

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA - IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE
PROCESOS E HIDRÁULICA**

ÁREA DE INGENIERÍA QUÍMICA

**ESTUDIO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE
AMONOALUNITA A PARTIR DE CAOLÍN PARA SU
TRANSFORMACIÓN A ALÚMINA**

TESIS QUE PRESENTA:

JOSE FRANCISCO BUENROSTRO ZAGAL

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA QUÍMICA

Julio del 2003

Agradecimientos:

Porque al verdadero Maestro no solo se le aprende, se cae en la osadía de un día tratar (tan solo tratar) de imitarle. Profundamente, gracias Maestro Uriel.

Gracias a Papá y a Mamá, a quienes debo todo, y de quienes he heredado la responsabilidad de no defraudarles en su ejemplo.

Gracias a Bety, Ana y Pablo por su paciencia; a su apoyo y cariño trataré de corresponder siempre.

RESUMEN

En la actualidad, virtualmente todo el Aluminio en el mundo es producido a partir de la Bauxita, mediante la combinación de los procesos de Bayer y de Hall-Heroult. La Bauxita es un mineral de elevado contenido de Aluminio, que a la fecha todavía es de bajo precio y del cual se tienen yacimientos en diversas regiones de la tierra. Sin embargo, los costos de transportación e importación y el inevitable agotamiento de las reservas mundiales, ha orillado desde hace varias décadas a la búsqueda de materias primas alternativas. Nuestro país, no obstante que no cuenta con yacimientos de Bauxita, posee importantes yacimientos de minerales de baja ley en Aluminio, del tipo de Aluminosilicatos y especialmente del grupo del Caolín. En este sentido, el presente estudio trata de establecer las bases para la caracterización de un proceso de obtención de Alúmina a partir de Caolín, partiendo del pretratamiento térmico del mineral, seguido por la lixiviación ácida del Aluminio, posterior formación del análogo amoniacal de la Alunita (Amonoalunita) en reactor a presión, para finalmente obtener Alúmina por descomposición térmica.

La parte experimental inició con la caracterización fisicoquímica del Caolín, y continuó con el estudio sobre el pretratamiento térmico del mineral en términos de la pérdida de peso y la cristalinidad de la red del Aluminosilicato. Tomando como referencia una impureza de sílice se definió un parámetro empírico de cristalinidad el cual guarda relación con la pérdida de peso hasta en un 75%; este porcentaje coincide con el de los oxhidrilos más expuestos presentes en la celda unitaria del Caolín y su pérdida es responsable de la destrucción de la red cristalina en la dirección del eje cristalográfico **c**.

Posteriormente, se realizaron ensayos para tratar de caracterizar la relación que guarda el pretratamiento térmico con la lixiviación del Aluminio mediante ácido sulfúrico; y se observó que hasta el momento en que se da el colapso de la red cristalina, la lixiviación de Aluminio está relacionada a la pérdida de cristalinidad y a la de peso. Se identificó una transformación que precede a la de deshidroxilación restante (25%), en la cual se presentan las condiciones más favorables para la extracción del Aluminio. Cuando inicia la pérdida de peso restante, al parecer también inicia una transformación responsable de disminuir las tasas de extracción.

A partir de soluciones amoniacales de sulfato de Aluminio se sintetizó la Amonoalunita en un reactor a presión. Se identificó que la reacción no muestra dependencia con la tasa de agitación y es extremadamente rápida, con tiempos de residencia del orden de 15 min.

Asimismo, se identificó que el producto obtenido es susceptible de descomposición hidrotérmica ácida, la cual se favorece a medida que se incrementa la temperatura y/o la presión del sistema.

Se aplicaron técnicas analíticas para la caracterización del producto en las cuales se identificó la similitud con algunos minerales de la familia de la Alunita; y finalmente se realizaron ensayos de termogravimetría sobre la descomposición térmica de Amonoalunita a Alúmina, observándose en estos últimos que el mineral obtenido contiene dos moléculas de agua de hidratación y que sólo es posible distinguir la transformación a Alumbre; puesto que la transformación hasta Alúmina se da en una sola etapa.

INDICE

| | |
|---|----|
| INTRODUCCION | 1 |
| ANTECEDENTES | 6 |
| LOS MINERALES DEL GRUPO DEL CAOLIN | 6 |
| OBTENCIÓN DE ALÚMINA A PARTIR DE ALUMINOSILICATOS..... | 8 |
| EL PROCESO CON ÁCIDO SULFÚRICO VÍA AMONOALUNITA..... | 11 |
| 1 Tratamiento Térmico del Caolín..... | 11 |
| 2 Lixiviación ácida del Metacaolín..... | 13 |
| 3 Síntesis de Amonoalunita a partir de Soluciones de Lixiviación..... | 21 |
| OBJETIVOS..... | 23 |
| MATERIALES Y MÉTODOS..... | 24 |
| RESULTADOS | 26 |
| CARACTERIZACION DEL CAOLIN..... | 26 |
| TRATAMIENTO TERMICO | 32 |
| Tratamiento Térmico y Parámetro de Cristalinidad | 39 |
| LIXIVIACION | 44 |
| Parámetro de Cristalinidad y Lixiviación | 44 |
| Pérdida de peso – Lixiviación | 47 |
| Comportamiento Cinético de la Lixiviación | 51 |
| SINTESIS DE AMONOALUNITA | 60 |
| CARACTERIZACION DE AMONOALUNITA..... | 65 |
| DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE AMONOALUNITA | 68 |
| CONCLUSIONES..... | 73 |
| BIBLIOGRAFIA..... | 76 |
| APÉNDICES | 78 |
| APÉNDICE 1. LOS MINERALES DEL GRUPO DE LA ALUNITA | 78 |
| ANEXOS | 79 |

Índice de Tablas y Figuras

| | |
|---|----|
| Tabla 1. Importaciones de Alúmina, Aluminio y Bauxita (1994-2001)..... | 2 |
| Figura 1. Importaciones de Aluminio, Alúmina y Bauxita en México de 1994 a 2001 (Mill. USD)..... | 3 |
| Figura 2. Importaciones de Aluminio, Alúmina y Bauxita en México de 1994 a 2001 (Mil. Ton.)..... | 3 |
| Figura 3. Precio promedio por denominación de Aluminio, Alúmina y Bauxita en México de 1994 a 2001 (Dólares/Tonelada)..... | 4 |
| Figura 4. Estructura del Caolín..... | 7 |
| Figura 5. Diagrama completo del proceso vía Amonoalunita | 10 |
| Figura 6. Diagrama sobre la lixiviación de Aluminio en una red de Aluminosilicatos. | 14 |
| Tabla 2. Composición en Al_2O_3 y Fe_2O_3 de muestras de Caolines Nacionales. | 26 |
| Tabla 3. Análisis granulométrico del Caolín Kevit viejo..... | 26 |
| Figura 7. Espectro de Infrarrojo del Caolín Kevit Viejo. | 27 |
| Figura 8. Difractograma de RX del Caolín Kevit Viejo. | 28 |
| Figura 9. Isotherma de Adsorción-Desorción del Caolín Kevit Viejo. | 28 |
| Figura 10. Termograma del Caolín Kevit Viejo. | 29 |
| Figura 11. Análisis Térmico Diferencial del Caolín Kevit Viejo..... | 30 |
| Figura 12. Diagrama de Dilatometría del Caolín Kevit Viejo. | 31 |
| Figura 13. Pérdida de Peso en función de la Temperatura de Calcinación, para diferentes tamaños de muestra. Tratamiento Térmico 1 h. | 32 |
| Gráfica 14. Primera derivada de la pérdida de Peso en función de la Temperatura de Calcinación, para diferentes tamaños de muestra. Tratamiento Térmico 1 h. | 33 |
| Figura 15. Termodifractogramas de RX Caolín Kevit viejo. Sin calcinar, 400°C 24 h y 450°C 24 h. | 33 |
| Figura 16. Termograma Isotérmico de Caolín. 450°C 475°C, 500°C y 550°C. 10 g de muestra..... | 34 |
| Figura 17. Espectros de Infrarrojo del Caolín Kevin viejo sometido a diferentes tratamientos Isotérmicos . 10 g de muestra. | 35 |
| Figura 18. Termograma Isotérmico de Caolín. 580°C 50g de muestra. | 36 |
| Figura 19. Termodifractogramas de RX del Caolín Kevit viejo. Sin calcinar, y a 475°C por 30, 60 y 90 min. 10 g de muestra. | 37 |
| Figura 20. Termodifractogramas de RX del Caolín Kevit viejo. Sin calcinar, y a 500°C por 30, 60 y 90 min. 10 g de muestra. | 38 |

