

## **Lixiviación ácida inversa en la eliminación de hierro de la arcilla caolinítica de Cayo Guam, Moa, Cuba**

Sergio R. Cabo de Villa-Figueiral  
Amaury Palacios-Rodríguez  
Miguel Garrido-Rodríguez

### **Resumen**

El estudio tuvo el propósito de beneficiar las arcillas caoliníticas del yacimiento de Cayo Guam (Moa) mediante lixiviación ácida inversa, usando ácido clorhídrico como agente lixivante, a fin de limpiar las arcillas eliminando su contenido de hierro. Se aplicaron técnicas de espectrometría infrarroja y de fluorescencia y difracción de rayos X durante la caracterización de la materia prima inicial y luego del proceso de lixiviación ácida inversa. Se consiguió con este método extraer más del 98 % de las impurezas de hierro, obteniendo así una arcilla de mayor pureza con contenidos de sílice de 60,48 % y de óxido de aluminio de 49,50 %. Se constata que la lixiviación ácida inversa no afecta la estructura de la arcilla y que constituye un valioso método de beneficio para las caolinitas pigmentadas por hierro.

**Palabras clave:** arcilla caolinítica; ácido clorhídrico; lixiviación ácida inversa; yacimiento Cayo Guam.

## Reverse acid leaching for removal of iron in kaolinitic clay in Cay Guam, Moa Cuba

### Abstract

The objective of the study was to clean the kaolinitic clays in Cay Guam ore body through reverse acid leaching using chloride acid as a leach agent in order to clean the clay by eliminating the iron content. Techniques such as infrared and fluorescence spectrometry and X ray diffraction were applied during the characterization of the original raw material and after the reverse acid leaching process took place. The implementation of this method allowed extracting more than 98% of iron impurities, which resulted in obtaining a purer clay with silicon content of 60.48% and aluminum oxide of 49,50%. It was proved that the structure of the clay is not affected by reverse acid leaching and thus constitutes a method of beneficiation for kaolinites pigmented with iron.

**Keywords:** kaolinitic clay; chloride acid; reverse acid leaching; Cayo Guam ore body.

## 1. INTRODUCCIÓN

La caolinita es una arcilla blanca muy pura que se utiliza en la obtención de porcelana, cosméticos, medicamentos, pinturas, cerámica, entre otros. Desde el punto de vista mineralógico es un silicato de aluminio hidratado formado por la descomposición de feldespato y otros silicatos de aluminio.

La obtención de caolinita a partir de minerales arcillosos reviste una gran importancia en la industria cubana, de ahí que la aplicación de la lixiviación ácida inversa en la arcilla del yacimiento de Cayo Guam, tuvo como objetivo caracterizar las principales transformaciones físico-químicas al usarse el ácido clorhídrico como agente lixivante. Los óxidos e hidróxidos de hierro constituyen impurezas en las arcillas caoliníticas, como fases separadas del mineral o adsorbidos en la superficie del mineral arcilloso (Fonseca, Góngora & Martínez 2004), que limitan su uso para la obtención de productos cerámicos, cosméticos, pinturas y vidrio.

La presencia del hierro coloidal, usualmente como óxido hidratado, afecta notoriamente el color de la arcilla caolinítica cuando éste es calcinado y su remoción es muy difícil al ser fuertemente adsorbido sobre la superficie del mineral (Mayo 2002). Una de las vías para eliminar el hierro de la arcilla caolinítica es precisamente la lixiviación inversa, que consiste en pasar a la solución las impurezas de la fase mineral, dejando la parte útil en el producto sólido donde se incrementa el contenido de fases (óxido de aluminio y sílice) que determinan su calidad (Hernández *et al.* 2011).

Estudios geológicos en el municipio de Moa, provincia de Holguín, han demostrado la existencia de cortezas aluminosas que pueden emplearse como arcillas en la industria cerámica. Investigaciones geológicas (Orozco 1995; Pons & Leyva 1996) determinaron que son manifestaciones de arcillas caoliníticas, con cuerpos de gabros de diversas dimensiones, intemperizados, de color variable desde blanco hasta rosado y rojo intenso, indicativo de un incremento progresivo en el contenido de hierro.

Otras investigaciones (Pons & Leyva 1996) también plantean que las arcillas de los principales yacimientos de Moa poseen características químicas, físicas y mineralógicas que permiten su uso como material refractario en las industrias de la región y como materia prima para la obtención de objetos cerámicos.

