, intelectual, moral, monetario, etc., no sería posible escribir estas líneas, que son un humilde homenaje a su condición humana.

Seguidamente debo mencionar a algunas personas que, ya sea cedéndome experiencia y conocimientos o ya sea compartiéndolos me han enseñado a pensar. Entre éstas debo mencionar a: Jorge Ludlow, Alberto Obregón, Renan Pérez P., Carlos Franco, Jaime Luna Graciano, Guillermo Rivera, José Mobarak R., y por supuesto a mi Padre Jesús Soberón Fernández.

Por último quiero expresar mi agradecimiento a algunas de las personas que han influido en mi formación enseñándome a vivir. Entre las que quiero hacer alusión a: Mi abuela, Hermanos, Tíos, Primos, Parientes, Amigos, Novias, Profesores y evidentemente a Mi Madre Evelyn Mobarak Dager.

A todos los mencionados y a todos los omitidos no me queda más que decirles de todo corazón:

GRACIAS

C A P I T U L O I

INTRODUCCION

Generalmente, el pensar en Caolines y otras arcillas de su tipo lleva implícito el relacionarlos con la industria cerámica o textil, pero el hecho de que uno de los componentes básicos de dichas arcillas sea la alúmina de la cual se importan aproximadamente ciento cincuenta mil toneladas al año ⁽¹⁾, y que además se importen anualmente ⁽²⁾ diez y seis millones de pesos en Caolines sin óxido de hierro, condujeron a la creación de un programa de investigación sobre la purificación de Caolines y otras arcillas, de la que esta tesis es una pequeña parte.

El objetivo perseguido en este trabajo fué sentar las relaciones existentes entre los principales parámetros cinéticos que intervienen en un proceso tan común como lo es el uso de solventes para la separación. Dichos parámetros fueron: temperatura de reacción, tiempo de contacto y concentración del solvente. Los resultados obtenidos permiten esperar que a la larga dichas arcillas sean una fuente barata de Alúmina, Arcillas Cerámicas, Tierras de Batán, Catalizadores, etc...

Aunque la tesis no incluye un análisis económico, a groso modo puede esperarse que el proceso sea efectivo industrialmente, pues el uso de ácido clorhídrico como solvente, que en el proceso -- propuesto aquí es regenerable en muy alta proporción, aunado a una

eficiencia de extracción satisfactoria (a nivel laboratorio) permiten esperar que futuros trabajos basados en los resultados de la mencionada línea de investigación, conduzcan a la creación de procesos industriales que permitan una recuperación importante de divisas para el país.

- (1) Estadística Minerometalúrgica, Producción y Exportación 1972, Secretaría de Industria y Comercio, Dirección General de Estadística, México 1973.
- (2) Anuario Estadístico del Comercio Exterior de los Estados Unidos Mexicanos, Secretaría de Industria y Comercio, Dirección General de Estadística, México 1973.

CAPITULO II

ASPECTOS MINERALOGICOS DE LOS CAOLINES

1. PARTE GENERAL

Las arcillas son rocas consolidadas o no consolidadas que suelen componerse de uno o varios de los "minerales arcillosos" (silicatos hidratados de Al, Fe o Mg) con o sin la presencia de -- otras rocas y partículas minerales.

Las arcillas se caracterizan por la extremada finura de sus partículas, a menudo de tamaño coloidal, pero muestran extensas variaciones en sus propiedades físicas y térmicas y en su composición mineralógica y química.

La definición de las arcillas varía según el campo de utilización, cada especialista la define de acuerdo a las características más valiosas para él.

Para facilitar la comprensión de los diferentes puntos de vista técnicos, se expondrán a continuación algunas de las definiciones más comunes.

La palabra arcilla, tal como la usan los geólogos, es un término que implica tamaño y se refiere a las rocas sedimentarias de depósito mecánico cuyas partículas tienen un diámetro de 1/256 mm. o menos. Los científicos especializados en el estudio del suelo han definido las arcillas como: "sistemas dispersos de los productos coloidales del desgaste de las rocas por los agentes atmosféricos, en los cuales predominan partículas minerales de dimensiones inferiores a 2 μ".

Los ceramistas, definen una arcilla en términos de la plasticidad y el contenido de silicato aluminico y de acuerdo a este criterio la definición sería: Arcilla es: "un agregado mineral terroso o pétreo que se compone esencialmente de silicatos de Al hidratados, plástico cuando está suficientemente pulverizado y humedecido, rígido cuando está seco y vítreo cuando se calcina a temperatura suficientemente elevada. Sin embargo, los ceramistas reconocen que su definición no es unívoca, pues describen la arcilla pétreo como "prácticamente desprovista de plasticidad natural", lo que niega una de las cualidades expresadas en su definición. La plasticidad, tal como la define Norton, "...se debe a los coloides de naturaleza orgánica o mineral".

Es evidente que cada campo de la tecnología ha definido la arcilla desde su propio punto de vista por consideraciones funcionales o utilitarias. El geólogo considera la arcilla como una materia prima para la formación de pizarras y esquistos; el ceramista, como una materia que ha de ser elaborada para su vitrificación; el químico como un catalizador, un adsorbente o una fuente de compuestos de aluminio. Una definición completa debe abarcar las siguientes propiedades:

1) Contenido predominante de "minerales arcillosos", que son silicatos hidratados de aluminio, Fe o Mg, cristalinos o amorfos. Estos silicatos comprenden desde la nacrita, de formación hidrotermal, pasando por la relativamente estable caolinita, hasta los miembros de la familia de la montmorillonita, que se diferencian mucho entre sí en lo que respecta a sus propiedades de cambio de bases, red cristalina y capacidad de sustitución de elementos. Los minerales arcillosos del grupo de la illita se parecen mucho a las micas por su estructura y propiedades, pero se diferencian de ellas en que contienen menos KOH y más H₂O.

2) El contenido posible de alúmina hidratada y de óxido férrico. Los minerales a base de alúmina hidratada, como la gibsitita, la boehmita y el diásporo, se presentan en las bauxitas. Esta es afín a las lateritas ferruginosas y manganesíferas hidratadas. Otras del grupo como la nontronita, un miembro del grupo de la montmorillonita, la cual es rica en hierro. Incluso el Zn puede ser un componente esencial de un mineral arcilloso. Por consiguiente, los óxidos R₂ O₃ finalmente divididos, por lo general hidratados, pueden ser componentes importantes de una arcilla. Algunos creen que la sílice coloidal hidratada desempeña algún papel en la pegajosidad y resbalosidad de ciertas arcillas.

3) La extremada finura de las partículas de la arcilla, que pueden ser de tamaño coloidal por lo menos en una dimensión. Los minerales arcillosos tienen, por lo general, forma plana o aplastada, menos comunmente la forma de listones y muy rara vez la forma de ba-

rras o bastones. En virtud de su finura, muestran la actividad superficial de los coloides. Algunas arcillas poseen red cristalina relativamente abierta con efectos coloidales de actividad de superficie interna. Otros minerales y otras partículas de roca que no son silicatos de Al hidratados, pero que muestran también dimensiones y características de los coloidales, pueden presentarse íntimamente mezclados con los minerales arcillosos y desempeñar un papel esencial en estos materiales.

4) El contenido de arena y limo cuarzosos, feldespatos, micas, clorita, ópalo, ceniza volcánica, fragmentos de fósiles, minerales de elevada densidad, sulfatos, sulfuros, carbonatos y muchas -- otras partículas de rocas y minerales, cuyo tamaño puede variar entre el de los coloides y el de las gravas.

En resumen podría darse la siguiente definición de una arcilla: Arcilla es una roca sedimentaria compuesta de uno o varios minerales, rica en silicatos hidratados de Al, Fe o Mg, alúmina hidratada u óxido férrico, con predominio de las partículas de tamaño coloidal o casi coloidal y dotada comunmente de plasticidad cuando está suficientemente pulverizada y humedecida.

2. MINERALOGIA

La mineralogía de las arcillas, tuvo una base vaga y mal organizada hasta que se inventaron aparatos y métodos satisfactorios de caracterización, especialmente el de difracción de rayos X. Por

consiguiente, casi toda la literatura sobre la mineralogía de las arcillas publicada antes de la aparición del Artículo de Ross y Kerr -- "Los minerales del caolín", en 1930, tiene que acogerse con reserva. Los trabajos de Ross y Kerr marcaron el comienzo de una mineralogía moderna, sistemática de las arcillas. Grimm ⁽¹⁾ resumió muy bien en -- 1942 los resultados de las investigaciones sobre los minerales arcillosos.

El estudio completo de los minerales arcillosos comprende diversas técnicas; uso del microscopio con luz polarizada, análisis químico y cálculo de la fórmula mineral teniendo en cuenta la sustitución de átomos, la tinción, la densidad, la refracción eléctrica posiblemente doble, la deshidratación, el cambio de base, las imágenes de difracción electrónica o de rayos X y el análisis térmico diferencial. En tanto que los primeros investigadores describían muchos minerales no relacionados; los estudios modernos han organizado los minerales arcillosos en cuatro grupos cristalinos y un grupo no cristalino; I) el grupo del caolín, II) el grupo de la montmorillonita, III) el -- grupo diversamente llamado de la illita, la bravaisita o la hidromica, IV) la attapulgita y V) el alofano, que no es cristalino. Si bien las arcillas de los diferentes grupos en su aspecto superficial son semejantes, muestran propiedades mineralógicas, físicas, térmicas y tecnológicas muy diferentes. En la tecnología de las arcillas tiene especial importancia el conocimiento de los minerales integrantes. Por consiguiente se hace una descripción general de la mineralogía de los diferentes grupos de arcillas.

1. CAOLINES

De acuerdo con Ross y Kerr: "... por caolín se entiende una masa flocosa compuesta esencialmente por un material arcilloso bajo en Fe y usualmente blanco o blancuzco. Las arcillas del grupo -- del caolín son silicatos hidratadas de alúmina con una composición -- aproximada de $2H_2O.Al_2O_3.2SiO_2$ y otras bases presentes representan -- impurezas o material absorbido". La caolinita es el mineral que caracteriza a este grupo.

El nombre de caolín es una corrupción del chino "Kauling" que significa "cerro alto", el nombre de una colina cercana de Jauchau Fu, de donde se obtiene el material.

Los minerales de este grupo son la caolinita, la dickita y la nacrita (todas ellas $Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$), la anauxita (cuya fórmula aproximada es $Al_2O_3.3SiO_2.2H_2O$) y la halloysita-endelita ($Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$ y $Al_2O_3.2SiO_2.4H_2O$ respectivamente. Las fórmulas estructurales para la caolinita y la endelita son, respectivamente: $(OH)_8Al_4Si_4O_{10}$ y $(HO)_8Al_4Si_4O_{10}.4H_2O$. En la tabla 1 se dan análisis típicos de los caolines.

TABLA 1.- Análisis químico de los caolines (S.C.LYONS)

1) caolinita	2) anauxita	3) halloysita	4)
caolinita-téorica	5) caolín lavado	6) arcilla refractaria cuar-	
zosa	7) caolín sedimentario típico.		

Componentes %	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₃	45.44	52.46	40.26	46.5	45.78	42.68	44.9
Al ₂ O ₃	38.52	32.2	37.95	39.5	36.46	38.49	38.35
Fe ₂ O ₃	.8	1.69	.3	--	.28	1.55	.43
FeO	--	--	--	--	1.08	--	--
MgO	.08	--	--	--	.04	.08	indicios
CaO	.08	.03	.22	--	.5	--	indicios
K ₂ O	.14	.31	.74	--	.25	.49	.28
Na ₂ O	.66	.25	.74	--	.25	.28	.14
TiO ₂	.16	.55	--	--	--	2.9	1.8
H ₂ O eliminado a los 150°C	.6	1.38	4.45	--	2.05	--	--
H ₂ O eliminado a temp. mayor	13.6	12.07	15.94	14	13.4	14.07	4.2
T O T A L	<u>100.3</u>	<u>100.94</u>	<u>99.86</u>	<u>100</u>	<u>99.84</u>	<u>100.54</u>	<u>100.1</u>

Las constantes ópticas típicas de la caolinita son: índices de refracción $\alpha = 1.561$ $\beta = 1.565$ $\gamma = 1.565$, carácter óptico negativo; ángulo de extinción 3.50° . La dickita tiene carácter óptico positivo, ángulo de extinción 16° ; los índices de refracción son 1.561, 1.563 y -- 1.567. Por consiguiente la caolinita y la dickita se distinguen ópticamente con gran facilidad cuando se presentan en cristales reconocibles. La nacrita no es muy abundante. La hailloysita suele tener un grano sumamente fino, con índice medio de refracción de aproximadamente 1.546.