| | |
|--|----|
| Figura 21. Termodifractograma de RX del Caolín Kevit viejo. | 39 |
| Figura 22. Espectro de difracción en donde se muestran las reflexiones características para estimar el parámetro de cristalinidad. | 40 |
| Figura 23. Parámetro de Cristalinidad y Pérdida de Peso en función de la Temperatura de Calcinación. Tratamiento Térmico 1 h, 10 g de muestra. | 41 |
| Figura 24. Comportamiento Cinético del Parámetro de Cristalinidad y la Pérdida de Peso a 450°C, 10 g de muestra. | 42 |
| Figura 25. Comportamiento Cinético del Parámetro de Cristalinidad y la Pérdida de Peso a 475°C, 10 g de muestra. | 42 |
| Figura 26. Comportamiento Cinético del Parámetro de Cristalinidad y la Pérdida de Peso a 500°C, 10 g de muestra. | 43 |
| Figura 27. Extracción de Aluminio y Parámetro de cristalinidad en función de la temperatura de calcinación. Tratamiento térmico de 1 h, 10 g de muestra. Lixiviación 93.5°C y 45 min. | 44 |
| Figura 28. Parámetro de Cristalinidad y extracción de Hierro y Aluminio en función del tiempo de Calcinación a 450°C ,10 g de muestra. Lixiviación 93.5°C y 45 min. | 45 |
| Figura 29. Parámetro de Cristalinidad y extracción de Hierro y Aluminio en función del tiempo de Calcinación a 475°C, 10 g de muestra. Lixiviación 93.5°C y 45 min. | 46 |
| Figura 30. Parámetro de Cristalinidad y extracción de Hierro y Aluminio en función del tiempo de Calcinación a 500°C 10 g de muestra. Lixiviación 93.5°C y 45 min. | 46 |
| Figura 31. Extracción de Aluminio en función del tiempo de tratamiento térmico a diferentes temperaturas, 10 g de muestra. Lixiviación 93.5°C y 1 h. | 47 |
| Figura 32. Extracción de Aluminio en función de la temperatura. | 48 |
| Tratamiento térmico de 1 h, 10 y 50 g de muestra. Lixiviación 93.5°C y 45 min. | 48 |
| Figura 33. Extracción de Aluminio en función de la temperatura. Tratamiento térmico de 1 h, 10 g de muestra. Lixiviación 93.5°C y 45 min. | 49 |
| Figura 34. Extracción de Aluminio en función de la temperatura. Tratamiento térmico de 1 h, 5, 10 y 50 g de muestra. Lixiviación 93.5°C y 45 min. | 50 |
| Figura 35. Extracción de Aluminio en función de la velocidad de agitación, 30 g Al ₂ O ₃ /l. H ₂ SO ₄ 1.2 Estequiométrico. Tratamiento Térmico 625°C 1 h, 10 g de muestra. | 51 |
| Figura 36. Extracción de Aluminio en función de la concentración inicial de Caolín expresado como Alúmina. Tratamiento Térmico 625°C 1 h, 10 g de muestra. Lixiviación H ₂ SO ₄ 1.2 Estequiométrico 300 rpm, 60°C y 25 min. | 52 |
| Figura 37. Extracción de Aluminio en función del pH de soluciones lixiviantes de H ₂ SO ₄ y H ₂ SO ₄ -NH ₄ OH. Tratamiento Térmico 625°C 1 h, 10 g de muestra. Lixiviación 60°C y 25 min. | 53 |
| Figura 38. Comportamiento cinético de la Extracción de Aluminio en función de la relación Estequiométrica inicial de H ₂ SO ₄ . Tratamiento Térmico 625°C 1 h, 10 g de muestra. Lixiviación 93.5°C. | 54 |

| | |
|--|----|
| Figura 39. Extracción de Aluminio en función de la relación Estequiométrica inicial de H ₂ SO ₄ . Tratamiento Térmico 625°C 1 h, 10 g de muestra. Lixiviación 60°C 25 min. | 54 |
| Figura 40. Extracción de Aluminio en función de la relación inicial molar NH ₃ / Al ₂ O ₃ Tratamiento Térmico 625°C 1 h, 10 g de muestra. Lixiviación 60°C 25 min. | 55 |
| Figura 41. Comportamiento cinético de la Extracción de Aluminio en función de la temperatura de lixiviación. Tratamiento Térmico 625°C 1 h, 10 g de muestra. | 56 |
| Figura 42. Comportamiento cinético de la Extracción de Aluminio a 40 °C ajuste al MNDFM. Tratamiento Térmico 625°C 1 h, 10 g de muestra. | 57 |
| Figura 43. Comportamiento cinético de la Extracción de Aluminio a 60 °C ajuste al MNDFM. Tratamiento Térmico 625°C 1 h, 10 g de muestra. | 57 |
| Figura 44. Comportamiento cinético de la Extracción de Aluminio a 80 °C ajuste al MNDFM. Tratamiento Térmico 625°C 1 h, 10 g de muestra. | 58 |
| Figura 45. Comportamiento cinético de la Extracción de Aluminio a 93.5 °C ajuste al MNDFM. Tratamiento Térmico 625°C 1 h, 10 g de muestra. | 58 |
| Figura 46. Gráfica de Arrhenius para control difusivo MNDFM. Tratamiento Térmico 625°C 1 h, 10 g de muestra. | 59 |
| Figura 47. Síntesis de Amonoalunita en función de la relación molar NH ₃ /Al ₂ O ₃ . Temperatura 200 °C. Tiempo de reacción 1 h 500 rpm. | 60 |
| Figura 48. Síntesis de Amonoalunita en función de la Temperatura. Tiempo de reacción 1 h 500 rpm. | 61 |
| Figura 49. Síntesis de Amonoalunita en función de la presión 1.5 h y 500 rpm. | 62 |
| Figura 50. Presión desarrollada en función de la Temperatura durante la síntesis de Amonoalunita Tiempo de reacción 1 h 500 rpm. | 62 |
| Figura 51. Síntesis de Amonoalunita en función de la velocidad de agitación. Tiempo de reacción 1 h 200°C. | 63 |
| Figura 52. Cinética de formación de Amonoalunita a diferentes temperaturas y 300 rpm. | 64 |
| Figura 53. Espectro de Infrarrojo de Amonoalunita. | 65 |
| Figura 54. Difractograma de RX de Amonoalunita comparado a Alunita (*). | 66 |
| Figura 55. Difractograma de RX de Amonoalunita comparado a Natroalunita. | 66 |
| Figura 56. Registro de TGA y DTA de Amonoalunita. | 67 |
| Figura 57. Termodifractograma de RX de Amonoalunita. | 68 |
| Tabla 4. Reacciones de Descomposición Térmica de Amonoalunita. | 69 |
| Figura 58. Termograma de Amonoalunita. | 70 |
| Figura 59. Termograma Isotérmico de Amonoalunita. 1 g de muestra. | 70 |

| | |
|---|----|
| Figura 60. IsoTermogramas de Amonoalunita a 150°C, 200°C, 290°C, 320°C, 340°C, 390°C y 420°C..... | 71 |
| Figura 61. IsoTermograma y Análisis Térmico Diferencial de Amonoalunita a 180°C..... | 72 |
| Figura 62. Difractograma de RX del producto obtenido comparado a α - Alúmina | 72 |

INTRODUCCION

La Alúmina (Al_2O_3), materia prima básica para la producción de Aluminio, se encuentra ampliamente distribuida y representa aproximadamente el 15% de la corteza terrestre. Sin embargo, por ahora, sólo la variedad mineral denominada Bauxita se considera comercialmente como fuente para la extracción de Alúmina (Herrera, 1982).

La Bauxita está compuesta principalmente de óxido de Aluminio hidratado acompañado de varias impurezas tales como, óxido de hierro, aluminosilicatos, dióxido de titanio, cuarzo y compuestos de fósforo y vanadio. Por tal motivo la bauxita no puede ser considerada como una especie mineral bien definida sin embargo, se ha acostumbrado denominar así a los minerales en los cuales la Alúmina representa un alto porcentaje de su composición.

Existen diversas variedades de Bauxita y la clasificación general más utilizada está basada en el grado de hidratación de la Alúmina que ellas contienen. De acuerdo con esto se identifican dos grupos: (1) Bauxitas monohidratadas, las cuales contienen la Alúmina hidratada de fórmula $\text{AlO}(\text{OH})$, y se presentan en las formas mineralógicas de boehmita y diáspora (2). Bauxitas trihidratadas, las cuales contienen la Alúmina hidratada de fórmula $\text{Al}(\text{OH})_3$ y reciben los nombres de gibsita o hidrargilita. Esta clasificación es de gran importancia práctica, debido a que la mayoría de los procesos para extraer Alúmina a partir de Bauxita están basados en la disolución del mineral en hidróxido de sodio, en el cual los trihidratos de Aluminio son mucho más solubles que los monohidratos. Un aspecto importante a considerar además del contenido de Alúmina para fines de establecer un proceso de extracción, es el contenido de impurezas, especialmente sílice.

De los procesos desarrollados para extraer Alúmina a partir de Bauxita, el más utilizado en la actualidad es el proceso Bayer, en el cual la mezcla de hidróxidos de hierro y aluminio (mineral Bauxítico) es solubilizada mediante hidróxido de sodio. Las impurezas que acompañan al sólido son eliminadas y la Alúmina es separada por cristalización del trihidróxido (hidrato de Bayer), el cual es de hecho gibsita. La solución alcalina es reciclada, concentrada y reutilizada, el proceso se orienta a obtener un producto fácilmente filtrable y calcinable. (Kirk, 1978).