La lixiviación del hierro de la arcilla roja de caolín es deseable por las siguientes razones:

- a) puede utilizarse en la producción de materiales refractarios;
- b) es posible recuperar elementos como níquel, cobalto, cromo y hierro;

- c) puede ser aprovechada para producir alúmina por procesos como el Bayer, o para producir anhídros cloro-aluminio (Veglio & Toro 1994).

Las impurezas influyen en la utilidad industrial de la arcilla ya que determinan en gran medida la calidad de los minerales caoliníticos, pues afectan negativamente sus propiedades térmicas y ópticas. Por ejemplo, cantidades tan bajas como 0,4 % de hierro (férrico) pueden ser suficientes para dar color a los depósitos de arcillas y reducir su refractariedad y blancura (Eun-You & Kyung-Suk 1999; Ambikadevi & Lalithambika 2000).

En muchos depósitos de arcillas caoliníferas la pigmentación, roja o amarilla, se debe principalmente a la asociación de óxidos, hidróxidos y óxidos hidratados de hierro férrico, tal como hematina (rojo) y magnetita (rojizo café). Estos óxidos e hidróxidos se encuentran como capas, en granos individuales, o como partículas finas muy discretas por todo el mineral (Ambikadevi & Lalithambika 2000).

La calidad del caolín esta medida, generalmente, en términos del contenido de hierro y regularmente el caolín está acompañado de algunos minerales de hierro como son hematita, magnetita, goethita, maghemita y pirita entre otros. (González & Ruiz 2006; González, Pino & Ruiz 2003). Estos óxidos e hidróxidos disminuyen el índice de blancura del caolín, dando como resultado arcillas de coloración café-amarillo (beige), en dependencia del contenido de hierro (Cameselle 2007).

González y Ruiz (2006) estudiaron las ventajas de la cloración en la extracción de hierro y titanio de los minerales de arcilla y caolín utilizados en las industrias de papel y cerámica en Argentina y demostraron que, a altas temperaturas, el cloro no solo elimina el hierro y el titanio cuantitativamente por la formación de las especies  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{TiCl}_4$ , sino que también produce cambios de fase en los minerales clorados (González, Slafer & Miralles 2003).

El uso de la cloración en los procedimientos de la metalurgia extractiva ha aumentado notablemente en las últimas décadas y se puede prever un futuro aumento en el uso del cloro en los procesos pirometalúrgicos. Este aumento se debe a numerosos factores que incluyen la alta reactividad, el bajo coste, la variedad y disponibilidad de agentes clorantes, el desarrollo de materiales resistentes a la corrosión y la facilidad con la que se pueden tratar y recuperar los efluentes (Jena y Brocchi 1997).

El presente estudio estuvo encaminado a beneficiar las arcillas caoliníticas del yacimiento de Cayo Guam (Moa) usando para ello lixiviación acida

inversa, con ácido clorhídrico como agente lixiviante, a fin de eliminar las impurezas de hierro de las arcillas y obtener caolinitas más puras.

## **2. MATERIALES Y MÉTODOS**

### **2.1. Reactivos y materiales**

- Ácido clorhídrico concentrado (HCl) a 38 % de pureza
- Arcilla roja del yacimiento Cayo Guam ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )
- Agua ( $\text{H}_2\text{O}$ )
- Reactor (beaker de 1 L)
- Agitador mecánico de paletas
- Balanza
- Papel de filtro
- Termómetro de referencia
- Bomba al vacío
- Probeta
- Estufa.

### **2.2. Métodos**

#### **2.2.1. Planificación experimental**

La investigación se llevó a cabo a escala de laboratorio en un reactor de 1 L y se trabajó con un coeficiente de utilización ( $\alpha$ ) del 50 %.

Para el diseño de la matriz de experimentación se utilizó el método factorial completo, seleccionándose las variables de entrada y los niveles de experimentación como se indican en las Tablas 1 y 2.

Se seleccionaron como variables independientes que influyen en la extracción del hierro las siguientes:

- Granulometría del sólido (0,074 mm), la cual se definió a partir del tamizado por vía húmeda.
- Velocidad de agitación constante a 250 rpm, definida a partir de las características del reactor.
- Temperatura del proceso (70 °C–90 °C).
- Concentración inicial de ácido Clorhídrico (112–160 g/L).
- Porcentaje de sólido (30 % y 40 %)

Tabla 1. Factores y niveles de experimentación

<b>Factores Niveles</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Concentración de HCL (g/L)</b>	<b>Granulometría (mm)</b>
Mínimo	70	112	0,074
Máximo	90	160	0,074

Tabla 2. Matriz real de experimentación

<b>Factores Pruebas</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Concentración de HCL(g/L)</b>	<b>Granulometría (mm)</b>
1	90	160	0,074
2	70	160	0,074
3	90	112	0,074
4	70	112	0,074
5	90	160	0,074
6	70	160	0,074
7	90	112	0,074
8	70	112	0,074

### 2.2.2. Técnicas analíticas utilizadas

Durante la caracterización de la materia prima inicial y luego del proceso de lixiviación ácida inversa se emplearon las siguientes técnicas analíticas.