Los estudios con rayos X han demostrado que los minerales de caolin tienen red cristalina de dos capas, esto es: una lámina de sílice tetraédrica y una lámina de alúmina-gibbsita. Las células adyacen-

tes están separadas aproximadamente 7.1 °A. Dentro del grupo del caolín se utilizan otras diferencias estructurales con rayos X para distinguir los minerales. En la figura 1 se esquematiza la estructura de la caolinita.

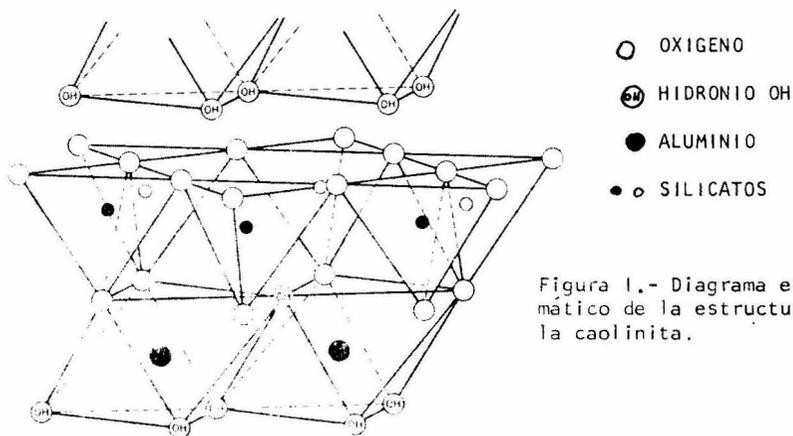


Figura 1.- Diagrama esquemático de la estructura de la caolinita.

En el análisis térmico diferencial, la caolinita muestra una fuerte aguja endotérmica aproximadamente a 620°C y un fuerte pico exotérmico a unos 980°C, que la diferencia muy bien de los otros minerales arcillosos. Las micrografías electrónicas muestran las caolinitas en láminas pseudo-hexagonales, aproximadamente equidistantes, y la halloysita en forma de listones cuando hay suficiente resolución de las imágenes. La caolinita y en un grado menor la halloysita, son los minerales más abundantes del grupo del caolín y son los más usados por la industria. Por consiguiente, pocas veces se presentarán problemas de diferenciación de minerales arcillosos del grupo del caolín.

La caolinita suele producirse por la hidrólisis del feldespato y de otros silicatos por la acción de las aguas hidrotermales al elevarse hacia la superficie o por la acción ordinaria de los agentes

atmosféricos en la superficie. Grandes yacimientos de caolinita relativamente pura tienen su origen en pegmatitas ricas en feldespatos y otros se han formado secundariamente en lechos sedimentarios después del transporte. En la descomposición geológica actual por los agentes atmosféricos, la caolinita se forma por la descomposición en medio oxidante y en condiciones ácidas, y en medio reductor cuando se eliminan las bases (Ca, Mg, álcalis y hierro ferroso). La eliminación de las bases es el factor esencial para la formación del caolín. Con eliminación más intensa de la sílice por lixiviación de la arcilla, queda un hidrato aluminoso y resulta la arcilla bauxítica. La caolinita puede formarse también por la silicación de la gibbsita.

La halloysita se ha encontrado en los sitios en que ha dominado la descomposición por los agentes atmosféricos. Puede originarse en el mismo medio que la caolinita y en algunos casos precede a ésta, en la cual se convierte por recristalización. Algunos indicios señalan la intervención de aguas con sulfato ácido en la formación de la halloysita. La diferencia entre la halloysita y la caolinita es pequeña; en su estructura tienen el mismo tipo de capas de silicato de aluminio, pero las capas están sobrepuestas de una manera menos ordenada en la halloysita que en la caolinita.

II. GRUPO DE LA MONTMORILLONITA

Este grupo, cuyo nombre se deriva de Montmorillon una región de Francia, comprende la montmorillonita, beidelita, nontronita, hectorita, saponita y sauconita. En él se estudia también la roca cono

cida como bentonita. En la tabla II se dan las fórmulas típicas, en las que figura primeramente el ion o grupo que tiene coordinación tetraédrica y después el oxígeno y los hidróxilos. En cada fórmula se da (Na_{.33}) como ion de cambio, que sigue al ion al que puede sustituir. Debe tenerse en cuenta que las fórmulas aquí dadas son típicas e ilustrativas y que las arcillas de este grupo varían mucho con respecto a las fórmulas y composiciones dadas.

TABLA II

Montmorillonita	$[Al_{1.67} Mg_{.33} (Na_{.33})] Si_4 O_{10} (OH)_2$
Beidelita	$Al_{2.17} [Al_{.33} (Na_{.33}) Si_{3.17}] O_{10} (OH)_2$
Nontronita	$Fe_2^{3+} [Al_{.33} (Na_{.33}) Si_{3.67}] O_{10} (OH)_2$
Hectorita	$[Mg_{2.67} Li_{.33} (Na_{.33})] Si_4 O_{10} (OH)_2$
Saponita	$Mg_3 [Al_{.33} (Na_{.33}) Si_{3.67}] O_{10} (OH)_2$
Sauconita	$[Zn_{1.48} Mg_{.14} Al_{.74} Fe^{3+}_{.4}] [Al_{.99} Si_{3.00}] O_{10} (OH)_{2.3}^X$

La fórmula de la sauconita es análoga a la saponita el Zn divalente desempeña el mismo papel del Mg divalente X denota la base de cambio.

En las fórmulas que anteceden se ha aminorado la posibilidad de que un elemento sustituya a otro, pero se han encontrado otras sustituciones. Probablemente ningún otro grupo de compuestos es tan rico en posibilidades de sustitución isomorfa de elementos. Por consiguiente, para los intereses de esta tesis, se puede suponer que el Fe está como sustitucional en la red; además es el grupo en el cual el Fe es más abundante,

por lo cual se puede tener mayor precisión analítica. En la tabla III se dan los análisis típicos de minerales de montmorillonita.

TABLA III.- Análisis químico de minerales del grupo de la Montmorillonita.

1) Montmorillonita 2) Beidelita 3) Nontro-
nita 4) Hectorita 5) Saponita 6) Sauconita.

Componente %	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	51.14	47.28	43.51	55.36	42.99	34.46
Al ₂ O ₃	19.76	20.27	2.94	.13	6.26	16.95
Fe ₂ O ₃	.83	8.68	28.62	.03	1.83	6.21
FeO	--	--	.99	--	2.57	--
MnO	indicios	--	--	--	.11	--
ZnO	.10	--	--	--	--	23.1
MgO	3.22	.7	.05	25.03	22.96	1.11
CaO	1.62	2.75	2.22	indicios	2.03	--
K ₂ O	.11	indicios	--	.10	indicios	.49
Na ₂ O	.04	.97	--	2.68	1.04	--
Li ₂ O	--	--	--	1.05	--	--
TiO ₂	--	--	--	--	--	.24
P ₂ O ₅	--	--	--	--	--	--
F	--	--	--	5.96	--	--
H ₂ O eliminado a 150° C.	14.81	--	14.05	9.9	13.65	6.72
H ₂ O eliminado a temp. mayor	7.99	19.72	6.62	2.24	6.85	10.67
T O T A L	99.75	100.37	100.02	100.47	100.29	99.95

La determinación de un grupo completo de constantes ópticas de los minerales de este grupo no suele ser posible, porque los cristales son demasiado pequeños. Sin embargo, evaporando suspensiones de las arcillas en una placa de cristal, se deposita una película pseudo cristalina y pueden determinarse bien en ella los índices α y γ de la refracción. En la tabla IV se dan medidas ópticas típicas.

TABLA IV.- Propiedades ópticas de minerales del grupo de la montmorillonita.

MINERAL	INDICE DE REFRACCION			CARACTER OPTICO	MATERIAL
	α	β	γ		
Beidelita	1.502	--	1.533	--	Granos
Nontronita	1.560	1.585	1.585	Negativo	Granos
Hectorita	1.485	--	1.516	--	Película
Saponita	1.490	1.525	1.527	Negativo	Granos
Sauconita	1.575	--	1.615	Negativo	Película

La difracción de los rayos X muestra que las arcillas de la montmorillonita tienen red cristalina de tres capas, dos láminas de sílice tetraédrica con una capa de alúmina-gibbsita entre ellas; esto es muy similar a la caolinita, solo que en vez de ser las capas una a una son dos a una. La distancia entre las células contiguas varía entre 10 \AA y 21 \AA .

Las fotomicrografías electrónicas muestran que la hectorita y la nontronita se presentan en tablas largas y estrechas mientras que las otras arcillas de montmorillonita aparecen más aproximadamente equi

dimensionales. Las curvas de análisis térmico diferencial para la montmorillonita muestran comunmente tres picos endotérmicos y uno exotérmico, que caen, respectivamente entre los límites 150-320°C, 695-730°C, -870-920°C y 925-1050°C. La diferencia entre los miembros del grupo de la montmorillonita exige a menudo el análisis químico completo y el cálculo de la fórmula.

Evidentemente, la red cristalina está ligada débilmente -- pues la capacidad general de cambio de cationes en el grupo de la montmorillonita es la más elevada de los minerales arcillosos.

Los minerales del grupo de la montmorillonita se han formado por descomposición superficial de rocas por los agentes atmosféricos por procesos hidrotermales a baja temperatura, por la alteración del -- polvo volcánico en capas estratificadas y por la acción de las aguas -- circulantes de origen desconocido a lo largo de fracturas y vetas; pueden formarse por síntesis artificial. El medio óptimo para la descomposición por los agentes atmosféricos es aquel en que se encuentran en -- concentración bastante alta el Ca, Fe ferroso y especialmente el Mg. La proporción de K debe ser baja, o baja en relación con Mg. La proporción de K debe ser baja, o baja en relación con Mg, el Ca y el Fe². Suele haber materia orgánica que ejerce acción reductora. Cuando las bases no se eliminan fácilmente, predominan condiciones neutras o ligeramente alcalinas. El medio en que se forma la montmorillonita por meteorización contrasta con el que favorece la formación de la caolinita. Si se cambia el sistema montmorillonita en otro de oxidación, acaso de ligera -- acidez, o por lo menos de modo que las bases sean fácilmente lixiviadas, se manifiesta cierta tendencia a formarse la caolinita. Lo opuesto sucede raramente si es que sucede alguna vez.

Casi todas las arcillas adsorbentes, las arcillas de blanqueo y muchas de las que se emplean como catalizadoras son de la familia de la montmorillonita, pero también la attapulgita tiene aquellas propiedades.

III. GRUPO ILLITA-BRAVAISITA-HIDROMICA

Los minerales arcillosos de este grupo contienen K y tienen propiedades semejantes a la mica muscovita. Algunos ejemplares de illita tienen los caracteres de los minerales de la montmorillonita. Los trabajos realizados hasta ahora son insuficientes para delimitar y describir claramente el grupo de la illita. Además, hay pruebas de la existencia de minerales arcillosos en capas mixtas, esto es: con partículas minúsculas cuyas hojas sobrepuestas de sílice y alúmina con grupos hidroxilos coordinados están dispuestos de modo que dan montmorillonita y bravaisita mezcladas. Es muy probable que exista una serie continua que vaya de la montmorillonita a la mica muscovita. A medida que el Ca, el Mg y el Na, fácilmente reemplazables, son sustituidos -- por K en condiciones que fijan el K en la red cristalina en forma insustituible, la arcilla va cambiando de los tipos de capas mixtas a -- bravaisita y después a una variedad de mica muscovita.

Se han usado los nombres de grupo de la illita, minerales parecidos a la sericita y micas hidratadas, para designar el grupo de minerales arcillosos que contienen K, de los cuales es uno la bravaisita. La normalización de la nomenclatura se hará cuando se conozca mejor el grupo.