Una vez obtenida la Alúmina, ella ingresa al proceso Hall-Heroult, en el cual se somete a una descomposición electrolítica, mediante el paso de corriente continua en una celda que contiene Alúmina (Al_2O_3) disuelta en criolita (Na_3AlF_6) fundida. El Aluminio es depositado en el cátodo, mientras el oxígeno migra al ánodo. Esta operación es llevada a cabo entre 940°C y 980°C , un gran porcentaje de la energía eléctrica es utilizado para mantener al electrolito

fundido mediante el efecto Joule. La pureza de la Alúmina que ingresa al proceso Hall-Heroult es un factor decisivo en las propiedades del Aluminio obtenido, razón por la cual se han establecido normas que definen las calidades mínimas que deben cumplir las materias primas.

Anualmente se producen grandes cantidades de Alúmina a partir de Bauxita para la producción de Aluminio metálico, sin embargo prácticamente toda la Bauxita se extrae de los yacimientos localizados en Australia, USA, Jamaica, Haití y República Dominicana, lamentablemente nuestro país requiere importar prácticamente el 100% de ésta materia prima para producir el Aluminio que requerimos.

En la tabla 1 se presentan los datos sobre importaciones de Alúmina, Aluminio y Bauxita en los últimos años según el anuario estadístico de la minería mexicana editado por el consejo de recursos minerales.

Tabla 1. Importaciones de Alúmina, Aluminio y Bauxita (1994-2001).

| | Aluminio Miles Tons. | Alúmina Miles Tons. | Bauxita Miles Tons. | Aluminio Millones USD | Alúmina Millones USD | Bauxita Millones USD |
|-------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 1994 | 84.276774 | 60.156439 | 18.945735 | 136.89791 | 20.73643 | 2.34903 |
| 1995 | 13.877357 | 93.198738 | 41.740857 | 21.61154 | 27.84808 | 4.97675 |
| 1996 | 13.693957 | 112.480002 | 24.586214 | 21.61154 | 37.7152 | 3.19521 |
| 1997 | 32.693423 | 191.811403 | 53.890607 | 49.51555 | 55.97041 | 5.72189 |
| 1998 | 31.990318 | 233.075579 | 42.232124 | 46.16273 | 59.33469 | 3.84199 |
| 1999 | 21.588677 | 209.683642 | 33.021812 | 32.26695 | 54.6698 | 3.71469 |
| 2000 | 19.433162 | 79.308705 | 46.102004 | 32.90849 | 33.57613 | 4.43021 |
| 2001 | 20.13173 | 106.855133 | 27.947891 | 32.17326 | 33.6361 | 3.05969 |

Las importaciones de Aluminio, Alúmina y Bauxita en Millones de Dólares y en Miles de Toneladas, así como el precio promedio por denominación, se pueden ilustrar de la siguiente forma (Figuras 1, 2 y 3):

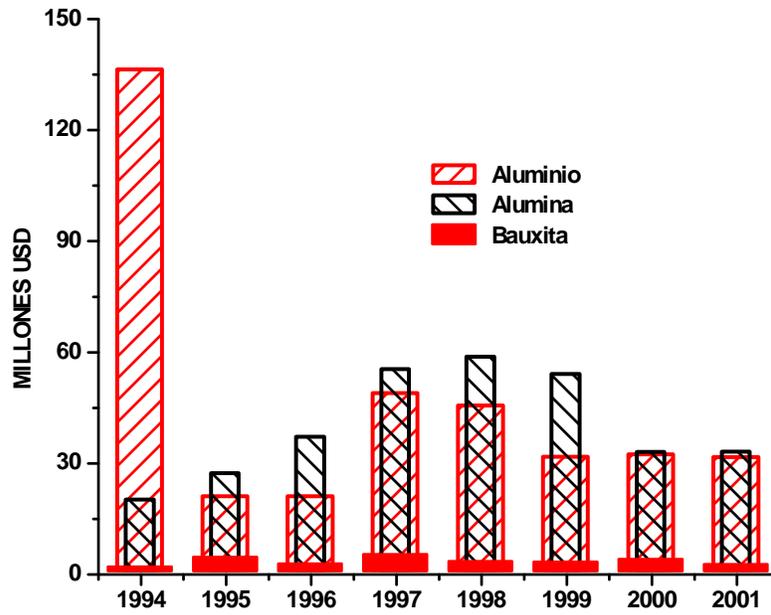


Figura 1. Importaciones de Aluminio, Alúmina y Bauxita en México de 1994 a 2001 (Mill. USD).

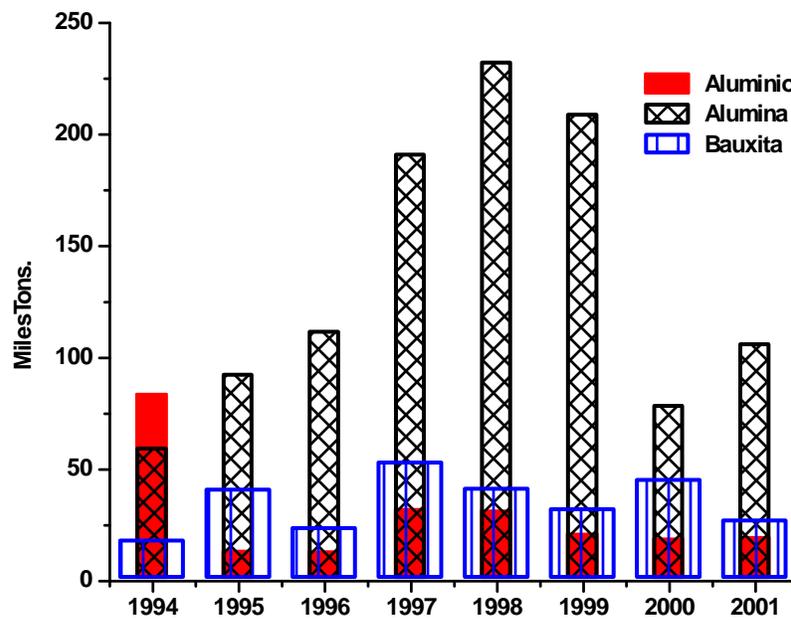


Figura 2. Importaciones de Aluminio, Alúmina y Bauxita en México de 1994 a 2001 (Mil. Ton.).

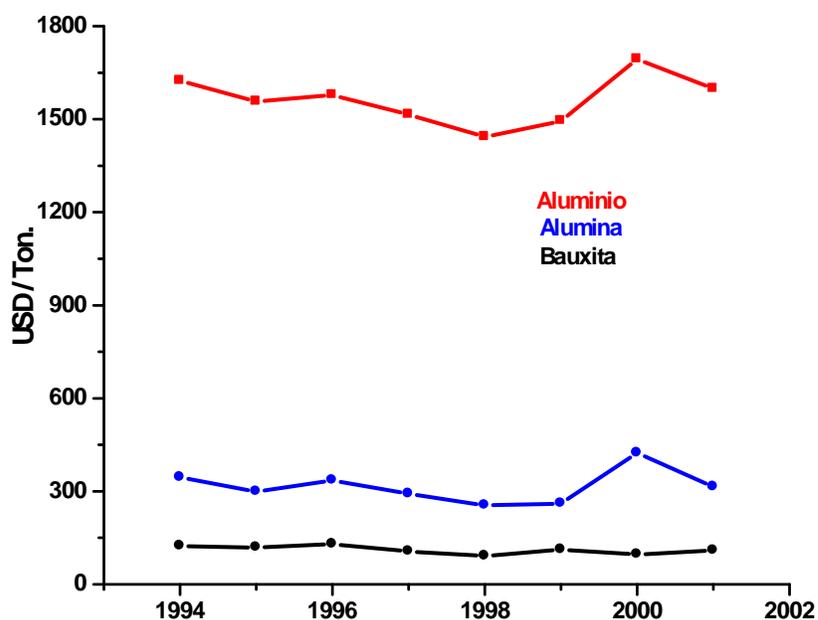


Figura 3. Precio promedio por denominación de Aluminio, Alúmina y Bauxita en México de 1994 a 2001 (Dólares/Tonelada).

Como puede observarse en la década pasada las importaciones de Alúmina presentaron un constante incremento, disminuyendo en los últimos años posiblemente por las crisis financieras, de manera similar ocurre para el Aluminio y la Bauxita; la información mostrada resalta la necesidad de buscar alternativas que puedan reducir estas importaciones.

Alternativos a los minerales Bauxíticos, los aluminosilicatos de baja ley y en particular los del grupo del Caolín; que en México existen con cierta abundancia, representan la materia prima más viable para la obtención de Alúmina, sin embargo, aparte de tener un menor porcentaje de Aluminio, éste se encuentra formando parte de estructuras cristalinas que imponen limitaciones para su extracción, creando la necesidad de implementar tratamientos previos al mineral y de suministrar condiciones de lixiviación más enérgicas.

Los procesos conocidos de extracción de Aluminio a partir de arcillas son usualmente de economía marginal; el costo para obtener Aluminio de fuentes locales puede, en algunos casos, no ser competitivo con el costo del material importado. Para ser eficiente, una planta de Alúmina deberá tener gran capacidad y ser soportada por un adecuado abastecimiento de mineral para el proceso, así mismo, deberá minimizar los consumos energéticos, maximizar los rendimientos a Alúmina y reciclar los reactivos para reducir los costos de operación. Es en este contexto, que el presente trabajo contribuye al establecimiento de opciones tecnológicas que pudieran llegar a ser viables desde los puntos de vista operativo y económico.