Fluorescencia de Rayos X (FRX): se utilizó un espectrómetro Bruker AXS S4 operado a una potencia de 1 kW con un cátodo de Rh. Los cristales analizadores utilizados fueron OVO55FC para el Na, el F y el Cl con un colimador con un ángulo de divergencia de 0,46°; PET para Al, Si, P y Mn con un colimador con un ángulo de divergencia de 0,23° y LiF220 para el resto de los elementos analizados.

Difracción de Rayos X: Las mediciones se realizaron en un difractómetro de rayos X Phillips PW 1804 con software de identificación *Identify* mediante los cuales se obtuvieron los difractogramas. Para los análisis de difracción se emplean la cartoteca 4-865 ASTM y el manual de Mineralogía de Dana.

Espectroscopía Infrarroja: Los análisis por Espectrometría de Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) se realizaron con un espectrómetro Perkin Elmer FTIR y se procesaron los resultados con el software ACDLABS. El equipo opera con un láser de He-Ne, en el rango de los 400 a los 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Las muestras fueron preparadas según el método de pastillas de KBr al 1 % de concentración. Para prevenir la interferencia del agua absorbida, tanto el KBr como los materiales caracterizados fueron secados a 200 °C durante una hora en la estufa. Las mezclas de arcilla con KBr en polvo se

comprimen en una prensa de troquel para formar una pastilla translúcida a través de la cual pasa el rayo de luz del espectrómetro.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Análisis granulométrico

El análisis granulométrico de la muestra de arcilla dio como resultado lo siguiente (Tabla 3).

Tabla 3. Distribución granulométrica de la arcilla roja de Cayo Guam

Clases, (mm)	Salida			
	(g)	(%)	Suma por más, (%)	Suma por menos, (%)
-0,59+0,35	1 000	50	50	100
-0,35+0,25	250	13	63	50
-0,25+0,088	560	28	91	38
-0,088+0,074	100	5	96	10
-0,074+0	90	5	100	5

Según se observa el 50 % de la arcilla se retiene sobre el tamiz 0,35 mm y de manera general el 91 % de la arcilla se concentra en la clase -0,59+0,088 mm, lo cual se corrobora con la Figura 1 donde se manifiesta a partir de la curva de distribución de la salida sumaria el predominio de granos finos y se comprueba que el  $d_{80}$  corresponde a 0,35 mm.

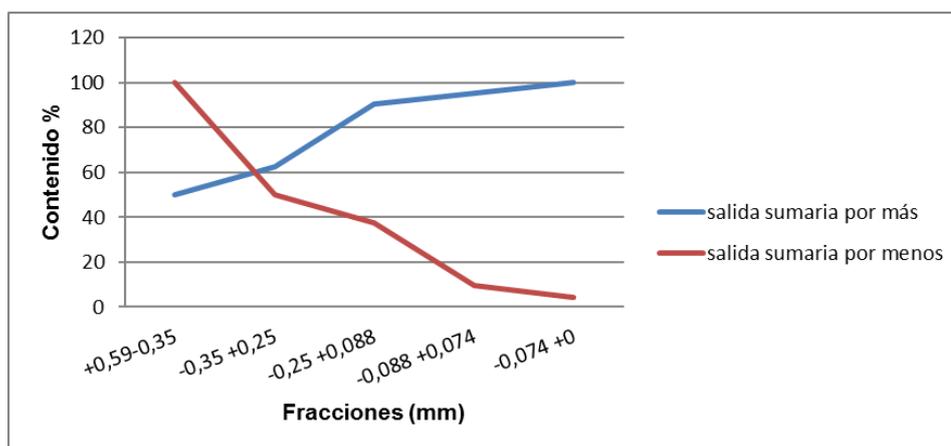


Figura 1. Curva de distribución de la salida sumaria.

En la Figura 2 se muestra el comportamiento de los elementos predominantes en las arcillas en función de la distribución granulométrica. En ella se observa que no existe una variación significativa en el contenido por fracciones de los óxidos de hierro(III), aluminio y silicio ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) los que se encuentran distribuidos de forma homogénea en toda la masa del mineral.