Griim⁽¹⁾ y sus colaboradores expresaron la fórmula de la illita como $2K_2O \cdot 3MO \cdot 8R_2O_3 \cdot 24S \cdot O_2 \cdot 12H_2O$ cuando propusieron el nombre y Griim dió después una representación esquemática de la estructura cristalina de la illita con la fórmula $(OH)_4K$ y $(Al_4Fe_4Mg_4 - Mg_6)(Si_8 - yAl_y)O_{20}$, en la cual (y) se refiere a los iones K^+ que satisfacen las cargas en exceso que resultan cuando se reemplazan el 15% aproximadamente de las posiciones Si^{4+} por Al^{3+} . Una fórmula típica para la bravaisita es $K_{.5}(Al_{1.65}Fe_{3.15}Mg_{.3})(Al_{.5}Si_{s.5})O_{10}(OH)_2$.

Un análisis típico de la illita es: 51.22% SiO_2 ; 25.91% Al_2O_3 ; 4.59% Fe_2O_3 ; 1.7% FeO ; 2.84% MgO ; .16% CaO ; .17% Na_2O ; 6.09% K_2O ; 5.3% TiO_2 ; 7.49% de pérdidas por calcinación a más de $100^\circ C$; total 100.7%.

Las constantes ópticas de los minerales de illita son mal conocidas, debido a las dificultades técnicas para hacer las medidas en cristales muy pequeños de los minerales. El índice de refracción mayor γ varía entre 1.58 y 1.61 aproximadamente. La birrefringencia es aproximadamente .033. El carácter óptico es negativo y el ángulo axial es pequeño, del orden de $d8$. Las imágenes de difracción con rayos X de illita se parecen mucho a las de la muscovita, pero la célula unitaria de la primera parece más corta que la segunda. La illita tiene una red cristalina de tres capas con un espaciamento de unos 10\AA . Las curvas de análisis térmico diferencial de la illita muestran tres agujas endotérmicas en los intervalos $100-150^\circ C$, $500-650^\circ C$ y más o menos $900^\circ C$ y una aguja exotérmica aproximadamente en $940^\circ C$ o inmediatamente después de la aguja endotérmica más alta. Existe una

semejanza parcial entre la illita y la montmorillonita, aunque las dos reacciones endotérmicas más bajas ocurren a una temperatura de 50 a 100°C más baja en la illita que en la montmorillonita.

El K de la illita está más o menos fuertemente fijado en alguna de las posiciones, por lo demás cambiables en la montmorillonita y produce un efecto de ligazón más fuerte que inhibe la flexibilidad de la red cristalina.

Poco es lo que puede decirse con seguridad sobre las condiciones en que se produce la illita, pero probablemente procede de la montmorillonita por fijación de potasa absorbida. La potasa puede fijarse durante la humedad y el secado de las arcillas superficiales y durante la deshidratación lenta de los lodos formadores de esquistos por presión de rocas superiores y quizá durante el metamorfismo.

IV. ATTAPULGITA Y SEPIOLITA

El mineral arcilloso attapulgita, así nombrado porque se presenta naturalmente en Attapulcus, Georgia, donde se extrae como tierra de batán, es único entre los minerales arcillosos por su estructura reticular en forma de cadena, semejante a la estructura de las anfíbolas (hornoblenda) y diferente de las hojas micáceas de los grupos anteriores de minerales arcillosos. Es una arcilla rica en Mg, como puede verse por el análisis típico mostrado a continuación: 55.03% SiO₂; 10.24% Al₂O₃; 3.53% Fe₂O₃; 10.49% MgO; .47% K₂O; 9.73% H₂O eliminada a 150°C; 10.13% H₂O eliminada a mayor temperatura; total: 99.62%.

Los índices de refracción de la attapulgita varían entre límites relativamente próximos: varía entre 1.508 y 1.522, y entre 1.532 y 1.540; la birrefringencia varía entre .025 y .032; el carácter óptico es negativo. La attapulgita cristaliza en el sistema monoclinico. La curva de análisis térmico de la attapulgita es muy diferente de la de otras arcillas. Se presentan fuertes agujas endotérmicas entre 100 y 200°C, una aguja endotérmica débil entre 250 y 300°C una aguja endotérmica moderada a los 500°C, y una aguja exotérmica en aproximadamente 875°C, que asciende gradualmente hasta 950°C. La imagen de difracción con rayos X es también distintiva y da validez de especie mineral independiente a la attapulgita. Se ha dado la fórmula $(OH)_4 - (AH)_2 Mg_5 Si_8 O_{20} 4H_2O$ para la composición idealizada de la célula unitaria.

La sepiolita o espuma de mar (material con el que se fabrican excelentes pipas) es un silicato magnésico hidratado, fibroso, que se asemeja algo a la attapulgita. No se considera de ordinario como un mineral arcilloso, pero tal vez una y otra pertenecen al grupo de la palygorskita; la sepiolita sería el miembro final magnesiano y la attapulgita un intermedio que tiene aproximadamente igual cantidad de magnesita que de alúmina. La composición de la sepiolita se acerca a $2MgO_3SiO_2 - 2H_2O$. Las constantes ópticas de la sepiolita son: índice de refracción $\alpha = 1.515-1.520$, $\gamma = 1.525-1.529$; carácter óptico negativo, ángulo axial variable (0-50°). La sepiolita se presenta asociada a la serpentina, la magnesita y el ópalo y menos comunmente en depósitos terrosos.

V. ALOFANO, ARCILLA NO CRISTALINA

El alofano, arcilla amorfa, es una solución sólida y amorfa de sílice, alúmina y agua. Puede estar asociada a la halloysita y también se presenta como mezcla homogénea con la evansita; esta es una solución sólida amorfa de P, alúmina y agua. Su composición y propiedades son variables. En la tabla V se dan análisis químicos típicos de las alofanos.

TABLA V.- Análisis químicos de las Alofanos.

COMPONENTE	1	2
SiO ₂	32.3	4.34
Al ₂ O ₃	30.41	41.41
Fe ₂ O ₃	.23	.86
MgO	.29	.22
CaO	.02	.20
K ₂ O+Na ₂ O	.1	.1
TiO ₂	—	—
CuO	1.6	1.8
ZnO	4.06	4.3
CO ₂	.65	2.7
P ₂ O ₅	.02	9.23
SO ₃	.21	.08
H ₂ O eliminado a 2105°C	16.38	20.92
H ₂ O eliminado a temp. más alta	<u>14.43</u>	<u>14.43</u>
T o t a l	100.7	99.96

1) Alofano
2) Alofano-evansita.

El índice de refracción del alofano varía desde algo menos de 1.47 hasta más de 1.51, con un valor modal aproximado de 1.485. El hecho de que las imágenes de difracción con Rayos X no muestran las líneas características dadas por los cristales y que se produce una pérdida gradual de H₂O durante el calentamiento confirma el carácter amorfo del alofano.

- (1) RALPH E. GRIMM.- Clay Mineralogy Second Edition, pp. 1-121. McGraw-Hill 1968.
- (2) EDWARD S. DANA, WILLIAM E. FORD. Tratado de Mineralogía 1a. Ed. en español de la 4a. Ed. en Inglés pp. 744-745, 740-741, 719, - 743, 739-740. CECSA 1969.
- (3) RAYMOND E. KIRK, DONALD E. OTHMER. Enciclopedia de Tecnología Química. 1a. Ed. en español. Tomo II pp. 661-649. Tomo XIV pp. - 518-523. UTEHA 1961.

C A P I T U L O III

TERMODINAMICA DEL EQUILIBRIO EN SOLUCION

Las nuevas técnicas de separación, tales como la cromatografía e intercambio iónico, precipitación homogénea, y, la que interesa en este caso, la extracción con solventes han demostrado la utilidad de la distribución de fase como un principio de separación; en cada uno de los casos mencionados el movimiento de materia a través de los límites de fase está considerado. A continuación se hace un bosquejo de las facetas termodinámicas que tienen una relación importante con el tema.

1. REGLA DE LAS FASES

La Regla de las Fases de Gibbs, establece para toda distribución de fase que:

$$P + V = C + 2 \quad (III.1)$$

donde P es el número de fases, V es la variancia o grado de libertad y C el número de componentes. En el caso particular de la extracción -- con solventes, se opera, básicamente, con dos solventes esencialmente inmiscibles y un soluto distribuído entre ellos, así que $P=2$ y $C=3$; de donde a presión y temperatura constantes obtenemos una variancia de uno. Esto significa que si se elige la concentración de soluto en una

fase, la concentración de soluto en la otra fase queda fijada. De esto se infiere que habrá una relación definitiva entre las concentraciones de soluto en cada fase solvente; y esta relación es descrita cuantitativamente en la ley de distribución.

2. LEY DE DISTRIBUCION

Aunque la regla de las fases predice que un sistema compuesto por dos solventes inmiscibles y un soluto distribuído entre ellos tendrá un grado de libertad, la Ley de Distribución tiene algunas restricciones. La razón (relación) de concentración de soluto se muestra invariante, esto es, independiente de la concentración total. La Ley de Distribución planteada primero en 1872 por BERTHELOT y JUNGFLIEISH⁽¹⁾, y elaborada por NERNST⁽²⁾ en 1891, establece que un soluto se distribuirá en dos solventes esencialmente inmiscibles de una manera tal que, en el equilibrio, la razón de concentración a una temperatura dada del soluto en las dos fases será una constante, probando que el soluto en las dos tiene el mismo peso molecular. Esto es, para un soluto X distribuído entre los solventes 1 y 2, tenemos que:

$$X_1 \rightleftharpoons X_2$$

$$y \quad K_D = \frac{[X]_2}{[X]_1} \quad (III.2)$$

donde X_D es el coeficiente de distribución, una constante independiente de la concentración total de soluto, los paréntesis rectangulares indican concentración.

No obstante que esta expresión de la Ley de Distribución proporciona una aproximación útil, cuidadosos experimentos revelan serios defectos de dos tipos. El primero proviene del hecho de que la Ley de Distribución establecida no es termodinámicamente rigurosa. La segunda desviación se encuentra cuando las especies distribuidas están envueltas en reacciones químicas tales como disociación o asociación - en cualquier fase.

Esto será discutido más tarde, la ocurrencia de dichas -- reacciones químicas puede ser correctamente cuantificada para calcular sus efectos sobre las concentraciones de fase de las especies distribuidas. Aunque ello añade complejidad a las expresiones de distribución, las desviaciones debidas a esta causa no invalidan esencialmente la ley de Distribución en sí.

3. TRATAMIENTO TERMODINAMICO DE LA LEY DE DISTRIBUCION

Una explicación termodinámica de las condiciones existentes en cada una de las fases en equilibrio es útil en el entendimiento de la naturaleza de las aproximaciones englobadas en la Ley de Distribución. El equilibrio se obtiene a presión y temperatura constantes - cuando los potenciales químicos, (energías libres molales parciales), del soluto en cada fase son iguales. Esto es:

$$\mu_{\alpha} = \mu_{\beta} \quad (111.3)$$

los subíndices α y β se refieren a las respectivas fases solventes. Substituyendo las expresiones convenientes para μ tendremos:

$$\mu_{\alpha}^{\circ} + RT \ln m_{\alpha} + RT \ln \gamma_{\alpha} = \mu_{\beta}^{\circ} + RT \ln m_{\beta} + RT \ln \gamma_{\beta} \quad (111.4)$$

donde μ° representa el potencial químico del soluto en una solución ideal 1M la concentración del soluto en términos molales, γ , el coeficiente de actividad molal. De esto se puede obtener una expresión para el coeficiente de distribución molal K_D :

$$K_D \equiv \frac{m_{\beta}}{m_{\alpha}} = \frac{\gamma_{\alpha}}{\gamma_{\beta}} \exp \frac{\mu_{\beta}^{\circ} - \mu_{\alpha}^{\circ}}{RT} \quad (111.5)$$

En esta ecuación, μ_{β}° y μ_{α}° son constantes que provienen de la presencia de un soluto que no afecta significativamente la solubilidad mutua de los dos solventes. Aunque de hecho esta condición es generalmente satisfecha en la extracción inorgánica, no es una verdad universal. Por ejemplo, la adición de suficiente ácido acético al sistema agua-cloroformo incrementa las solubilidades mutuas de las dos fases líquidas hasta el punto de completa miscibilidad. De igual forma, una alta concentración de ácido clorhídrico incrementa marcadamente la solubilidad mutua del éter y el agua. Sin embargo para la mayoría de los sistemas de interés para esta tesis, el soluto no se presenta en cantidades suficientemente grandes como para alterar notablemente la solubilidad mutua del par, así que puede escribirse la ecuación 111.5 como sigue:

$$K_D \equiv \frac{M_{\beta}}{M_{\alpha}} = \frac{\gamma_{\alpha}}{\gamma_{\beta}} K' \quad (111.6)$$

donde K' será constante en un sistema a temperatura constante. Las variaciones en el coeficiente de distribución K_D pueden dar lugar a cambios del coeficiente de actividad en cada fase. Cuando la concentración del soluto es muy baja, el coeficiente de actividad se aproxima a la unidad y el valor K_D es una constante.