ANTECEDENTES

LOS MINERALES DEL GRUPO DEL CAOLIN

Los minerales del grupo del caolín (Caolinita, Dickita, Nacrita y Halloisita), son politipos de la sustancia $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$, que poseen estructuras laminares conformadas por varias capas paralelas. La secuencia de las capas en la estructura laminar es la siguiente:



Los politipos de los minerales del caolín se diferencian entre si por la orientación mutua entre láminas adyacentes. La manera en que las estructuras laminares se encuentran apiladas determina la orientación de los grupos hidroxilo en la capa externa de la estructura laminar, así como la intensidad de las interacciones de los hidrógenos con los oxígenos de la estructura laminar adyacente.

En los minerales del grupo del caolín se observa un desorden en el apilamiento de las estructuras laminares, este consiste en desplazamientos irregulares en la dirección cristalográfica **b**, con valores en torno de 1/3 de b_0 . En particular la estructura de halloisita está caracterizada por desplazamientos desordenados en las direcciones cristalográficas **a** y **b**. El grado de desorden en la estructura de los minerales del grupo del caolín puede variar, dependiendo de las condiciones presentes en su formación.

La estructura básica de la Caolinita es una placa hexagonal, formada de capas alternadas bidimensionales de sílice y Alúmina (Figura 4). La capa de sílice consiste de tetraedros interconectados, compuestos de átomos de silicio en coordinación con átomos de oxígeno, que forman una capa hexagonal simétrica compuesta de dos superficies; la primera está formada por 3 de los oxígenos del tetraedro y la segunda con el oxígeno restante, los átomos de silicio están localizados entre las dos superficies. La capa de Alúmina está compuesta de Aluminio octaédrico interconectado para formar una capa bidimensional. Los átomos de Aluminio están octahédricamente coordinados con átomos de oxígeno y grupos hidroxilos. Sólo 2/3 partes de los arreglos octaédricos contienen Aluminio, para mantener la neutralidad eléctrica de la estructura. Los hidroxilos están arreglados para formar una capa compacta de simetría hexagonal.

La estructura básica se forma de la combinación de las capas de sílice y Alúmina en una delgada placa hexagonal (Grim, 1968), el espesor de estas capas es de 0.22 nm. con un espaciamiento entre ellas de 0.63 nm. (Brindley, 1959).

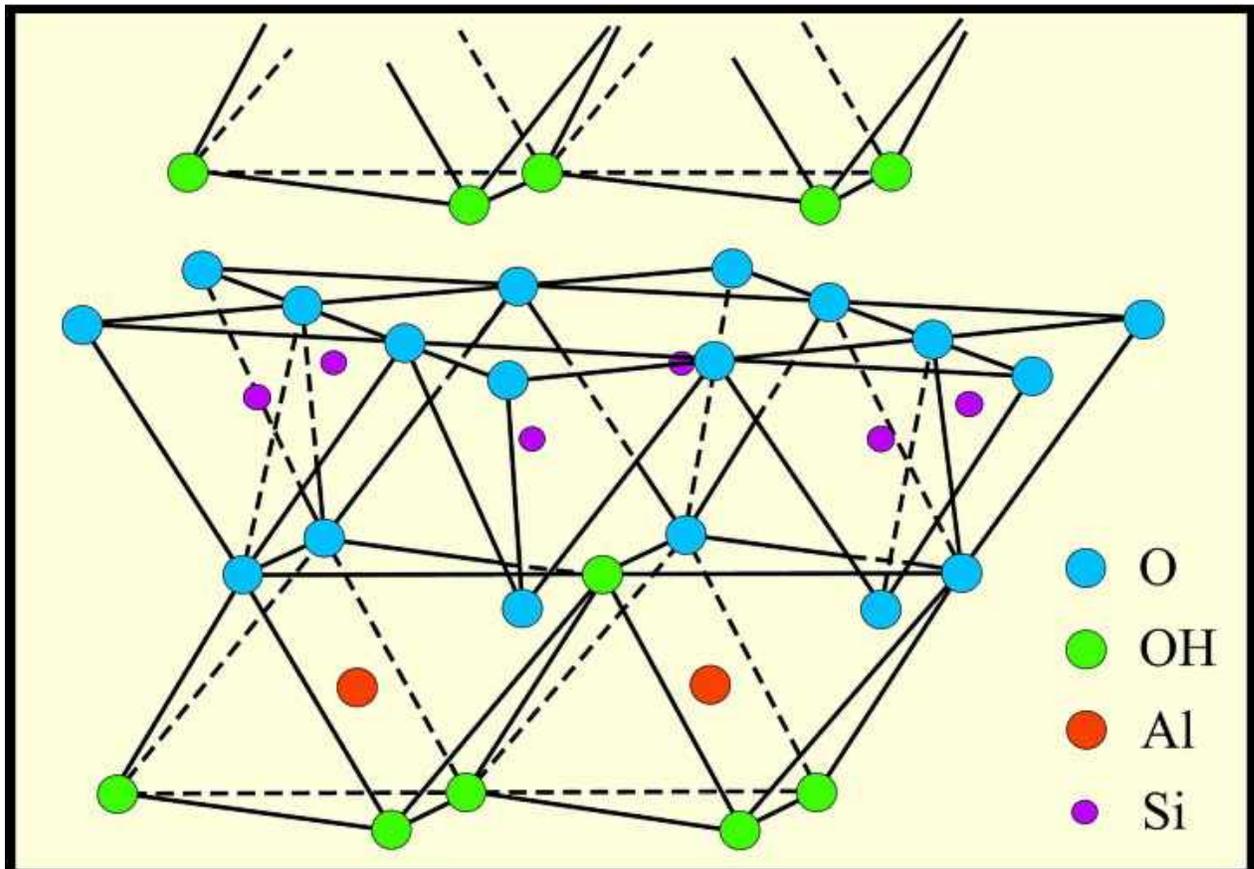


Figura 4. Estructura del Caolín

Los puentes de hidrógeno entre las superficies alternantes de oxígeno e hidroxilos, conforman la unión de las capas.

OBTENCIÓN DE ALÚMINA A PARTIR DE ALUMINOSILICATOS

Para la extracción de Aluminio a partir de materiales arcillosos existen varios procesos, los cuales en general pueden ser clasificados en dos grandes grupos:

1.- Procesos alcalinos

Donde el Aluminio es disuelto del mineral como ion aluminato AlO_2^- . Estos procesos como ejemplo el Bayer, son muy selectivos para el Aluminio puesto que el hierro es casi insoluble en soluciones alcalinas; no obstante cuando se trabaja con aluminosilicatos, la sílice tendrá que ser separada del Aluminio en la solución lixivante.

2.- Procesos ácidos

Donde el Aluminio es disuelto del mineral como ion Aluminio Al^{+3} . La sílice permanece prácticamente insoluble en la lixiviación ácida, pero la operación no es selectiva para el Aluminio y concomitantemente se disuelven el Fe, Ti, K, Na, Mg y Ca. La mayoría de los procesos involucran la lixiviación con ácidos minerales, la separación de la fracción soluble de Aluminio de la insoluble de sílice y su posterior transformación para obtener Alúmina grado electrolítico. Los tres ácidos minerales más comunes: clorhídrico, sulfúrico y nítrico han sido utilizados para realizar este tipo de procesos.

En este sentido, el ácido clorhídrico ha sido utilizado con cierto éxito para producir el intermediario cloruro de Aluminio por cristalización, pero su naturaleza corrosiva requiere una infraestructura de características apropiadas para su operación. El ácido sulfúrico se ha utilizado para obtener el sulfato de Aluminio en solución, pero su cristalización y descomposición térmica a Alúmina requiere una elevada inversión energética. El ácido nítrico, al igual que el proceso con ácido sulfúrico, ofrece la posibilidad de recircular el agente lixivante de la etapa de descomposición térmica. El nitrato de Aluminio requiere menores temperaturas de descomposición comparado con el cloruro o el sulfato.

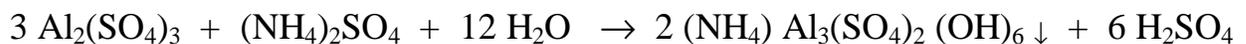
Existen diversas variantes del proceso con ácido sulfúrico. Por ejemplo, en el Reporte de investigación 7162 (1968) de la U.S. Bureau of Mines se describe la obtención de natroalunita en un reactor a presión, a partir de una solución sódica de sulfato de Aluminio; sin embargo, la introducción del sodio implica la realización de una etapa posterior para su remoción de la Alúmina.

En la U.S. Pat. No. 4,244,928 el mineral se somete a una lixiviación de dos etapas con ácido sulfúrico, la primera es a más baja presión y concentración de ácido que la segunda. En este proceso el sulfato es hidrolizado bajo presión a sulfato básico de Aluminio (hidrogenoalunita), sin embargo, además de requerirse elevadas temperaturas y presiones, el rendimiento es muy bajo.

En el Reporte de investigación 6290 (1963) de la U.S. Bureau of Mines, la arcilla es lixiviada con una solución de ácido sulfúrico y sulfato de potasio para producir alumbre, $K_2SO_4 \cdot Al_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 24H_2O$, el cual es cristalizado, separado y transformado en reactor a presión a alumbre básico $K_2SO_4 \cdot 3Al_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 9H_2O$. No obstante, que se menciona que este proceso evita las dificultades que se presentan cuando se calcina alumbre normal para formar Alúmina, presenta el inconveniente de introducir un ion alcalino que tiene repercusiones sobre la calidad de la Alúmina obtenida.