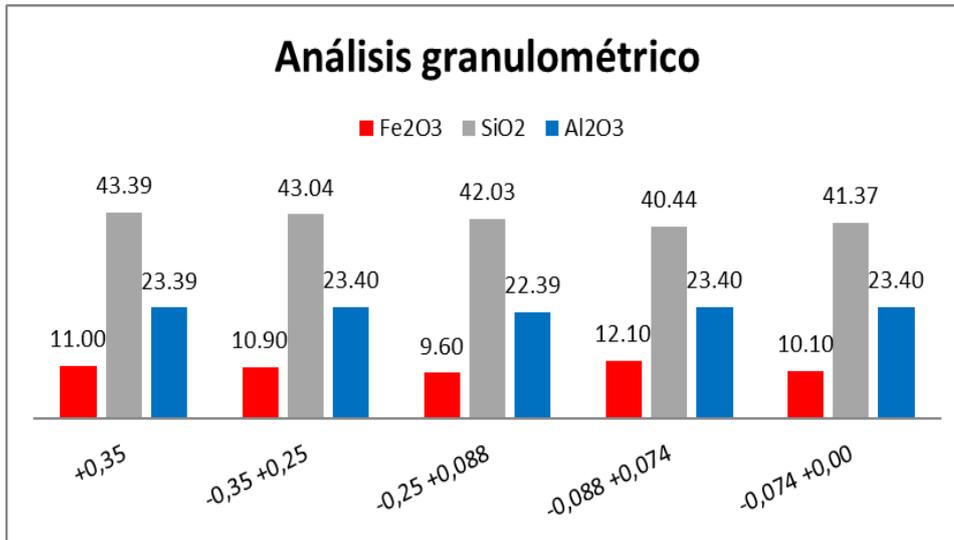


Figura 2. Característica granulométrica de la arcilla roja de Cayo Guam.

El contenido de óxido de hierro(III) representa un porcentaje elevado para la clasificación de la arcilla como una arcilla caolinítica, considerando que para ello no debe rebasar el 0,4 %.

**3.2. Caracterización mineralógica de la arcilla sin tratar**

En el análisis realizado por DRX a la muestra de arcilla roja del yacimiento Cayo Guam en su estado natural mostrado en la Figura 3, se identifican los picos de las principales fases; caolinita (K), hematita (H) y cuarzo (C).

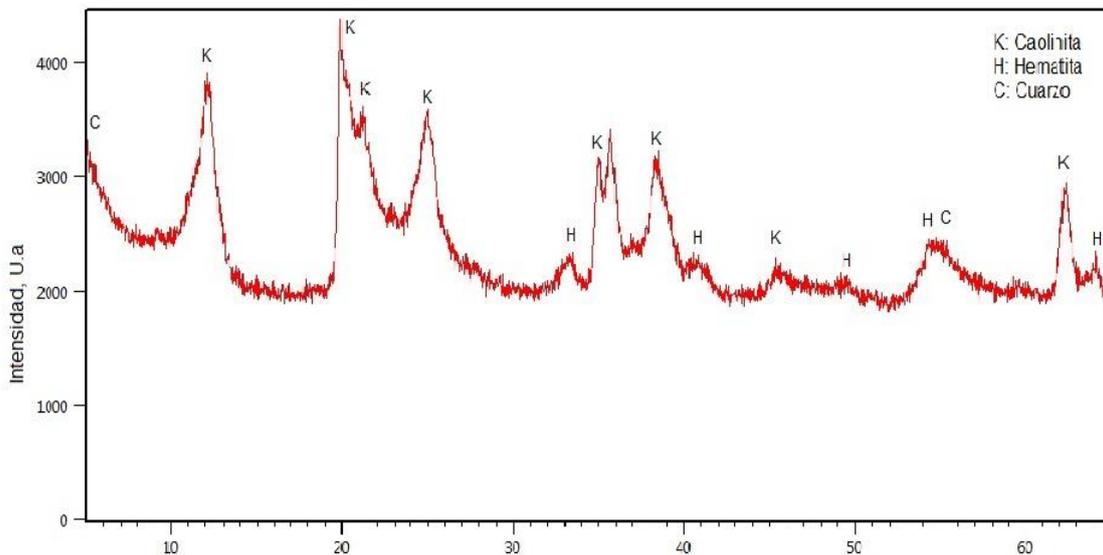


Figura 3. Difractograma de la muestra sin tratamiento.

La cuantificación de las fases realizadas mediante el software X’Pert HighScore Plus versión 3.0.4 del 2011, mostró que en mayor cuantía aparece la caolinita con un 74 %, luego la hematita con 10 % y con 16 % el cuarzo.