A valores altos de concentración, la constancia en el coeeficiente de distribución podría ser anticipada sobre valores en los --cuales la razón de los coeficientes de actividad permaneciera constante. Sin embargo esto no es probable para variaciones paralelas de los coeficientes de actividad, variaciones que ocurren sobre extensos valores de concentración entre dos solventes tan distintos entre sí que --son esencialmente inmiscibles.

Estas consideraciones tienen un "sin embargo", pues son -probables variaciones en los valores de K_D debidas a variaciones en los coeficientes de actividad sobre valores prácticos de concentración y bajo un orden de magnitud existente en la mayoría de los sistemas de interés para esta tesis.

4. RAZON DE DISTRIBUCION

Son notablemente significativos los efectos en la distribución de las interacciones químicas de las especies distribuídas con los otros componentes en cada fase, ya que tales interacciones pueden afectar la concentración de las especies distribuídas. Como el enfoque es explorar las posibilidades de utilizar este método analítico como un medio de purificación a escala comercial, concierne sobre todo, la este-

quiometría de la distribución de los componentes de interés entre las fases; ésto conduce necesariamente a introducir una relación más práctica que describa la extracción, llamada D, la Razón de Distribución. Esta es una razón estequiométrica que incluye todas las especies del mismo componente en la fase respectiva. Se plantea como sigue:

$$D = \frac{\text{Concentración Total en la Fase Orgánica}}{\text{Concentración Total en la Fase Acuosa}}$$

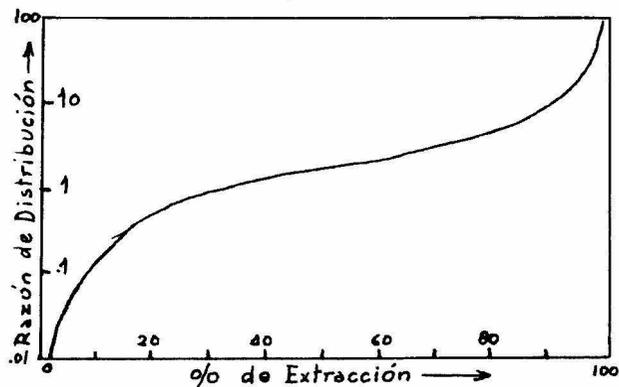
Si se analizan cuidadosamente las interacciones significativas de las especies distribuidas, será posible usualmente evaluarlas correctamente, de este modo se llega a una expresión para D en función de los parámetros experimentales. Para asegurarlo, en condiciones ideales, esto es, cuando las especies involucradas en cada fase reaccionan, D deberá reducirse a K_D .

5. PORCENTAJE DE EXTRACCION

Es evidente el interés práctico que tiene el describir la extracción en términos de por ciento extraído, (%E). Esta cantidad es tá relacionada con la razón de distribución, D, por la siguiente ecuación:

$$\%E = \frac{100 D}{D \left(\frac{V_a}{V_o} \right)} \quad (11.7)$$

donde V_o y V_a representan los volúmenes de las fases orgánica y acuosa respectivamente. Cuando los volúmenes son iguales el denominador se simplifica a $D = 1$. En la figura III-A se muestra en forma gráfica la interconversión entre D y %E.



III-A

Es conveniente reportar los datos analíticos como % E ya que es más fácil visualizar el proceso.

Cuando la eficiencia de extracción se aproxima al 100%, - la razón de distribución se aproxima a infinito como límite. Entonces, para diferencias en extracción en el intervalo entre 99 y 100%, la razón de distribución variará de 99 a infinito, esto es: la curva se hace asintótica. Esto podría sugerir serias discrepancias, pero en realidad la extracción en el sector 99-100 es completa.

6. PROCESOS DE EXTRACCION

No obstante que los detalles de la naturaleza específica de las interacciones obviamente diferirán de un sistema de extracción metálico a otro, una cuidadosa serie de normas organizacionales pueden

ser adoptadas, basadas en tres aspectos esenciales comunes a todo tipo de proceso de extracción metálica. Son los tres aspectos siguientes:

a) Formación de un Complejo No Cargado.

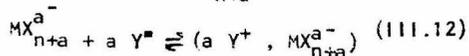
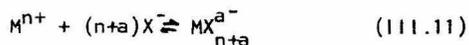
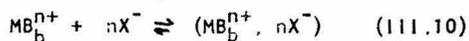
Este paso involucra las reacciones del metal en la fase acuosa, las cuales conducen a la formación de la especie extractable. La formación del complejo puede ser ejecutada por coordinación de ligandos, o por asociación iónica que definitivamente es la de interés de este trabajo.

El caso de coordinación puede ser esquematizado por el siguiente:



donde M^{n+} es un ión metálico n-valente y R^{-} es un anión de una quelación conveniente, o un agente de coordinación. El Tetracloruro de Germanio y el acetilcetonato de Cobre son ejemplos del tipo de especies extractables que involucran coordinación.

En la asociación iónica el metal puede ser incorporado por coordinación ya sea en el catión (ecuaciones III.9 y III.10) o el anión (ecuaciones III.11 y III.12) del par iónico extractable.



donde B es un ligado neutral lineal - o ramificado, X^- es un anión apropiado para aparearse con el catión como se especifica en la ecuación -- III.10 ó para coordinación con el metal como es mostrado en la ecuación III.11 y, por último, Y^+ es un catión requerido para formar el par iónico.

Una ilustración en la cual el ión metálico es parte del catión se encuentra en la extracción de cobre como $[Cu(2,9\text{-dimetilfenantrolina})_2, ClO_4^-]$, mientras que la extracción de hierro como $(H^+, FeCl_4^-)$ es un ejemplo de la incorporación del metal en la porción aniónica del par iónico, ejemplo que será el más importante para esta tesis.

b) Distribución del Complejo Extractable

Esta es en gran parte el más simple de los tres procesos - desde el punto de vista matemático. La distribución de las especies extractables entre las dos fases líquidas sigue la Ley de la Distribución.

Sin embargo, los factores que afectan la extractabilidad - son considerablemente complejos.

c) Interacción de los Complejos en la Fase Orgánica

Las reacciones que engloban el complejo extractable en la fase orgánica, ejemplo: polimerización o disociación del complejo, interacción con otros componentes, tales como reactivos, en la fase orgánica, están involucrados en este proceso.

Este podrá ser dejado fuera de las normas organizacionales para el proceso de extracción el cual describe aplicaciones con mayor - facilidad para extracción con solvente de compuestos orgánicos. Una modificación simplificada resulta del hecho de que muchos compuestos orgánicos son extractables por sí mismos y por lo tanto no necesitan agentes complejantes para llevar a efecto la extracción. Los tres pasos en la extracción son entonces expresados como (1) Interacciones del compuesto en la fase acuosa, ejemplo: ionización; (2) distribución del compuesto; y (3) interacciones en la fase orgánica. Este razonamiento puede ser - generalizado para incorporar los procesos extractivos que no involucran una fase solvente acuosa, tal como el empleo de éter acetoni-triloisoamfílico como el par solvente inmiscible. (Este par solvente ha encontrado reciente aplicación en separaciones de materiales nucleares, ejemplo: - Zr-Hf).

7. TRATAMIENTO CUANTITATIVO DEL EQUILIBRIO DE EXTRACCION

En esta sección se planteará la faceta más importante para los propósitos de esta tesis pues se dará el tratamiento cuantitativo - específico del sistema de extracción por asociación iónica y posteriormente se especificarán los detalles de la extracción del cloruro de --- Hierro (III) que es fundamentalmente el sistema utilizado en este trabajo.

1. Sistema de Extracción por Asociación Iónica.

El problema de reducir el comportamiento del sistema de -- Extracción por Asociación Iónica a expresiones que describan cuantitati-

vamente la relación entre el grado de extracción y los parámetros experimentales, es, en gran parte, más difícil para muchos sistemas, que lo que lo es para la extracción quelante. Pero no por esto se debe -- concluir. Sin embargo, que el origen de la dificultad es inherente a la naturaleza de las fuerzas responsables de la formación de los complejos de asociación iónica. Ciertamente, las reacciones involucradas responden a la descripción de las expresiones de acción de masa, como cualquiera encontrada en extracciones quelantes. Las complicaciones,, vendrán a ser más evidentes en ciertos sistemas y nacerán de dos factores principales:

Primero, las altas concentraciones electrolíticas generalmente empleadas caen en un intervalo en el que existen grandes disparidades entre concentraciones y actividades. Soluciones electrolíticas concentradas representan un área relativamente poco conocida de la Teoría de las Soluciones, en la cual los coeficientes de actividad son influenciados por un gran número de factores físicos. Los trabajos que han sido desarrollados en torno a la evaluación de los coeficientes de actividad en soluciones electrolíticas concentradas, han servido para enfatizar la dificultad de aplicar los resultados obtenidos en una solución a cualquier otra solución. Los coeficientes de actividad son -- mucho más dependientes de la naturaleza específica de la sal en soluciones. En tales circunstancias, cuando cambios relativamente pequeños en concentraciones pueden conducir a cambios importantes de la actividad, la utilidad de las expresiones de acción de masa usadas para describir el equilibrio de extracción es drásticamente reducida, particularmente si los datos sobre coeficiente de actividad no son completamente conocidos, o si de plano se ignoran.

Segundo, el número relativamente alto de reacciones de equilibrio englobados en la formación del complejo extractable por asociación iónica conduce a relaciones extremadamente complejas entre los parámetros de extracción. Como una ilustración fundamentalmente importante citaremos la extracción de Fe (III) en HCl con éter (extracción que discutiremos más detalladamente). En este sistema se requieren cuatro ecuaciones para describir las interacciones de los iones Fe y Cl que conducen a la formación de los complejos clorados desde $Fe(H_2O)_5Cl^{2-}$ hasta $Fe(H_2O)_2Cl_4^-$, todas las cuales, podrían entrar dentro de las reacciones de cambio en el solvente, a saber, el $Fe(H_2O)(éter)Cl_4^-$ a $Fe(éter)_2Cl_4^-$. Cuando las reacciones de asociación iónica pueden tener lugar en las dos fases, acuosa y orgánica, deben ser consideradas ambas, por lo que una complicada serie de reacciones impide generar una ecuación general que describa esta extracción.

Las complejidades descritas, anteriormente no serán consideradas con el objeto de simplificar el planteamiento matemático de las ecuaciones generales de la extracción por asociación iónica.