En el Reporte de investigación 6573 (1965) de la U.S. Bureau of Mines se describe un proceso en el cual la arcilla es calcinada con bisulfato de amonio para formar alumbre amónico, el cual se recristaliza dos veces y se redisuelve antes de tratarse con hidróxido de amonio, para producir Alúmina trihidratada. Este proceso adolece de la problemática relacionada con los elevados consumos energéticos en las etapas de cristalización.

En 1985 Bartlett y Bolles reportan un proceso que considera la lixiviación de Metacaolín con ácido sulfúrico, y la síntesis del análogo amoniacal de la Alunita, para su posterior descomposición térmica a Alúmina. El análogo amoniacal de la Alunita (Amonoalunita) se obtiene según la reacción siguiente:



A continuación se esquematiza en la Figura 5 la propuesta del proceso completo:

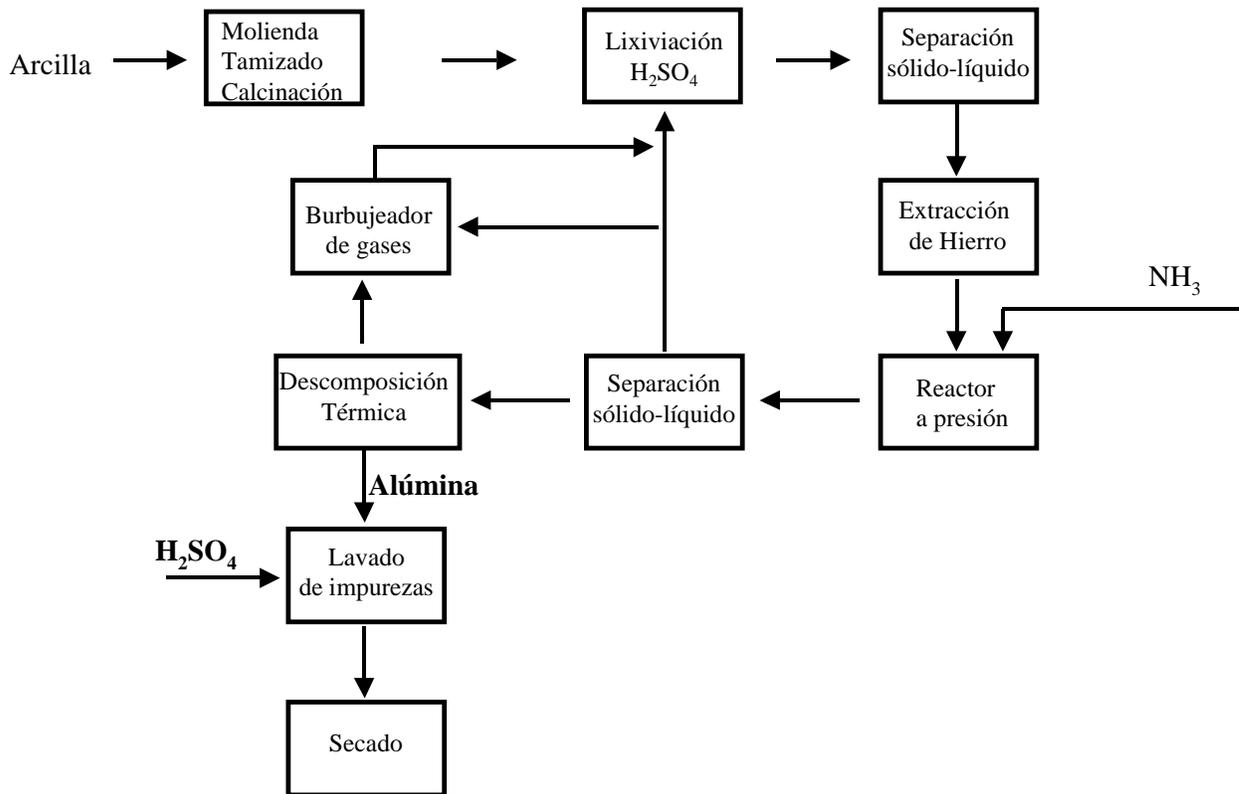


Figura 5. Diagrama completo del proceso vía Amonalunita

El primer paso del proceso comprende el tratamiento térmico del mineral arcilloso, el cual facilita la posterior lixiviación del Aluminio con una solución de ácido sulfúrico. Posteriormente, la solución obtenida de iones Aluminio se adiciona con iones amonio en un reactor a presión, en donde precipita la Amonalunita; la cual finalmente rinde Alúmina en una serie de transformaciones inducidas térmicamente, que son energéticamente más económicas que las correspondientes a los intermediarios propuestos en los procesos anteriores.

Asimismo, puesto que la reacción de precipitación de la Amonalunita es una reacción de hidrólisis, la mayoría del ácido sulfúrico necesario para la lixiviación se regenera en el paso de precipitación. Los iones amonio y sulfato restantes son recuperados por burbujeo de los gases de descomposición de la Amonalunita y reciclados al paso de lixiviación.

EL PROCESO CON ÁCIDO SULFÚRICO VÍA AMONOALUNITA

El proceso vía amonoalunita descrito en el párrafo precedente, presenta marcadas ventajas sobre las propuestas anteriores; en particular las relacionadas con la disminución en los consumos energéticos del proceso vinculados con evitar la cristalización del intermediario soluble de Aluminio. A continuación se analizan las etapas que comprenden este proceso, con el fin de identificar los mecanismos básicos que pueden ser punto de partida para su caracterización:

1 Tratamiento Térmico del Caolín.

Los minerales arcillosos al someterse progresivamente a temperaturas elevadas atraviesan por una serie de transiciones antes de transformarse a una estructura estable a altas temperaturas. En particular, cuando la Caolinita se somete a tratamientos térmicos por debajo de los 300° C puede observarse la desorción de agua fisisorbida. Al continuar la elevación de la temperatura, se promueve una reacción de deshidroxilación que inicia alrededor de 450° C y es acompañada por una absorción de calor de 95-100 cal/g. (Etiel, 1954). En esta reacción se han reconocido dos etapas, una primera que transcurre hasta alcanzar un grado de deshidroxilación de aprox. el 75% ($\alpha = 0.75$) y en la cual los hidroxilos en la cara externa de la capa en la red cristalina, inician la reacción que procederá simultáneamente dentro del volumen del cristal capa por capa (Brindley, 1959). La segunda etapa transcurre para $\alpha > 0.75$ y es causada por la reacción de los hidroxilos que debieran encontrarse situados en la capa intermedia entre 4 átomos de silicio y 4 átomos de aluminio; su localización dentro de la estructura sugiere la explicación de su baja reactividad.

En la reacción de deshidroxilación existe un cambio concomitante en el número de coordinación del aluminio de 6 a 4, mientras que la capa de sílice permanece prácticamente inalterada. De acuerdo con esto la estructura original del Caolín deshidroxilado se preserva en el plano que forman los ejes **a** y **b**, destruyéndose sólo en la dirección del eje **c** (Freund1973). A esta estructura se le ha denominado genéricamente Metacaolín y se conserva al elevar la temperatura hasta cerca de los 950°C. En este punto se lleva a cabo una recristalización exotérmica que produce una estructura tipo espinela modificada y una fase de sílice libre, en la estructura tipo espinela el aluminio revierte a su conformación octaédrica. Por encima de los 1050° C la espinela se transforma a mulita mediante una expulsión adicional de sílice. (Drzal, 1983).

La descomposición térmica de aluminosilicatos y especialmente la deshidroxilación de los minerales del grupo del caolín, son procesos particularmente dependientes de los factores estructurales. A este respecto está bien establecido (Stoch, 1984), que el comportamiento cinético de la descomposición térmica de sólidos está influenciado por diversos factores tales como:

1. La geometría de la red cristalina, la naturaleza y la dirección de los enlaces químicos y la anisotropía de las propiedades de los cristales determinada por ellos mismos.
2. El tamaño de partícula y la morfología de los cristales.
3. Los macro y micro defectos de la estructura cristalina.
4. La presión de los productos gaseosos de la descomposición térmica.
5. La dependencia del mecanismo y la localización de las reacciones, respecto a las condiciones bajo las cuales ellas se llevan a cabo y la posibilidad de su cambio con el grado de descomposición de la fase original en el curso del proceso (Stoch, 1984).

Grim en 1968 sugiere que el incremento en la solubilidad del Aluminio del metacaolín, es consecuencia de la remoción de agua proveniente del rompimiento de la red cristalina, en la cual el catión Aluminio cambia de coordinación octaédrica a tetraédrica con los aniones oxígeno. Son estos enlaces Aluminio-oxígeno los que deberán escindir-se durante la lixiviación.

Quon en 1977 reportó un estudio sobre los procesos ácidos de extracción de Aluminio a partir de Caolín, señalando la importancia del pretratamiento térmico para aumentar la solubilización de Aluminio. En particular, identifica que por encima de 500°C y por debajo de 900°C el rendimiento de Aluminio soluble es proporcional a la temperatura y al tiempo de calcinación del mineral; así mismo, por encima de 900°C reporta una disminución en la solubilidad, que identifica ligada con la refractarización de la red hacia Mulita. Sin embargo, no se hace referencia a la cantidad de mineral empleado durante el pretratamiento térmico, ni a la geometría y disposición en el sistema de calentamiento.