La Figura 4 muestra los difractogramas de arcilla natural (color negro) y la arcilla lixiviada (color verde) a la temperatura de 90 °C, a una concentración de ácido clorhídrico de 160 g/L y granulometría de 0,074 mm.

La arcilla tratada con ácido clorhídrico sufre cambios en comparación con la arcilla natural, es perceptible por la técnica analítica. Las principales fases como la caolinita y hematita, comienzan a sufrir transformaciones que se manifiestan en la intensidad de los picos difractométricos, las intensidades de las señales correspondientes a la hematita disminuyen y en algunos casos desaparecen. Las señales correspondientes a la caolinita ganan en intensidad y los picos son más pronunciados, observándose que la fase que más prevalece es esta, lo que se traduce en un mejor ordenamiento en su estructura.

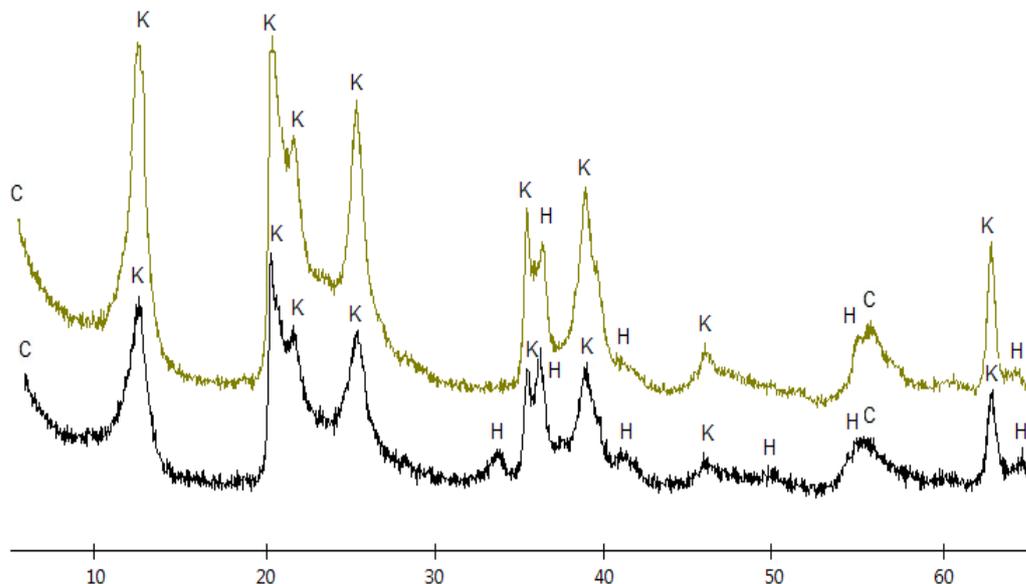


Figura 4. Transformaciones de la arcilla durante y la lixiviada analizadas por DRX.

Se puede apreciar que los picos que corresponden a las fases del cuarzo se mantienen. Esto puede traer consigo una mejora de las propiedades físico-químicas de la arcilla, dado por la disminución de las fases de hematita.

### 3.3. Análisis por espectroscopía IR

Los resultados del análisis por espectrofotometría infrarroja de la muestra de arcilla del yacimiento Cayo Guam muestran que la misma se caracteriza por una intensa absorción en la zona de 4 000  $\text{cm}^{-1}$  a 2 500  $\text{cm}^{-1}$  típico de la montmorillonita o illita. La señal a 3 700  $\text{cm}^{-1}$  está asociada a la presencia de caolinita en la mezcla, y a 3 620  $\text{cm}^{-1}$  corrobora la existencia de material illítico aunque es de señalar que el pico a 1 030  $\text{cm}^{-1}$  indica una mayor

concentración de montmorillonita en la mezcla, con una absorción débil a  $3\ 500\ \text{cm}^{-1}$  asociada a la presencia de hidróxidos de hierro y aluminio pero no se corrobora esto por la ausencia de picos fuertes a  $1\ 527\ \text{cm}^{-1}$  y  $1\ 408\ \text{cm}^{-1}$ . El pico a  $3\ 420\ \text{cm}^{-1}$  indica la presencia de illita o montmorillonita sin poder distinguir cual es, pues se solapan las señales en ese rango, aparece, como se muestran en la Figura 5, un pico a  $915\ \text{cm}^{-1}$  por la presencia de caolinita en la muestra. La existencia de carbonato se corrobora por una absorción intensa en la zona de  $1\ 420\ \text{cm}^{-1}$  a  $876\ \text{cm}^{-1}$  y picos representativos a  $700\ \text{cm}^{-1}$  y  $749\ \text{cm}^{-1}$  típico de la magnesita.