2. Extracción del Cloruro de Hierro (III)

Desde que Rothe⁽³⁾ hizo el descubrimiento de la extractabilidad del Fe (III) en soluciones fuertes de HCl en éter etílico, este interesante sistema ha atraído mucha atención, pero hasta ahora no ha sido desarrollada ninguna teoría que pueda proveer de una descripción cuantitativa del sistema; pero Dodson, Forney y Swift⁽⁴⁾ demostraron la aplicabilidad del éter isopropílico a la extracción, haciendo mucho más trabajo teórico en torno a este solvente⁽⁵⁻⁹⁾. En dicho trabajo ha sido estableci-

do que la distribución del hierro depende grandemente de las concentraciones de ácido y cloruro, incrementándose esta distribución, (con ciertos límites) al aumentar las concentraciones de ácido. Un abatimiento en la extracción con concentraciones ácidas encima de 6M ha sido observado con éter etílico. Este abatimiento ha sido atribuído a la alta solubilidad del éter etílico en HCl muy concentrado, y no ocurre por muy alta que sea la concentración de ácido si se usa el éter isopropílico - mucho menos soluble. No ha sido observado ningún abatimiento aún a concentraciones de HCl alrededor de 12M cuando se usa β, β' dicloroetiléter.⁽¹⁰⁾

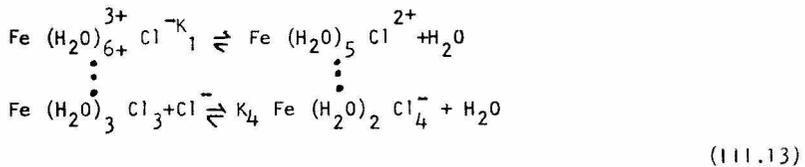
El compuesto extraído ha sido descrito como un ácido cloroférrico solvatado, y un compuesto correspondiente a la composición del $\text{HFeCl}_4 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ha sido aislado⁽¹¹⁾ de una mezcla de cloruro férrico, ácido clorhídrico y éter etílico. El complejo arrastra cuatro o cinco moléculas de agua que se consideran asociadas con el protón como $(\text{H}_3\text{O}^+ \cdot 4\text{H}_2\text{O})$, FeCl_4 .⁽¹²⁾ Friedman⁽¹³⁾ encontró que disolviendo cloroferrato de potasio anhidro en éter (2.7 M/l) y en bromuro de etileno (.0001 M/l) obtenía una solución cuyo espectro en las regiones visible y ultravioleta eran idénticos al espectro del extracto de ácido cloroférrico. De esto concluyó que el hierro estaba solvatado. Sin embargo, el tratamiento seguido describe al ión cloroferrato como solvatado, esto no se considera en lo predicho en las bases de evidencia experimental contraría a la de Friedman, pero es necesario reconocer el papel vital jugado por éteres y otros solventes del tipo oxonio en los procedimientos de extracción prácticos del hierro (III) y soluciones de HCl.

Los complejos de asociación iónica están envueltos en interacciones de dos tipos en la fase orgánica: a extremadamente bajas --

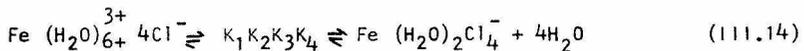
concentraciones de hierro, ha sido observada una disociación, mientras que a altas concentraciones de fierro ha sido postulada una polimerización.

Las reacciones englobadas en el proceso de extracción de cloruro de hierro pueden ser escritas como sigue:

1. Formación del Anión FeCl_4^- .



Estas pueden ser combinadas para dar una reacción total.



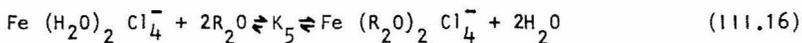
de donde la expresión del equilibrio queda

$$K_1' = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{K_1'} = \frac{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4^-] [\text{H}_2\text{O}]^4}{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}] [\text{Cl}^-]^4} \quad (111.15)$$

A las altas concentraciones de cloruro empleadas en las extracciones, el FeCl_4^- es probablemente la mayor especie en solución.

2. Formación de Solvato.

A alta concentración ácida cuando la actividad del agua - decrece y la actividad del éter en la fase acuosa se incrementa, probablemente ocurra un cambio de solvente en el complejo.

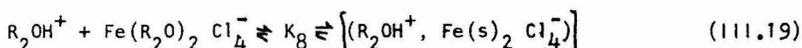
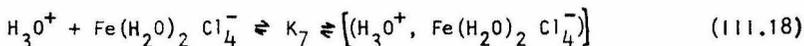


donde R_2O representa una molécula de éter. Similarmente los iones hidronio pueden reaccionar como sigue:

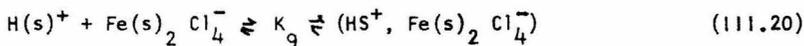


3. Formación del Complejo Extractable

El apareamiento iónico resulta en la formación del complejo extractable (o complejos).

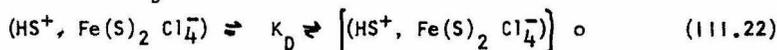


o más generalmente:

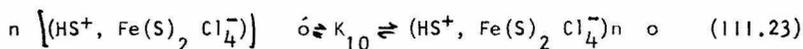


donde S = cualquiera de H_2O ó R_2O . La ecuación 111.20 puede muy bien representar cualitativamente diferentes reacciones a diferentes actividades relativas de agua y éter.

4. La distribución del Reactivo y del Complejo Extractable.

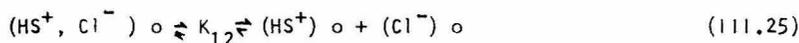
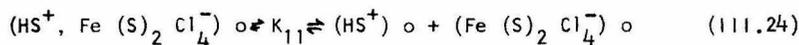


5. Polimerización del Par Iónico en la Fase Eter.



donde varía n de 2 a 4.

6. Disociación del Complejo Extractable y del Reactivo en la Fase Eter.



La razón de Distribución Total:

$$D \equiv \frac{\text{Fe}}{\text{Fe}^0} \\ = \frac{(\text{HS}^+, \text{FeS}_2\text{Cl}_4^-) + \text{FeS}_2\text{Cl}_4^- + n (\text{HS}^+, \text{FeS}_2\text{Cl}_4^-)}{\text{FeS}_2\text{Cl}_4^- + (\text{HS}^+\text{FeS}_2\text{Cl}_4^-)} \quad (111.26)$$

puede verse ahora, como una complicada función de los parámetros experimentales. Por una apropiada sustitución de las ecuaciones previas - se obtiene:

$$D = K'_D K_7 [\text{HS}^+] \left[1 + K_{11} \left\{ K_D K_7 K_{11} [\text{HS}^+] [\text{Fe}] + K_{12} K_D [\text{HS}^+] [\text{Cl}] \right\}^{-1/2} \right. \\ \left. + n K_{10} (K_D K_7)^{n-1} [\text{HS}^+]^{n-1} [\text{Fe}]^{n-1} \right] \quad (111.27)$$

Las dos mayores influencias en la ejecución de la extracción son claramente notables en la ecuación 111.27 y son la acidez y la concentración total de Fe.

En una región de concentración relativamente alta de hierro puede tener efecto una polimerización de una significativa extensión, -- pero sin embargo, la disociación es relativamente poco importante, por lo que la ecuación III.27 se simplifica a:

$$D \doteq K'_D K_7 [HS^+] \left\{ 1 + nK_{10} (K_D K_7)^{n-1} [HS^+]^{n-1} |Fe|^{n-1} \right\} \quad (III.28)$$

en la cual es notable, durante la ejecución de la extracción, el incremento de dicha extracción con el incremento en la concentración férrica, la disociación del complejo viene a ser la única reacción significativa en fase orgánica, y la ecuación III.27 queda:

$$D \doteq K'_D K_7 [HS^+] \left\{ 1 + K_{11} \left\{ K_D K_7 K_{11} [HS^+] |Fe| + K_{12} K_D [HS^+] [Cl^-] \right\} \right\}^{-1/2} \quad (III.29)$$

la cual muestra que la extracción se incrementa cuando la concentración de Fe decrece, alcanzando un máximo de:

$$D \doteq K'_D K_7 [HS^+] \left\{ 1 + K_{12} K_D [H^+] [Cl^-] \right\}^{-1/2} \quad (III.30)$$

De lo anterior se concluye que la extracción férrica se ve favorecida por el incremento de la acidez, siendo indiferente del nivel de concentración férrica. Estas ecuaciones no revelan el trastocamiento a muy alta acidez de la ejecución de la extracción, pero su efecto -- se puede deber mucho a los efectos de solubilidad y actividad referidos anteriormente.

(1) M. BERTHELOT y J. JUNGFLAISCH, Ann. Chim. et phys., 26,396 (1872).

(2) W. NERNST, Z. Physik. Chem., 8, 110 (1891).

- (3) J. W. ROTHE, J. Am. Chem. Soc. 12, 1052 (1934).
- (4) R. W. DODSON, G. J. FORNEY y E. H. SWIFT, J. Am. Chem. Soc. 58, 2573 (1936).
- (5) N. H. NACHTRIEB y J. G. CONWAY, J. Am. Chem. Soc. 70, 5517 (1948).
- (6) N. H. NACHTRIEB y R. E. FRYXELL, J. Am. Chem. Soc. 70, 3552 (1948).
- (7) R. J. MYERS, D. E. METZLER, y E. H. SWIFT, J. Am. Chem. Soc. 72, 3767 (1950).
- (8) R. J. MYERS y D. E. METZLER, J. Am. Chem. Soc. 72, 3772 (1950).
- (9) D. E. METZLER y R. J. MYERS, J. Am. Chem. Soc. 72, 3776 (1950).
- (10) J. AXELROD y E. H. SWIFT, J. Am. Chem. Soc. 62, 33 (1940).
- (11) J. HOUBEN y W. FISCHER, J. Pract. Chem. 123, 89 (1929).
- (12) H. A. LAURENE, D. E. CAMPBELL, S. A. CAMPBELL, S. E. WIBERLEY y H.M. CLARK, J. Phys. Chem. 60, 901 (1956)
- (13) H. L. FRIEDMAN, J. Am. Chem. Soc., 74, 5, (1952).

C A P I T U L O I V

FACTORES CINETICOS EN LA EXTRACCION CON SOLVENTE

Las descripciones cualitativa y cuantitativa de la extracción discutidas anteriormente, han sido planteadas sobre la base de que las fases estan en equilibrio . Cuando no es este el caso de manifiesta una situación mucho más compleja en la que ninguna de las ecuaciones anteriores puede ser empleada. Sin embargo, la extracción bajo condiciones de equilibrio es de lo más deseable pues ofrece la ventaja de la selectividad, por lo que será ésta la que se intentó manejar.

La rapidez de ejecución del equilibrio, esto es: el punto en el cual la razón neta de transferencia de masa a través de la fronte ra entre las dos fases líquidas es cero, depende de dos factores: (1) - La rapidez de formación de las especies extractables y (2) la rapidez de transferencia de las especies de una fase a otra. Afortunadamente , -- desde el punto de vista práctico, la mayoría de las extracciones requieren de unos cuantos minutos para alcanzar el equilibrio.

I. RAPIDEZ DE TRANSFERENCIA

La transferencia de cualquier soluto de una fase a otra es más complicada que el simple paso de masa a través de la interfase moléculamente enrarecida en soluto. Las moléculas de soluto deben moverse

primero por un proceso de difusión desde el seno de la solución, el cual puede estar en un movimiento más o menos violento, hasta cruzar una capa o película estacionaria del solvente formada a cada lado de la interfase, dicha película es muy escasa en moléculas de soluto. El espesor de esta película depende de la velocidad relativa del líquido en el seno de la fase, pero nunca es nulo. La rapidez de difusión del soluto a través de esta capa dependerá del tamaño y forma del soluto y además de la viscosidad del solvente. Se ha probado que si hay turbulencia en la región cercana a la interfase, la rapidez de paso a través de la frontera de fase es alta⁽¹⁾. Una vez que la molécula de soluto cruza la primera capa, debe difundir a través de otra capa estacionaria del solvente antes de alcanzar el seno de la fase donde se mantiene una interfase con un gradiente de concentración constante.

Existe un límite práctico del grado de agitación que puede ser empleado ventajosamente durante la extracción. De hecho lo que se trata es de reducir el grosor de las películas a cada lado del límite de fase, entonces es necesario recordar que la velocidad relativa de una fase con respecto a la otra es lo que determina dicho grosor; de acuerdo a esto una agitación violenta no consigue más que impartir un movimiento translacional de la mezcla entera sin un incremento apreciable de la velocidad relativa de las dos fases. De acuerdo a esto el incremento del grado de dispersión de una fase en la otra obviamente reduce la velocidad relativa de las fases, como en el caso de una emulsión en que dicha velocidad es prácticamente cero después de una violenta agitación. Craig mostró que la simple inversión repetida de un tubo conteniendo las dos fases imparte la suficiente velocidad relativa a dichas fases como para obtener el equilibrio en pocas inversiones⁽¹⁾. Aún con solutos de alto

peso molecular como las penicilinas, fueron necesarios un máximo de cin cuenta inversiones para equilibrar el sistema.