En este sentido, posteriormente se reportó (Aréchiga, 1988), que cuando la reacción de deshidroxilación de Caolinita es llevada a cabo por lote, en un medio ambiente isotérmico; el tamaño de la muestra y el de partícula son factores que modifican sustancialmente el

comportamiento de la reacción, debido a la aparición de perfiles de temperatura como consecuencia de la baja conductividad térmica del material.

2 Lixiviación ácida del Metacaolín.

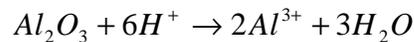
El estudio de la cinética de reacciones de lixiviación ha recibido mucha atención debido a que es una operación unitaria central en el tratamiento hidrometalúrgico de minerales. La lixiviación es una reacción heterogénea, que frecuentemente conlleva la formación de productos de reacción sólidos, los cuales se van formando al irse parcialmente solubilizándose algunos elementos del mineral.

Este tipo de reacciones generalmente pueden ser representadas por la siguiente reacción:



donde $A_{(ac)}$ representa al reactivo en solución y $B_{(s)}$ al sólido sometido a lixiviación (Crundwell, 1992).

En particular, la reacción de lixiviación aplicable a la disolución de Aluminio a partir de Metacaolín en medio ácido, puede ser representada por la siguiente ecuación:



La ecuación anterior fue propuesta por Diggle et al. 1970 para Alúmina pura. Aunque el estado del Aluminio en el metacaolín no es el mismo que en la Al_2O_3 , puede suponerse para fines de descripción que son muy similares. La reacción anterior que expresa la disolución del Aluminio es termodinámicamente favorable a valores de pH menores a 2.5 (Ford, 1992), condiciones a las cuales la solubilidad de sílice es despreciable.

En particular, Regazzoni en 1994 propone la siguiente descripción (Figura 6) del mecanismo de solubilización de los iones Aluminio en una red de Aluminosilicatos. En él se indica la interacción de los iones hidronio sobre los puentes de oxígeno que mantienen unidas las capas de Alúmina y Sílice, sugiriendo el avance hacia el interior del frente de reacción.

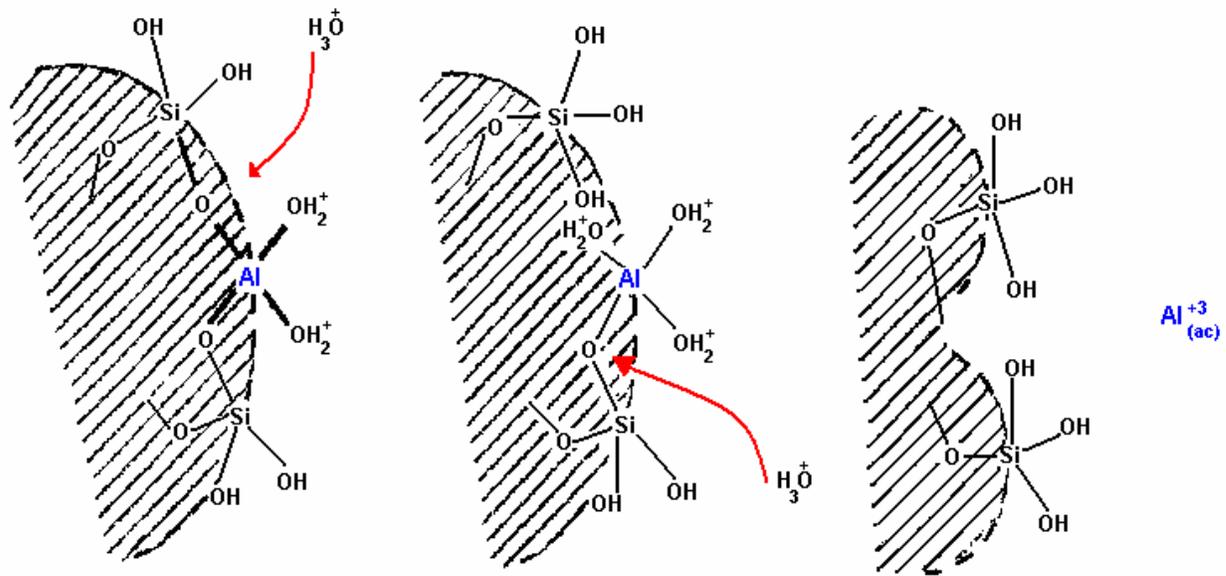


Figura 6. Diagrama sobre la lixiviación de Aluminio en una red de Aluminosilicatos.

Modelos cinéticos propuestos para describir la lixiviación de Metacaolín en medio ácido

Hulbert y Huff en 1970 compararon las tasas de lixiviación de Metacaolín con ácido clorhídrico, sulfúrico y nítrico, encontrando que la tasa del proceso desciende en este mismo orden. Ellos ajustaron sus datos a un modelo del tipo nucleación de la forma:

$$\ln\left(\frac{1}{1-X}\right) = Kt^m$$

Donde:

X = Fracción lixiviada de Aluminio al tiempo t

K = Constante de primer orden.

m = Parámetro que incorpora el mecanismo de reacción, la geometría particular, la tasa de nucleación, la hidratación y el acomplejamiento de productos.

Para la elección de este modelo se hicieron consideraciones respecto a que la lixiviación del Metacaolín consiste de tres pasos: difusión de los iones H_3O^+ para activar los sitios de Aluminio, nucleación de productos en esos sitios —la cual se supone que es la etapa limitante— e hidratación y acomplejamiento de fases del producto.

Olsen et al. en 1983 reportan la lixiviación de Caolín Georgia usando HCl al 23% y 26% en peso. A la temperatura de lixiviación de 105°C, se observó la rápida disolución de más del 80% del contenido de Aluminio en el Caolín. Para ajustar sus datos a este primer estadio en la lixiviación, seleccionaron una ecuación de velocidad de orden cero, la cual esta dada por:

$$X = \frac{Kt}{C_0}$$

Donde:

X = Fracción lixiviada de Aluminio al tiempo t

K = Constante de orden cero.

C_0 = Fracción másica inicial del Aluminio en el Metacaolín, soluble en medio ácido.

Este modelo supone que no existe dependencia de la tasa de lixiviación con la cantidad de Aluminio no lixiviado ni con la concentración del ácido, así mismo no se reportan valores de la energía de activación.

Gajam y Raghavan en 1985 desarrollaron un modelo de primer orden para describir la lixiviación de dos tipos de sitios de Aluminio en la red de Metacaolín y estos fueron definidos como sitios fácil y difícilmente lixiviables. Los sitios difíciles o refractarios son los que existen en el Caolín sin calcinar y la fracción de ellos depende de la temperatura y el tiempo del tratamiento térmico. Su modelo está dado por:

$$1 - X = e^{-K_e t} f_e + e^{-K_d t} f_d$$

Donde:

X = Fracción lixiviada de Aluminio al tiempo t

K_e = Constante de primer orden para sitios fácilmente lixiviables.

K_d = Constante de primer orden para sitios difícilmente lixiviables.

f_e = Fracción másica de sitios fácilmente lixiviables.

f_d = Fracción másica de sitios difícilmente lixiviables.

Claramente, en el caso del Caolín completamente calcinado f_d llega a ser cero y el modelo se simplifica a una expresión de primer orden y así mismo el modelo no contiene ningún término relacionado con la concentración de ácido. Finalmente se reportan valores de energía de activación de 40.3 kJ/mol para el Caolín calcinado a 425°C, de 71.4 kJ/mol para el

calcinado a 540°C y de 89.5 kJ/mol para el calcinado 750°C; de los elevados valores encontrados, los autores proponen que la disolución de Aluminio está controlada por la tasa de reacción química.

Ford en 1992 propone que el proceso de lixiviación es de primer orden respecto al Aluminio sin lixiviar y utiliza la siguiente ecuación:

$$X = 1 - e^{-k(H^{+}_{tot})^n t}$$

Donde:

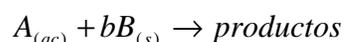
- X = Fracción lixiviada de Aluminio al tiempo t
- k = Constante de primer orden en $L^n / mol^n \text{ min.}$
- H^{+}_{tot} = Conc. total de hidrogeniones del ácido sulfúrico en mol / L
- n = Término relativo al orden respecto al ácido

De sus ensayos por lote concluye que la lixiviación muestra fuerte dependencia con la temperatura, la cual queda indicada por el elevado valor de la energía de activación que obtiene (67.4 kJ/mol). Esta marcada dependencia, aunada a la ausencia de un efecto del tamaño de partícula, lo lleva a proponer que la tasa del proceso está controlada por la reacción química superficial.

Modelo de Núcleo decreciente.

Para modelar el proceso de lixiviación de metales presentes en minerales (sistemas sólido-líquido), puede utilizarse la teoría existente denominada de núcleo decreciente o de núcleo sin reaccionar. No obstante que originalmente éste modelo fue desarrollado para sistemas heterogéneos no catalíticos sólido-gas, representa una buena aproximación para explicar lo que sucede fenomenológicamente en sistemas sólido-líquido.

El desarrollo de éste modelo fue hecho por Yagi y Kunii en 1955. (Levenspiel, 1972), con base en la reacción irreversible.



y se considera que durante esta reacción se presentan en serie sucesivamente cinco etapas:

Etapa 1. Difusión del agente lixivante acuoso hasta la superficie del sólido a través de la película líquida que le rodea.