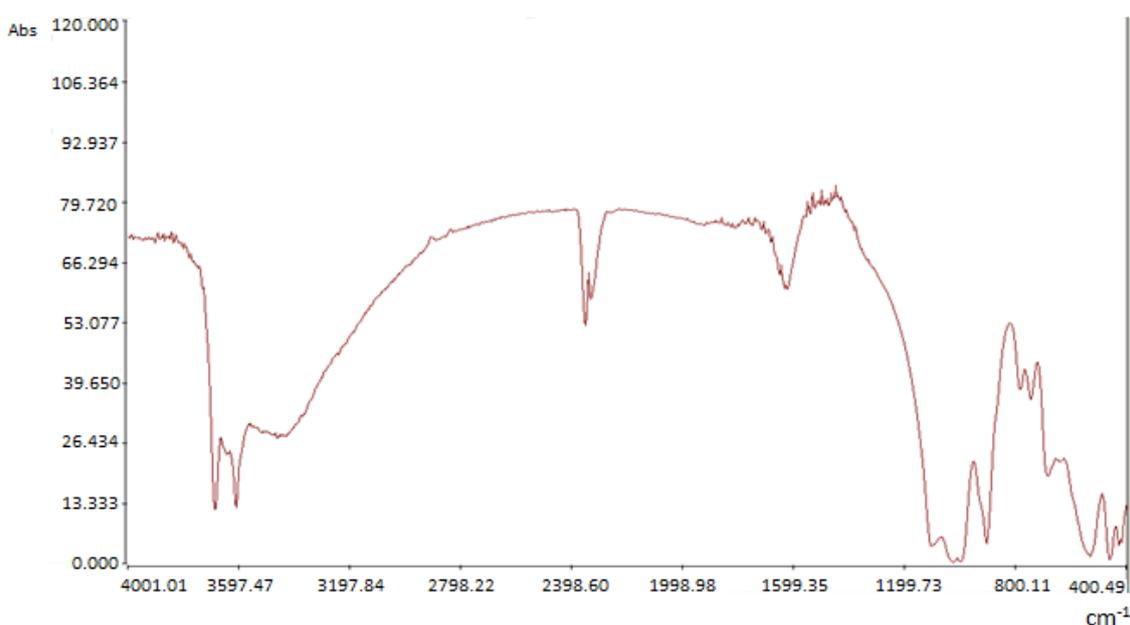


Figura 5. Espectro IR de la arcilla sin tratar del yacimiento de Cayo Guam.

El análisis comparativo de los resultados por el espectro FTIR de las fases sólidas antes y después de la lixiviación ácida inversa y como patrón inicial el caolín, representada en la Figura 6, permite corroborar que el método aplicado en la investigación es efectivo y permite establecer que:

- No modifica la estructura cristalina de la arcilla, resultado que corrobora el análisis químico de las fases sólidas en las que se mantiene constante la relación óxido de aluminio/sílice.
- Actúa como un método de beneficio de la arcilla al disminuir el contenido de las impurezas, lo que se demuestra al compararse los resultados de los espectros IR de la arcilla del yacimiento de Cayo Guam y la arcilla obtenida por la lixiviación ácida inversa, libre de impurezas de hierro, con el espectro de la arcilla caolinítica reportada en la literatura.

- Al disminuir la intensidad de los picos de hematita en la arcilla y al desaparecer algunas fases, hay un mayor acercamiento a las fases de caolinita más pura como se puede observar en los difractogramas (Figura 4).