Únicamente si se emplean líquidos altamente viscosos puede esperarse que para obtener el equilibrio sea necesario un tiempo mayor de agitación, pero dicho tiempo mayor será de únicamente varios minutos.

2. RAPIDEZ DE FORMACION DE COMPLEJOS

Aunque los complejos metálicos formados en la mayoría de las extracciones por asociación iónica son esencialmente de naturaleza electrostática y son formados reversiblemente a muy altas velocidades de formación, hay notables excepciones, particularmente con quelatos metálicos, cuya formación y disociación pueden ser relativamente lentas.

Han sido observadas extracciones en sistemas en desequilibrio como en el caso de los ditisonatos de zinc⁽²⁾ y cobre^(3 8), en la extracción con TTA de un número de metales, y en la extracción con acetilacetona de cromo⁽⁴⁾. La presencia de EDTA reduce la rapidez con que se alcanza el equilibrio en la extracción de cobre con dietilditioicarbamato⁽⁵⁾ y en la extracción de cobre y hierro con 8-quinolínol⁽¹²⁾.

Un estudio cinético de la extracción de plutonio (IV) con TTA mostró que la rapidez de formación de quelato en la fase acuosa es el paso limitante en la extracción⁽⁶⁾. Rubin y Hicks concluyeron de su estudio que la relación de distribución, las concentraciones de equilibrio, la concentración de reactivo y el pH afectarían las velocidades de extracción. Esto es generalmente aplicable a todas las extracciones en

las cuales el paso determinante involucra formación de quelatos.

Dado que la rapidez de formación de quelatos metálicos podría involucrar la concentración de agentes quelantes en la fase acuosa, pueden esperarse razones de extracción sensibles a la concentración de los reactivos empleados. Bolomey y Wish⁽⁷⁾ encontraron que al usar una solución muy diluída de TTA ($.01m^l$) en benzeno obtenían un sistema de extracción que se equilibraba muy lentamente, posteriormente experimentaron con soluciones más concentradas ($.1m$) de reactivo encontrando mayores velocidades de extracción. Más aún, si la concentración del reactivo en la fase acuosa está involucrada en la velocidad de extracción, se concluye que la naturaleza del solvente orgánico usado afectará dicha rapidez de extracción. Hasta el momento no ha sido hallada una justificación completa de este hecho.

La formación del complejo extractable no es necesariamente la única reacción química que puede determinar la rapidez de extracción. Por ejemplo: la pequeña velocidad de extracción de Cu con dietilditiocarbamato o con 8-quinolinato en presencia de EDTA podría achacarse más bien a los fenómenos de formación de complejos Cobre-EDTA que a la formación de complejos extractables.

Las curvas de extracción obtenidas bajo condiciones de desequilibrio diferirán de las curvas teóricas en que las primeras serán desplazadas hacia altos valores del pH. Sin embargo, ya que la rapidez de equilibrio es dependiente del pH, la diferencia de las curvas de desequilibrio podría decrecer al aumentar los valores del pH. Taylor⁽⁶⁾ -

reportó que con un tiempo de extracción de tres minutos, comenzó a extraer hierro (III) 8-quinolinato de una solución de EDTA con unas tres unidades de pH más altas que las necesarias en una extracción bajo equilibrio. Esta gran diferencia enfatiza la importancia de los tiempos de extracción e indica la posibilidad de ejecutar separaciones termodinámicamente impracticables por el sencillo procedimiento de tomar ventaja de las diferencias favorables en la cinética de la extracción. Un caso ilustrativo es la extracción de hierro (III) de berilio con una solución de TTA muy diluída en benzeno, donde para este sistema se obtuvo la extracción de un tiempo muy corto (dos horas). Otro ejemplo es la separación de hierro III, aluminio y otros iones metálicos del cromo, por extracción con acetilacetona.⁽⁴⁾ No importando la estabilidad del acetilacetonato de cromo, la rapidez de formación y extracción de dicho complejo es despreciable excepto a valores relativamente altos de pH (pH 6-8). Una vez formado dicho complejo de cromo, este permanece extractable aún a muy bajos valores de pH.

- (1) G.T. Barry, V. Sato, L.C. Craig, J. Biol. Chem 174, 209 (1948).
- (2) A. Walkeley, Proc. Australian Chem. Inst. 9, 29, (1942).
- (3) H. Irving, G. Andrew, E.J. Risdon, J. Chem. Soc. 1949 - 541.
- (4) J. P. Mc. Kaveney, Nature, 178, 274 (1956)
- (5) J.L. Hague, E.D. Brown, H.A. Bright, J. Research Natl. Bur. Standards, 47, 380 (1951).
- (6) B. Rubin y T.E. Hicks, V.S. Atomic Energy Commission Report, UCRL-126.
- (7) J.B. Lewis, Chem. Eng. Sci. 3, 248 (1954).

C A P I T U L O V

EXPERIMENTAL

La experimentación tuvo como objeto obtener relaciones cuantitativas entre las variables más importantes para el fin de esta tesis. Dichas relaciones fueron obtenidas como se detalla a continuación.

1. DESCRIPCION DEL EQUIPO

Aparatos Se utilizó el instrumental común de laboratorio que -- consistió en: Matraces Erlen - Maeyer para efectuar la reacción, Probetas, Baño María, Balanza, Frascos para recibir el producto y Embudos.

Reactivos Acido Clorhídrico Q.P. concentrado (12M)
Acido Clorhídrico Q.P. diluido (8,5M)

Materia prima Caolín natural y Caolín descompuesto térmicamente molido a +60 mallas.

2. CARACTERIZACION MINERALOGICA DE LAS ESPECIES UTILIZADAS.

ANALISIS QUIMICO	BASE HUMEDA	BASE SECA
SiO ₂	33.80	38.59
TiO ₂	1.26	1.44
Al ₂ O ₃	30.20	34.48
Fe ₂ O ₃	8.28	9.45
MnO	0.10	0.11
MgO	0.42	0.48
CaO	0.00	0.00
Na ₂ O	0.13	0.15
K ₂ O	0.23	0.26
P ₂ O ₅	0.00	0.00
SO ₃	0.00	0.00
CO ₂	0.00	0.00
H ₂ O de cristalización	13.16	15.02
Humedad	<u>12.55</u>	<u> </u>
T o t a l	100.13	99.98

Análisis por difracción

de rayos X:

Los experimentos se llevaron a cabo en una mezcla de las tres especies recogidas a partes iguales, dichas especies estaban constituidas por mineral Rojo, Blanco y Amarillo. Posteriormente la mezcla fué muestreada por cuarteo.

Para efectos del análisis por Difracción de Rayos X, se utilizaron especies aisladas. Dichos análisis revelaron una base común en las tres especies formada por el par Gibsita_Nontronita acompañado por otras especies que se reportan más adelante.

Amarilla - Gibbsita - Nontronita en su totalidad.

Blanca - Gibbsita - Nontronita con un poco de α - Cristobalita.

Roja - Gibbsita - Nontronita con Cloritoide que es un tipo de mica quebradiza.

Además se practicó un análisis por difracción de Rayos X, en el caolín descompuesto, el cual arrojó el siguiente resultado:

α - Crictobalita, β -Cristobalita y Al_2O_3 mezclados pero Independientemente cristalizados.

3. CONDICIONES EXPERIMENTALES

Tiempo de contacto Cada extracción fué llevada a efecto después de quince minutos de contacto ácido-especie haciendo siete - extracciones en un total de ciento cinco minutos, dichos períodos fueron elegidos así en base a una experiencia previa en la que se hicieron pruebas hasta de veinticuatro horas sin que estos tiempos mayores mejoraran la extracción.

Temperatura Las temperaturas a las que se hicieron las pruebas -- fueron: Temperatura ambiente (18-20°C), 50°C y 90°C. Este intervalo permitió observar la influencia de la temperatura en la extracción sin necesidad de instrumental más complejo.

Volúmen de ácido y concentración En base a las recomendaciones de Morrison⁽¹⁾ se trabajaron solo dos concentraciones de ácido: 12 y 8.5 M. las que dicho autor considerará óptimas. Además desde

un punto de vista industrial si se trata de regenerar el ácido lo mejor es tenerlo con la menor cantidad de agua posible. El volumen de ácido a reaccionar en cada experiencia fué de 100ml. de ácido por cada cinco gramos de caolín respetando de nuevo las recomendaciones de Morrison⁽¹⁾.

Descomposición térmica del caolín. El caolín se puso en mufla a 800°C por una hora con el objeto de destruir el cristal y ver si esto aumentaba la eficiencia de extracción.

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La manipulación consistió en poner las cantidades y volúmenes de caolín y ácido mencionadas anteriormente a reaccionar en las matraces con una agitación suave. Las experiencias a temperaturas de 50° y 90°C fueron completamente similares en su manejo. Al terminar el tiempo de contacto preestablecido se decantó el ácido en frascos etiquetados para posteriormente valorar el hierro total por el método propuesto por Smales⁽²⁾ en 1960, titulando con Ce IV ($Ce(SO_4)_2$) usando ferroína como indicador.

Se hizo un total de doce corridas de siete pruebas cada una para experimentar con todas las posibles combinaciones de temperatura, concentración de ácido y condición del caolín. La experiencia total puede esquematizarse como sigue:

	CONDICION	ACIDO	TEMPERATURA	PRUEBA
CAOLIN	NATURAL	8.5 M	18-22°C -	A
			50°C -	E
			90°C -	I
		12. M	18-22°C -	B
			50°C -	F
			90°C -	J
	DESCOMPUESTO TERMICAMENTE	8.5 M	18-22°C -	C
			50°C -	G
			90°C -	K
		12 M	18-22°C -	D
			50°C -	A
			90°C -	L

(1) Morrison G. H. Solvent Extraction In Analytical Chemistry 1966. J. Wiley and Sons, Inc.

(2) Smales A. A. Methods in Geochemistry 1960. Interscience Pub.

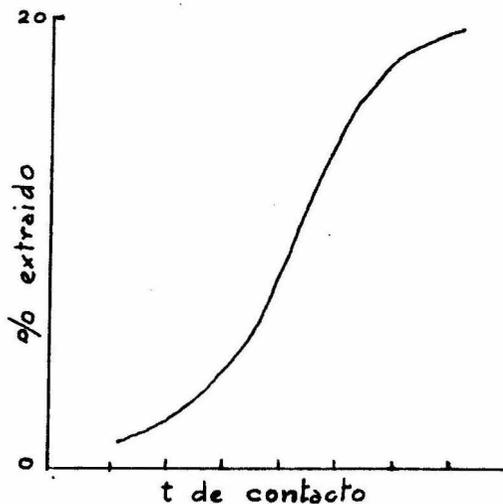
CAPITULO VI

RESULTADOS EXPERIMENTALES

A continuación se plantean en forma de tablas y gráficas los resultados de las doce corridas efectuadas, las conclusiones necesarias de estos resultados serán discutidas más adelante.

CORRIDA "A" Caolín Natural, Acido 8.5 M, Temperatura Ambiente de - (18-22°C).

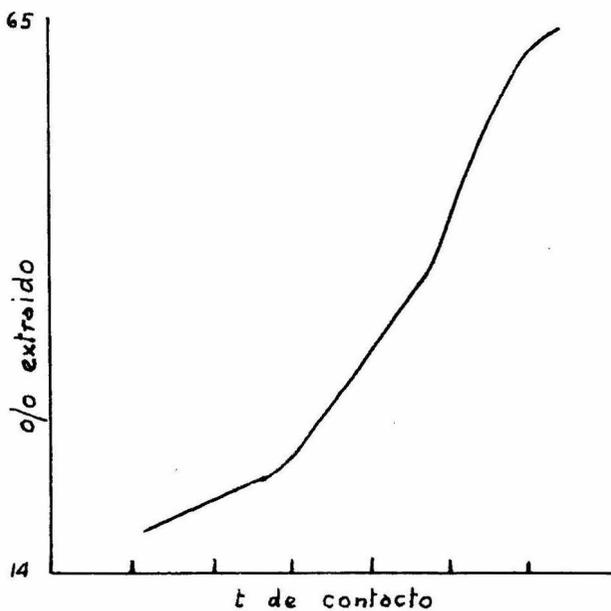
	mg. extraídos	% extraído
A-1	23.32	5.62
A-2	24.62	5.94
A-3	27.21	6.57
A-4	34.98	8.44
A-5	51.83	12.51
A-6	63.49	15.32
A-7	76.44	18.45



En una prueba bajo las mismas condiciones pero con un tiempo de contacto mayor la extracción llegó a 20% como máximo, por lo que la curva tiende a estabilizarse a partir del máximo que se grafica aquí.