Etapa 2. Difusión del agente lixivante acuoso, a través de la capa de material inerte (sílice) hasta la superficie del núcleo que no ha reaccionado o superficie de reacción.

Etapa 3. Reacción del agente lixivante acuoso con el sólido en la superficie de reacción.

Etapa 4. Difusión de los productos acuosos formados a través de la capa de material inerte (sílice) a la superficie exterior del sólido.

Etapa 5. Difusión de los productos acuosos de reacción a través de la película líquida hacia el seno de la fase fluida.

En un determinado sistema alguna de éstas etapas, pueden no contribuir marcadamente a la resistencia global del proceso. Las resistencias de las distintas etapas suelen ser muy diferentes. En tales casos ha de tenerse en cuenta que la etapa que presente mayor resistencia constituye la etapa controlante de la velocidad.

La ecuación básica en el modelo del núcleo decreciente para una partícula esférica, es derivada de un balance diferencial de materia para el reactivo fluido, que difunde a través de la capa de material inerte que se forma con la porción de mineral que ya ha reaccionado:

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_{eff} \frac{\partial C}{\partial r} - r^2 v C \right) \quad r_c < r < R \quad (1)$$

Los dos términos del lado derecho denotan la difusión y la convección respectivamente.

La convección es debida al efecto succionante por la creación de nueva porosidad en la partícula, y a la diferencia en volúmenes molares de los reactivos y productos en la fase fluida; este último efecto generalmente no se considera importante debido a que se considera que el cambio en la densidad molar en el líquido es despreciable y las soluciones son diluidas.

La ecuación de continuidad para el líquido que fluye a través de los poros es:

$$v(r)4\pi r^2 = v(r_c)4\pi r_c^2 \quad (2)$$

La velocidad convectiva en la superficie del núcleo sin reaccionar, $v(r_c)$, deberá, sin embargo, ser igual a la velocidad de producción de nueva porosidad, por unidad de área superficial:

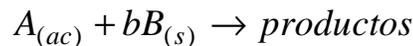
$$v(r_c) = \frac{dr_c}{dt} \varepsilon \quad (3)$$

donde ε es la porosidad de la capa de material inerte. Si se considera que el núcleo sin reaccionar es completamente compacto y bajo la suposición que D_{eff} es aproximadamente constante, la combinación de las ecuaciones (2) y (3) y su inserción en la (1) genera la siguiente ecuación:

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} = D_{eff} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) - \frac{r_c^2}{r^2} \varepsilon \frac{dr_c}{dt} \frac{\partial C}{\partial r} \quad (4)$$

Asimismo, generalmente se considera despreciable la resistencia externa a la transferencia de materia, con lo cual la condición de frontera sería: $C = C_b(t) \quad a \quad r = R$ (5)

Si se supone que en la superficie del núcleo decreciente, el reactivo en la fase fluida reacciona con el sólido mediante una reacción irreversible de primer orden con la siguiente estequiometría:



Las condiciones de frontera en esta superficie serán:

$$-D_{eff} \frac{\partial C}{\partial r} + vC = -k_s C \quad a \quad r = r_c \quad (6)$$

$$\frac{C_{Bo}}{b} \frac{dr_c}{dt} = -k_s C = r_A \quad (7)$$

Las condiciones iniciales son:

$$r_c = R \quad y \quad C_b(0) = C_0 \quad a \quad t = 0 \quad (8)$$

Aproximación a estado pseudoestacionario:

La suposición de que tanto el término de acumulación como el convectivo, pueden considerarse poco significativos, conduce a la siguiente simplificación de la ecuación (4):

$$0 = D_{eff} \left(\frac{d^2 C}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC}{dr} \right) \quad (9)$$

mientras que las ecuaciones (5), (7) y (8) permanecen iguales, la ecuación (6) cambia a:

$$D_{eff} \frac{dC}{dr} = k_s C \quad a \quad r = r_c \quad (10)$$

Este último conjunto de ecuaciones representan al modelo de núcleo decreciente en su versión de estado pseudoestacionario; y puede ser resuelta fácilmente una vez que la dependencia de la concentración con el tiempo está definida. Este modelo ha sido aplicado principalmente a reacciones gas-sólido, no obstante que importantes reacciones líquido-sólido también han sido analizadas en términos de este modelo. En este último caso, sin embargo, la razón de la concentración del reactante líquido a la densidad molar del sólido puede ser suficientemente elevada como para violar la validez de la suposición de estado pseudoestacionario.

El error asociado con la suposición de estado pseudoestacionario para este tipo de problemas de difusión con frontera móvil fue primeramente estimada por Bischoff (Lindman, 1979), quien usó una técnica de perturbación, y cuyos resultados indicaron que los errores pueden llegar a ser excesivamente grandes cuando las concentraciones de los reactantes: líquido y sólido llegan a ser iguales. Luss (Lindman, 1979) en su lugar usó una técnica basada en determinar los límites superior e inferior de la solución exacta y compararlos con los límites de la solución de estado pseudoestacionario. Para concentraciones elevadas de líquido, el error estimado por este método en el límite superior es muy elevado. Sin embargo, ninguno de estos dos métodos, provee un valor definido del error para sistemas de reacción prácticos líquido-sólido.

En adición, las formulaciones usadas hasta ahora del modelo del núcleo decreciente desprecian la contribución convectiva de la transferencia de masa. El efecto succionante del núcleo decreciente que genera nuevo volumen de poro deberá ser considerado en sistemas líquido-sólido. Las respuestas exactas a estas cuestiones sólo serán dadas por las soluciones numéricas de las ecuaciones completas del modelo.

Sobre la validez de la hipótesis de pseudo-estado estacionario en el modelo de núcleo decreciente, Taylor *et al.* (1983) realizan un desarrollo para el sistema en régimen transitorio y encuentran que la magnitud del parámetro $C_A b / \rho_B$ es determinante. De acuerdo a estos autores, la hipótesis es válida para valores menores o iguales que 0.1 de dicho parámetro. Así mismo, Bischoff (1963,1965) determinó que dicha hipótesis es válida para valores del orden de

10^{-3} , intervalo que generalmente corresponde a sistemas líquido sólido. El desarrollo realizado por Taylor et al, toma en cuenta la variación de la concentración de agente lixiviante en el líquido que se encuentra dentro de la partícula, pero sigue considerando que en el seno del fluido la concentración es constante y que la reacción superficial es de primer orden.

Wen (1968) explica la posibilidad de determinar el orden de reacción experimentalmente si la reacción superficial controla el proceso, y desglosa el modelo de núcleo decreciente clásico (Yagi y Kunii, 1955), indicando que dicho modelo puede aplicarse a sistemas sólido-líquido si la concentración del reactivo en solución es lo suficientemente grande para poder ser considerada como constante a lo largo del proceso de reacción.

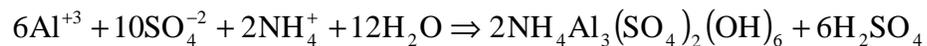
La aplicación del modelo de núcleo decreciente a las reacciones líquido-sólido:

La aproximación a estado pseudoestacionario, en la aplicación del modelo del núcleo decreciente a reacciones sólido-líquido, es válida aún cuando la razón de la concentración del reactante líquido a la densidad molar del sólido sea alta. En este caso la aproximación a estado pseudoestacionario desprecia el término de acumulación y el término de transferencia de masa convectiva en el balance de materia. Los respectivos errores introducidos tienen diferentes signos y se cancelan entre si. También se muestra que el análisis experimental de las reacciones sólido-líquido puede ser simplificado por un diseño adecuado de los experimentos por lote, lo cual incrementa la precisión en la estimación de los parámetros.

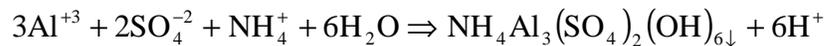
3 Síntesis de Amonoalunita a partir de Soluciones de Lixiviación.

La Amonoalunita es el análogo amoniacal del mineral natural Alunita en el cual el potasio es sustituido por amonio (ver Apéndice 1). Para llevar a cabo su síntesis es necesario alimentar soluciones de sulfato de Aluminio amoniacales en un reactor a presión, para producir el precipitado de Amonoalunita por hidrólisis de la solución. Este precipitado puede recuperarse mecánicamente evitándose la costosa etapa de cristalización por evaporación. (Bartlett, 1985)

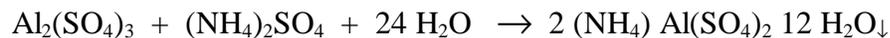
La reacción de síntesis es la siguiente:



ó en su forma equivalente:



en la cual puede verse que se requiere una relación molar de reactivos **Al:SO₄:NH₄** de **3:2:1** en solución acuosa, y que la reacción se favorecerá manteniendo en el medio condiciones alcalinas; sin embargo; hay que tomar en cuenta que si se disminuye considerablemente la proporción **Al:NH₄**, colateralmente puede formarse el Alumbre amoniacal por la siguiente reacción:



Si bien el alumbre amoniacal se obtiene como un precipitado, tiene la desventaja de que implica un mayor consumo energético para su descomposición térmica a Alúmina comparado con la Amonoalunita. Sobre esta base se consideró más adecuado incrementar la proporción de SO_4^- en el licor de alimentación al reactor, para favorecer la formación de Amonoalunita.