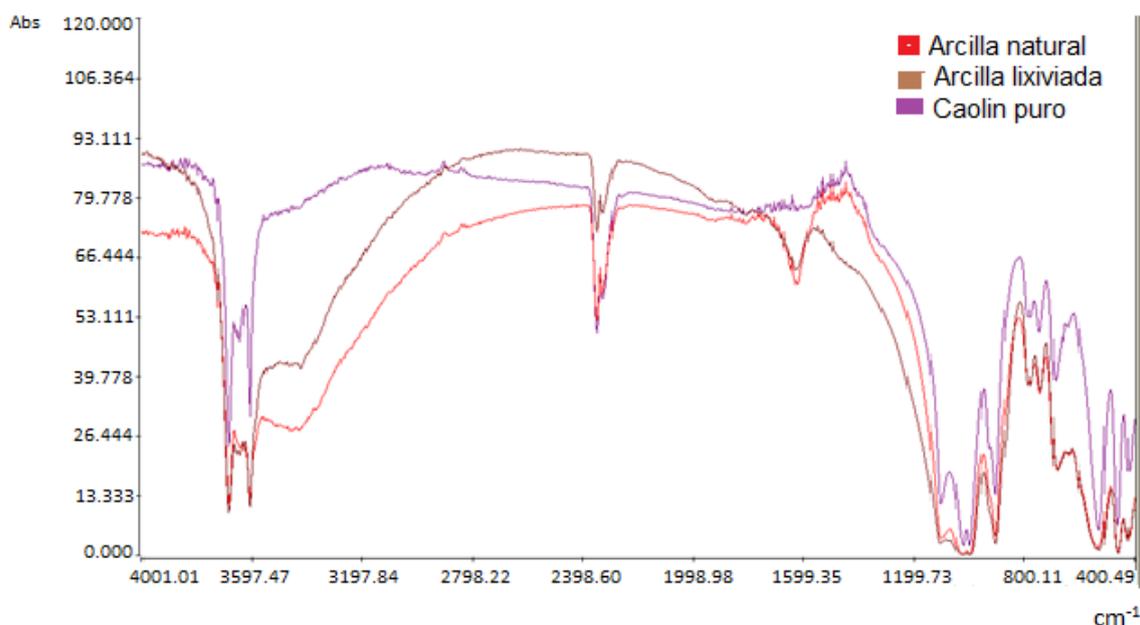


Figura 6. Espectros FTIR de las arcillas antes y después de tratamiento.

### 3.4. Caracterización química y mineralógica del sólido obtenido

En la Tabla 4 se muestra la composición química de la arcilla antes del proceso de lixiviación, en ella se observan los porcentajes iniciales de cada elemento, el hierro como impureza principal con un 10,20 % y es la causa del color rojizo de este yacimiento caolínico del yacimiento de Cayo Guam.

Tabla 4. Composición química inicial de la arcilla roja de Cayo Guam (%)

NiO	CoO	FeO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	MnO	ZnO
0,08	0,058	10,20	0,18	23,39	41,91	0,04	0,05	0,003

Luego del proceso de lixiviación se logra concentrar a los óxidos de aluminio y silicio hasta valores de 49,5 % y 60,48 %; el resto de los componentes disminuyen de forma considerable su contenido. En el caso del hierro, que constituye la principal impureza se logra disminuir hasta valores menores al 2 %. Lo anterior corrobora la factibilidad de aplicar la lixiviación inversa a este mineral.

En la Figura 7 se muestra la arcilla antes y después de la lixiviación y como resultado la eliminación del hierro como impureza se observa el cambio de coloración de la arcilla desde rojo hasta blanco, lo que está en correspondencia con el análisis anterior.

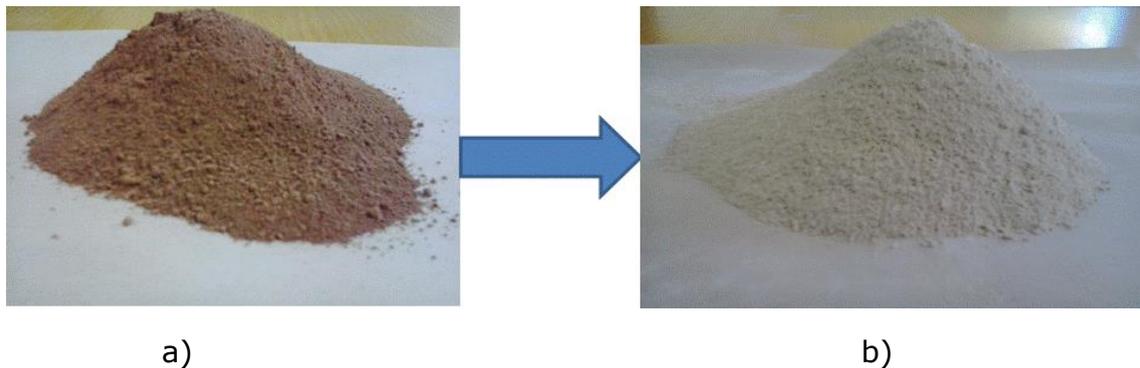


Figura 7. a) Arcilla natural y b) Arcilla lixiviada con ácido clorhídrico.