CORRIDA "B" Caolín Natural, Acido 12M, Temperatura Ambiente (18-22°C)

	mg. extraídos	% extraído
B-1	60.9	14.7
B-2	64.78	15.63
B-3	68.67	16.57
B-4	97.18	23.45
B-5	115.32	27.83
B-6	237.12	57.22
B-7	268.21	64.72

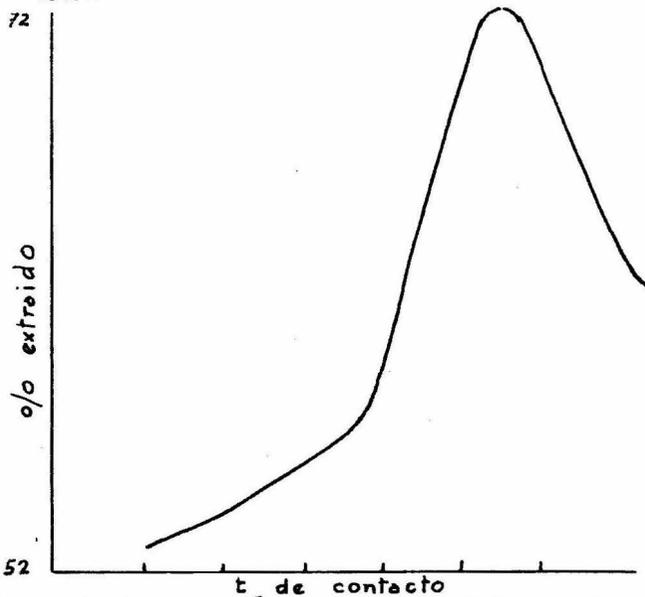


Esta curva es similar a la A aunque un poco más profunda antes de la estabilización y con un % E mucho mayor. En esta prueba también se hizo un experimento a tiempo mayor sin que por esto aumentara el % E.

CORRIDA "C"

Caolín Descompuesto, Acido 8.5M, temperatura ambiente
18.22°C.

	mg. extraídos	% Extraído
C-1	226.8	54.73
C-2	233.2	56.28
C-3	239.7	57.84
C-4	255.26	61.6
C-5	298	72
C-6	285	68.79
C-7	247.5	59.72

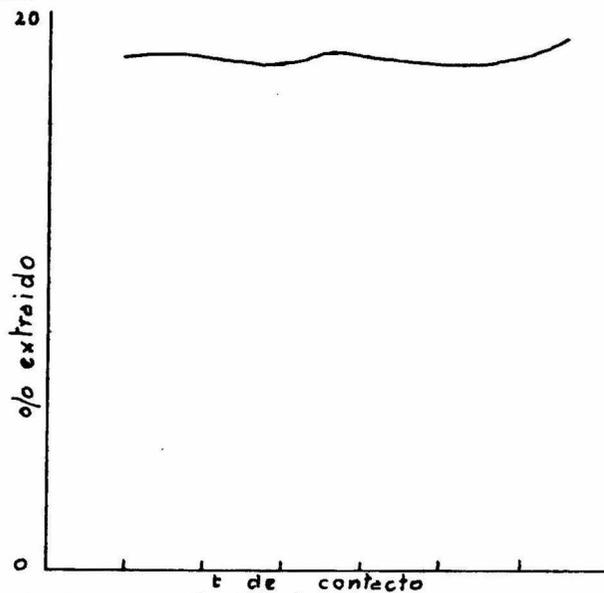


En esta prueba la extracción crece un poco violentamente en el lapso 60-75 minutos llegando a un máximo y decreciendo en las siguientes extracciones.

CORRIDA "D"

Caolín Descompuesto, Acido 12M, Temperatura Ambiente
18.22°C.

	mg. extraídos	% Extraído
D-1	77.74	18.8
D-2	77.74	18.8
D-3	75.15	18.13
D-4	76.45	18.45
D-5	76.45	18.45
D-6	75.15	18.13
D-7	79.03	19.07

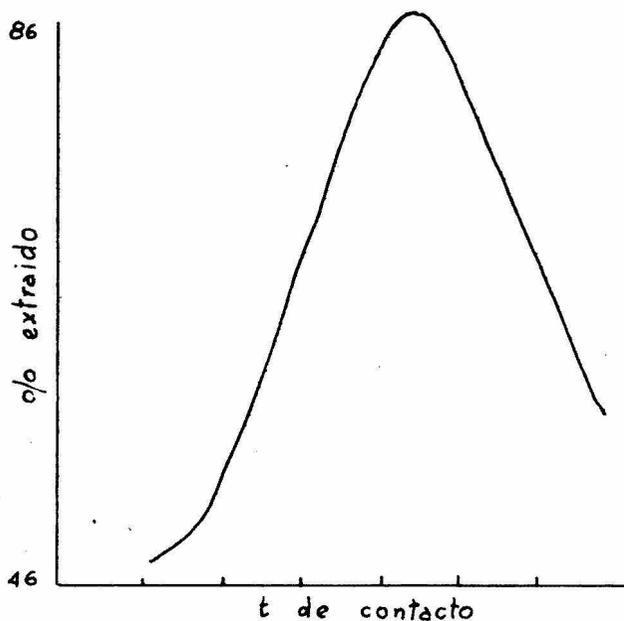


En esta prueba la extracción fué más o menos constante aún en una prueba fuera de serie hecha a 24 hrs. de contacto y dicha extracción fué muy baja como se ve.

CORRIDA "E"

Caolín Natural, Acido 8.45M, Temperatura 51°C.

	mg. extraídos	% Extraído
E-1	194.36	46.95
E-2	213.79	51.64
E-3	300.6	72.6
E-4	356.32	86.06
E-5	343.57	82.9
E-6	304.5	73.5
E-7	211.2	51.01

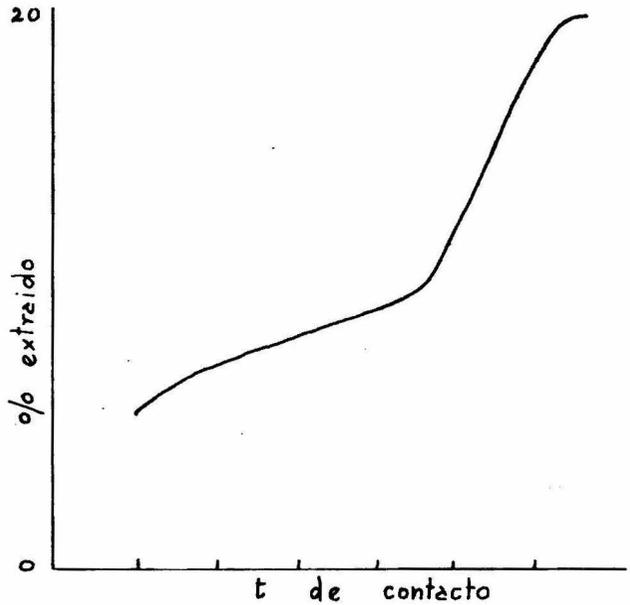


En esta prueba la extracción creció constantemente hasta un máximo que ha sido también la máxima extracción lograda en todas las pruebas, la extracción decreció casi al mismo ritmo formando aproximadamente un parábola.

CORRIDA "G"

Caolín Descompuesto, Acido 8.45M, Temperatura 50°C.

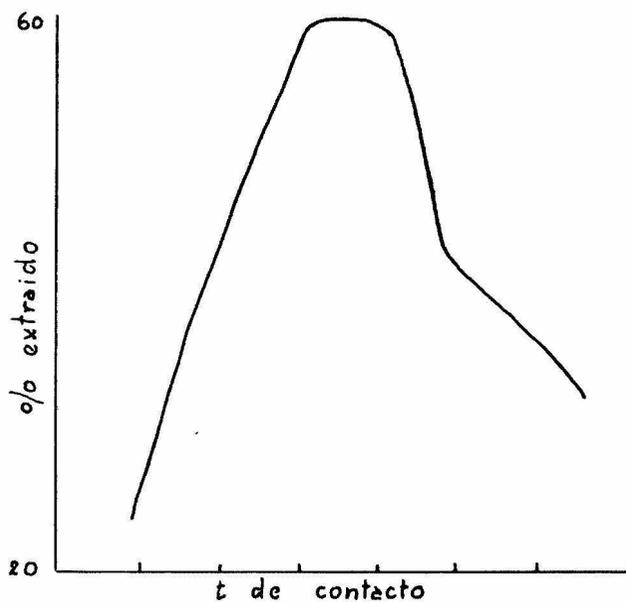
mg. extraídos	% Extraído
G-1 26	6.26
G-2 35.6	8.6
G-3 37.6	9.1
G-4 38.9	9.4
G-5 42.11	10.17
G-6 42.11	10.17
G-7 81	19.6



En esta corrida se nota de nuevo una extracción muy baja como en la Corrida "D", la extracción llegó aproximadamente a 20% y - se estabilizó aún en una prueba a 24 hrs.

CORRIDA "F" Caolín Natural, Acido 12M, Temperatura 53°C.

	mg. extraídos	% Extraído
F-1	84.22	20.3
F-2	190.5	46
F-3	246.18	59.5
F-4	246.18	59.5
F-5	187.9	43.14
F-6	161.9	39.12
F-7	116.6	28.2

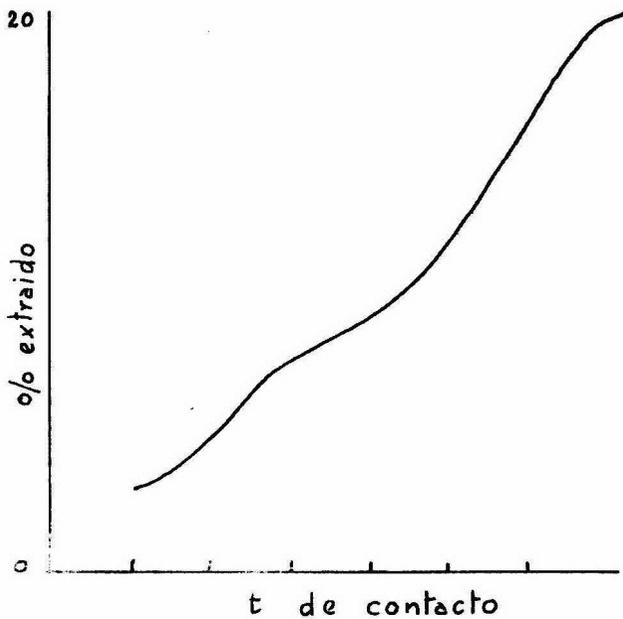


Esta prueba también muestra un % E creciente que se conserva en dos experimentos, para luego decrecer en dos etapas, la primera fuertemente y la segunda más horizontal.

CORRIDA "H"

Caolín Descompuesto, Aciaa 12M, Temperatura 50°C.