#### 4. CONCLUSIONES

- Durante la investigación se demostró los parámetros de estudio tienen influencia positiva para la extracción de hierro, siendo el de mayor influencia la temperatura, seguido de la concentración de ácido clorhídrico, el porcentaje de sólido y por último la granulometría.
- El análisis termodinámico demostró que es posible aplicar la lixiviación ácida inversa para eliminar las impurezas de la arcilla del yacimiento Cayo Guam.
- La lixiviación ácida inversa de la arcilla caolinítica del yacimiento Cayo Guam constituye un método adecuado que permite eliminar el contenido del óxido de hierro en más de 98 %, principal impureza del mineral.
- En las condiciones prefijadas, es posible una alta extracción de hierro desde las arcillas rojas de Cayo Guam, por medio de la lixiviación ácida inversa. Para temperatura de 90 °C, concentración inicial de ácido clorhídrico de 160 g/L, contenido de sólido de 30 % y una granulometría menor de 0,074 mm, se obtiene una extracción de hierro mayor del 98 %.

#### 5. REFERENCIAS

- AMBIKADEVI, V. R. & LALITHAMBIKA M. 2000: Effect of organic acids on ferric iron removal from iron-stained kaolinite. *Applied Clay Science* 16(3): 133-145.
- CAMESELLE, C. 2007: Electrokinetic Bleaching of Kaolin Clay. 6<sup>th</sup> Symposium on electrokinetic remediation. Vigo, España, 12-15 de junio, p. 133-134.
- EUN-YOU, L. & KYUNG-SUK, C. 1999: Microbial removal of Fe (III) impurities from clay using dissimilatory iron reducers. *Bioscience and bioengineering* 87(3): 397-399.
- FONSECA, D. E.; GÓNGORA, E. & MARTÍNEZ, O. 2004: Evaluación de mezclas de

- arcillas de la región de Centeno, Moa, Cuba. *Ingenierías* 12(22): 45-54.
- GONZÁLEZ, F. G.; SLAFER, G. A. & MIRALLES, D. J. 2003: Floret development and spike growth as affected by photoperiod during stem elongation in wheat. *Field Crops Research* 81(1): 29-38.
- GONZÁLEZ, J. & RUIZ, M. D. 2006: Bleaching of kaolins and clays by chlorination of iron and titanium. *Applied Clay Science* 33(3): 219-229.
- GONZÁLEZ, J. A.; PINO, E. & RUIZ, Y. M. 2003: Blanqueado de arcilla mediante la eliminación de hierro en la etapa de quemado. Jornada Sam/Conamet/Simposio Materia. Argentina Sam Luz.
- HERNÁNDEZ, R. A.; LEGORRETA, F.; HERNÁNDEZ, L. E.; MATA, P. F.; OLIVERA, P. N. & MARTÍNEZ, A. 2011: Decoloración de arcillas caoliníferas por lixiviación para la obtención de caolín con alto índice de blancura. En: XX Congreso Internacional en Metalurgia Extractiva (Memorias). Hemosillo, Sonora, México, 18-20 de mayo.
- JENA, P. K. & BROCCHI, E. A. 1997: Metal extraction through chlorine metallurgy. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 16(4): 211-237.
- MAYO, O. & 2002: Geología de los yacimientos de arcillas para la cerámica. Quinta Conferencia Científico Técnica de la Construcción, Jornada Iberoamericana. La Habana. Editorial SOFTCAL, IR 824-831.
- OROZCO, G. 1995. Caracterización de las arcillas de Cayo Guam. Informe técnico. Centro de Información. Instituto Superior Minero Metalúrgico, Moa.
- PONS, J. A. & LEYVA, C. 1996: Empleo de las arcillas ferrocaoliníticas-gibbsíticas de la región de Moa en los talleres de fundición. *Minería y Geología* XIII(3): 93.
- VEGLIO, F. & TORO, L. 1994: Process development of kaolin pressure bleaching using carbohydrates in acid media. *Mineral processing* 41(3-4): 239-255.

**Sergio R. Cabo de Villa-Figueiral**, [scvilla@ismm.edu.cu](mailto:scvilla@ismm.edu.cu)  
Ingeniero metalúrgico. Prof. Instructor; Dpto. Metalurgia Química.  
Instituto Superior Minero Metalúrgico, Moa, Cuba

**Amaury Palacios-Rodríguez**, [apalacio@ismm.edu.cu](mailto:apalacio@ismm.edu.cu)  
Doctor en Ciencias Técnicas Prof. Auxiliar, Dpto. Metalurgia Química.  
Instituto Superior Minero Metalúrgico, Moa, Cuba

**Miguel Garrido-Rodríguez**, [mgarrido@quimica.cujae.edu.cu](mailto:mgarrido@quimica.cujae.edu.cu)  
Doctor en Ciencias Técnicas Prof. Auxiliar. Dpto. Química.  
Instituto Superior José Antonio Echeverría, La Habana, Cuba