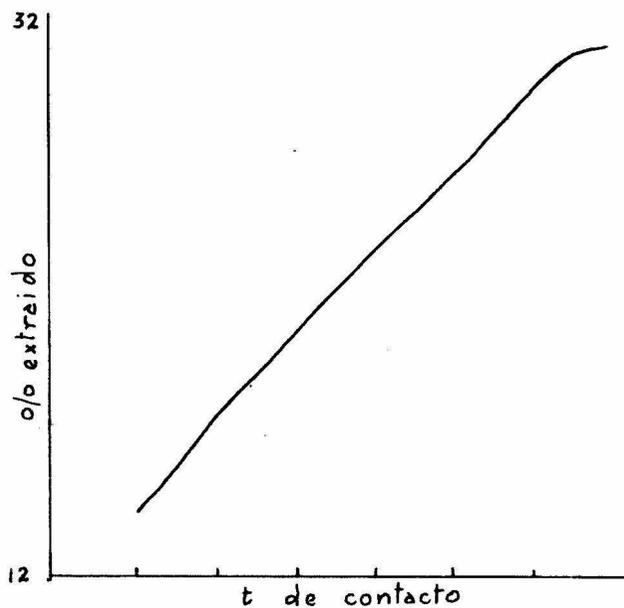
	mg. extraídos	% Extraído
H-1	13	3.13
H-2	16.2	4
H-3	23.3	5.6
H-4	24.7	6
H-5	26	6.26
H-6	40.16	9.7
H-7	81.2	20.4



La curva obtenida en esta prueba es muy similar a la de la Corrida "G" incluso en límite de extracción (20%).

CORRIDA " I " Caolín Natural, Acido 8.45M, Temperatura 90°C.

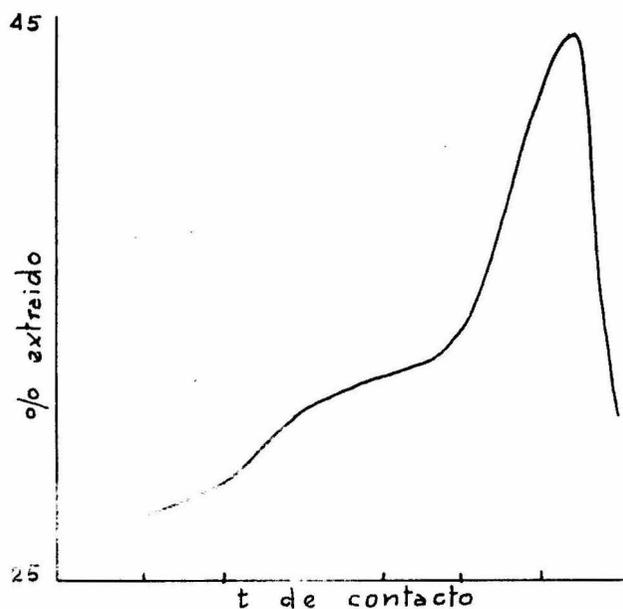
mg. extraídos	% Extraído
1-1 74.5	18.
1-2 77.7	18.8
1-3 84-2	20.4
1-4 90.7	22
1-5 103-6	25.04
1-6 112-7	27.23
1-7 130.2	31.5



En esta prueba se observó un %E creciente por lo que se hizo una serie de pruebas con mayor tiempo de contacto que reportaron una extracción máxima del 33% indicando así que el último punto de la curva presentada es donde comienza la estabilización.

CORRIDA "J" Caolín Natural, Acido 12M, Temperatura 92°C.

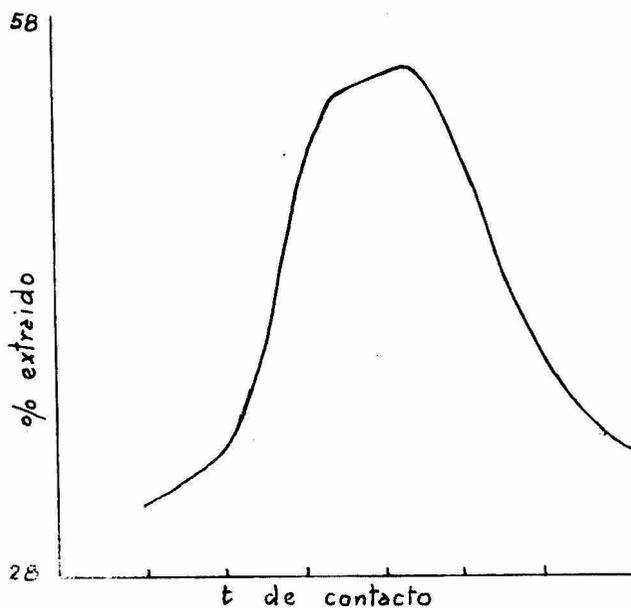
	mg. extraídos	% Extraído
J-1	113.4	27.4
J-2	113.4	27.4
J-3	123.01	30
J-4	151	36.5
J-5	151	36.5
J-6	181.4	44
J-7	132-2	32



Esta prueba reportó una gráfica muy accidentada con dos juegos de extracciones iguales (15-30 minutos y 60-75 minutos) y un pico de extracción máxima, con un decrecimiento fuerte después.

CORRIDA "K" Caolín Descompuesto, Acido 8,45M, Temperatura 91 °C.

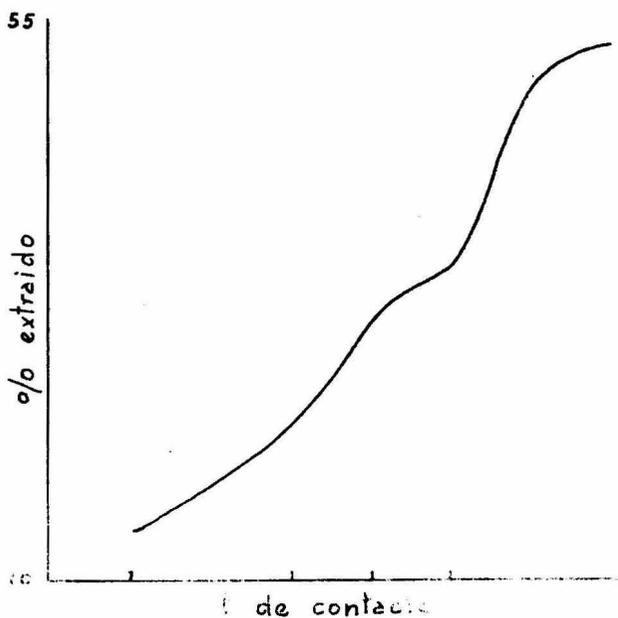
mg. extraídos	% Extraído
K-1 117.3	28.32
K-2 142.53	34.42
K-3 232.6	56.17
K-4 237.8	57.42
K-5 181.4	43.9
K-6 156.8	38
K-7 155.5	36.8



La curva obtenida en esta prueba también muestra un crecimiento hasta un máximo que se presenta aproximadamente igual en dos puntos (45-60 minutos), decreciendo después para estabilizarse aparentemente a partir del penúltimo punto.

CORRIDA "L" Caolín Descompuesto, Acido 12M, Temperatura 90°C.

mg. extraídos	% Extraído
L-1 59	14.2
L-2 72.6	17.5
L-3 97.2	23.5
L-4 122.5	29.57
L-5 129.5	31.3
L-6 220.3	53.2
L-7 226.8	54.8



Esta prueba reportó una gráfica de crecimiento alto más o menos constante por lo que se hicieron pruebas a mayores tiempos de contacto encontrándose un %E máximo de +55% por lo que el último punto de la gráfica es el inicio de la estabilización.

C A P I T U L O VII

DISCUSION DE LOS "RESULTADOS"

Los resultados reportados por el análisis por Difracción de Rayos X demuestran que de hecho la especie experimentada no es caolinita ni pertenece a la familia de los caolines, sino que es un miembro del grupo de la montmorillonita. Dicha arcilla está estrechamente emparentada química y cristalográficamente con los caolines por lo que los resultados obtenidos son confiables.

La descomposición térmica previa del caolín no representó ninguna ayuda a la extracción, siendo una explicación de este hecho la posible liberación⁽¹⁾, por destrucción de la red cristalina, de especies solubles en el HCl saturándolo e impidiendo por ésto una mayor extracción de Fe.

El abatimiento y estabilización de las curvas de extracción aún en muy bajos porcentajes de extracción puede haber sido motivado por sobresaturación⁽²⁾ del ácido, dicho ácido para alcanzar el equilibrio tiende a rechazar el hierro ya disuelto por lo que la extracción decrece. En los casos de estabilización por extracción, su explicación más plausible es la de la saturación⁽³⁾ del ácido, el cual al alcanzar el equilibrio no disuelve más hierro independientemente del tiempo que permanezca en contacto con la especie. El argumento -

anterior podría explicar, también, por qué los tiempos de contacto largos no representan ninguna diferencia en la eficiencia de extracción.

La prueba con mejores resultados se llevó a efecto con las siguientes condiciones: Caolín Natural, Acido 8.45M, 60 minutos de contacto, Temperatura 51°C; El sólido recuperado se lavó y se secó dejando un producto completamente blanco y con 1.09% de Fe_2O_3 , haciendo notar que industrialmente los ceramistas aceptan las arcillas hasta con un 1.8% de Fe_2O_3 . Se hizo la prueba de poner ácido fresco a los 60 minutos y ya no se pudo eliminar más hierro, una explicación de este fenómeno sería el hecho de que el hierro no eliminable es el que se presenta como sustitucional en la red cristalina de la arcilla por lo que no es susceptible de ser disuelto con este producto.

- (1) STEVENS R. E. Second Report on a Cooperative Investigation of Composition of two Silicate Rocks. U.S. Geological Survey. Bulletin 1113. Washington 1960.
- (2) K. A. ALLEN, J. Phys. Chem. 60, 943 (1966).
- (3) S.E.J. JOHNSON, I.B. SANDELL, Colorimetric Determination of Traces of Metals, second edition, Interscience Publishers, Inc. New York, 1950, pp. 537-538.

C O N C L U S I O N E S

1) Se estudió la eficiencia de extracción de hierro de arcillas bauxíticas del tipo del caolín por el método de extracción con ácido clorhídrico a escala de laboratorio.

2) Las arcillas empleadas en este estudio se caracterizaron mineralógica y químicamente en forma bastante completa.

3) Los resultados experimentales demostraron: que la mejor temperatura de trabajo, de las tres experimentadas, fué 50°C, de las dos concentraciones de ácido utilizadas se observó que 8.5M permite mejores extracciones, las extracciones fueron posibles en tiempos de contacto cortos y el aumento de dichos tiempos no mejora la extracción, la descomposición térmica previa de la arcilla no mejora la capacidad de disolución del hierro de dicha arcilla en el ácido clorhídrico.

4) Se estudió la relación entre las principales variables involucradas en procesos de este tipo, dejando sentada una base para futuros estudios enfocados a nivel económico e Industrial.

5) De la naturaleza de los reactivos y manipulaciones efectuadas se puede esperar que este proceso llevado a nivel Industrial pueda paliar, en el futuro, el déficit de arcillas blancas que existe en México o servir como fuente de alúmina y sílice para la industria.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Morrison G. H. y Freiser H.
Solvent Extraction In Analytical Chemistry
J. Wiley and Sons, Inc. New York (1966)
- (2) Bennett H. y W. G. Hawley
Methods of Silicate Analysis
Academic Press, London (1965)
- (3) Groves A. W.
Silicate Analysis
Allen and Unwin, London (1951)
- (4) Hillebrand W. F., G. E. F. Lundell, H. A. Bright y J. I. Hoffman
Applied Inorganic Analysis
J. Wiley, New York (1953)
- (5) Ingamells C. O.
A New Method for Ferrous Iron and Excess Oxygen in Rocks;
Minerals and Oxides
Talanta, Vol. 4 (1960) pp. 268 - 273
- (6) Peck L.
Systematic Analysis of Silicates
U.S. Geological Survey, Bulletin 1170
Washington (1964)
- (7) Smales A. A. y L. R. Wager
Methods in Geochemistry
Interscience Pub. New York (1960)
- (8) Stevens R. E.
Second Report on a Cooperative Investigation of Composition of
two Silicate Rocks, U.S. Geological Survey, Bulletin 1113
Washington (1960)
- (9) Mason B.
Principles of Geochemistry
Wiley Int. Ed. Third Edition (1966)

- (10) Dana E. Y Ford W. E.
Tratado de Mineralogía
CECSA, México (1969)

- (11) Grimm R. E.
Clay Mineralogy
Mc Graw-Hill 2nd. Edition (1968)

- (12) Kirk R. E. y Othmer D. F.
Enciclopedia de teconología Química
UTEHA. 1a. Ed. en Español, Tomo II y Tomo XIV (1961).