4 Descomposición térmica de Amonoalunita

Trabajos previos sobre la Descomposición Térmica de Alunitas.

Los datos que se citan a continuación resumen los estudios que se han llevado a cabo sobre la descomposición térmica de alunitas naturales, apoyándose en técnicas de análisis térmico y de difracción de rayos X. (Yris, 1965)

Las temperaturas de calcinación por debajo de los 500 °C originan espectros de difracción de rayos X en los que se observan las líneas características de la rejilla romboédrica de la Alunita no calcinada. Entre 500°C y 525°C la Alunita principia su deshidratación, formando pequeños cristales imperfectos de Alumbre deshidratado que son muy solubles en ácido sulfúrico. Entre 500°C y 600°C se ha observado el espectro difuso de una nueva fase en formación, además de Alunita residual que continúa deshidratándose hasta cerca de los 700°C, en ese punto se define la fase en formación y se identifica con la fórmula $K_2 SO_4 Al_2 (SO_4)_3$. Los cristales de Alumbre deshidratados a esta temperatura se disuelven con menor rapidez en ácido sulfúrico. Entre 700°C y 800°C se inicia la descomposición del Alumbre y paralelamente se observa que en los espectros se generan las líneas que identifican al óxido de Aluminio y al sulfato de potasio. La formación de corindón y de sulfato de potasio cesa alrededor de los 1100°C, a temperaturas superiores sólo se observan los espectros de óxido de potasio y aluminio.

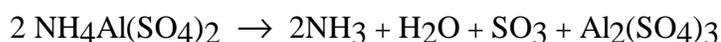
Bayliss y Koch (Yris, 1965) estudiaron la descomposición térmica de la Alunita de Chandler comparando las gráficas de su análisis térmico diferencial con las de Alunita sintética, Natroalunita Alumbre de potasio y sulfato de Aluminio, en ellas observaron que la Alunita de Chandler presenta temperaturas de descomposición mas bajas que las demás y le atribuyeron la mayor velocidad de reacción a la presencia de impurezas.

En lo que respecta a la descomposición térmica de la Amonoalunita se han reportado transformaciones similares (Bartlett, 1985) y se ha propuesto una secuencia de reacciones que principalmente son las siguientes:

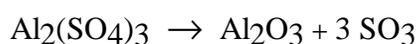
< 400°C



400°C - 700°C



700°C - 1000°C



OBJETIVOS

- ◆ **Establecer el efecto del pretratamiento térmico del Caolín sobre la Lixiviación de Aluminio mediante ácido sulfúrico.**

- ◆ **Caracterizar el comportamiento cinético de la Lixiviación de Aluminio a partir de Caolín pretratado térmicamente.**

- ◆ **Caracterizar el comportamiento cinético de la reacción de síntesis de Amonoalunita a partir de soluciones amoniacales de sulfato de Aluminio.**

- ◆ **Caracterización Termogravimétrica de las reacciones de descomposición de Amonoalunita a Alúmina.**

Materiales y Métodos

1. CARACTERIZACION DEL CAOLIN

Con la finalidad de caracterizar fisicoquímicamente al mineral arcilloso que se empleó en este trabajo, se realizó un análisis cuantitativo elemental de los principales componentes del caolín y se obtuvieron registros de TGA, DTA, DRX, IR, área superficial y análisis granulométrico.

2. TRATAMIENTO TERMICO

Como se mencionó en los antecedentes, el tratamiento térmico del mineral es una operación indispensable en términos de lograr de forma eficiente la lixiviación ácida del Aluminio; sin embargo, la secuencia de transformaciones térmicas que presentan este tipo de aluminosilicatos impone fuertes restricciones desde el punto de vista operativo, creando con ello la necesidad de profundizar en el estudio de la relación que guardan estas dos operaciones. Así, se trató de establecer tanto una relación entre la pérdida de peso y la extensión de la deshidroxilación, como entre la pérdida de cristalinidad del mineral y la extensión de la deshidroxilación.

Para ello, se realizaron análisis de TGA, DTA, DRX e IR durante las transformaciones que presenta el caolín en el tratamiento térmico hasta los 1000° C. Además se trató de registrar la pérdida de cristalinidad del caolín durante su reacción de deshidroxilación, mediante un parámetro arbitrario basado en los difractogramas de rayos X.

Así mismo se realizaron ensayos para vincular el tratamiento térmico con la extracción de aluminio.

3. LIXIVIACIÓN

Para el estudio de la lixiviación ácida del caolín y con base en los resultados anteriores, se seleccionó aplicar un tratamiento térmico al caolín, que consistió en calentar en mufla eléctrica 10 g. de mineral expandidos en una placa de cerámica de 20.5 X 8 X 0.15 cm., por un período de 1 h. a 625 °C.

Se realizaron ensayos por lote para determinar el comportamiento cinético de la lixiviación del aluminio que contenían el mineral calcinado y una solución lixivante a base de iones sulfato y amonio en medio fuertemente ácido.

Posteriormente se realizaron ensayos a 0, 100, 300 y 600 rpm. a 60 y 93.5 °C con el fin de determinar la influencia de la velocidad de agitación y con ello obtener alguna información acerca del mecanismo de control de la reacción.

Se realizaron lixiviaciones a diferentes relaciones $\text{NH}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$ para una misma concentración de ácido sulfúrico, con la finalidad de conocer en que medida la presencia de iones amonio en la solución lixivante afecta el comportamiento cinético de la extracción.

Se realizaron lixiviaciones a diferentes concentraciones de ácido sulfúrico para determinar si había una mejora significativa en la velocidad de lixiviación.

Se realizaron lixiviaciones a cuatro distintas temperaturas para tratar de ajustar los datos a modelos propuestos en la literatura, determinar en su caso parámetros cinéticos y obtener información de los principales mecanismos involucrados en el control de la tasa de lixiviación.

4. SINTESIS DE AMONOALUNITA

La solución de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ equivalente a 30 g/l en Al_2O_3 , producto de la lixiviación ácida del metacaolín, fue tratada con varias concentraciones de amoníaco, en proporciones de 0.5:1 hasta 3:1 sobre Al_2O_3 , en un reactor a 200°C durante un lapso de 60 min. Una vez que se definió la relación de concentración más adecuada, se realizaron ensayos para determinar la influencia de la velocidad de agitación y con ello obtener alguna información acerca del mecanismo de control de la reacción (100, 300, 500, 800 y 1000 rpm.). Así mismo, se realizaron ensayos para determinar el efecto de la temperatura en la reacción de síntesis de la amonoalunita (100, 150, 190, 200, 220, 250, 270 y 300 °C).

Posteriormente se analizó el efecto de la presión sometiendo la mezcla reaccionante a presiones de 20, 100, 200 y 500 psia, mediante la inyección de nitrógeno. Con el monitoreo del comportamiento cinético de ensayos realizados a 150, 180 y 200°C se determinaron coeficientes cinéticos, que permitieran estimar una energía de activación para esta reacción. Finalmente, se realizaron ensayos de análisis fisicoquímico para la caracterización de la Amonoalunita.

5. DESCOMPOSICION TERMICA DE AMONOALUNITA

Por último, se realizaron ensayos de descomposición isotérmica en un equipo de Análisis Térmico así como en mufla eléctrica de muestras de 1 g de la Amonoalunita obtenida, para identificar las transformaciones propuestas en la literatura para los minerales del grupo de la Alunita.

RESULTADOS

CARACTERIZACION DEL CAOLIN

Inicialmente se determinó la composición en Alúmina y óxido férrico de cuatro Caolines nacionales, con el fin de elegir un mineral representativo que permitiera correlacionar sus propiedades con la información bibliográfica. En la tabla 2 se muestran los resultados:

Tabla 2. Composición en Al_2O_3 y Fe_2O_3 de muestras de Caolines Nacionales.

| Mineral | Al_2O_3 | Fe_2O_3 |
|-------------------------------------|-----------|-----------|
| Caolín de la Compañía Funco | 16.9% | 0.43% |
| Caolín de Coacoyula de Álvarez Gro. | 40.39% | 0.214% |
| Caolín de la compañía Kevit (viejo) | 40.4% | 0.34% |
| Caolín de la compañía Kevit (nuevo) | 37.42% | 0.29% |

Considerando las propiedades fisicoquímicas y la homogeneidad de las muestras, fue que se eligió el Caolín Kevit viejo para realizar los estudios posteriores. En la tabla 3 se muestra el análisis granulométrico de este mineral; con el que se identifica que es prácticamente un talco, imposibilitando hacer ensayos a diferentes tamaños de partícula.

Tabla 3. Análisis granulométrico del Caolín Kevit viejo

| # de malla | Apertura (μm) | % |
|------------|----------------------|-------|
| +100 | + 149 | 2.16 |
| 100-200 | 149 - 74 | 1.496 |
| 200-300 | 74 - 47 | 7.85 |
| 300-400 | 47 - 37 | 12.9 |
| -400 | - 37 | 75.59 |

En la Figura 7 se muestra el espectro de Infrarrojo del Caolín Kevit viejo, haciéndose referencia a las principales bandas de absorción, las cuales en su mayoría se correlacionan con espectros reportados para otros caolines. (Marel, 1976)

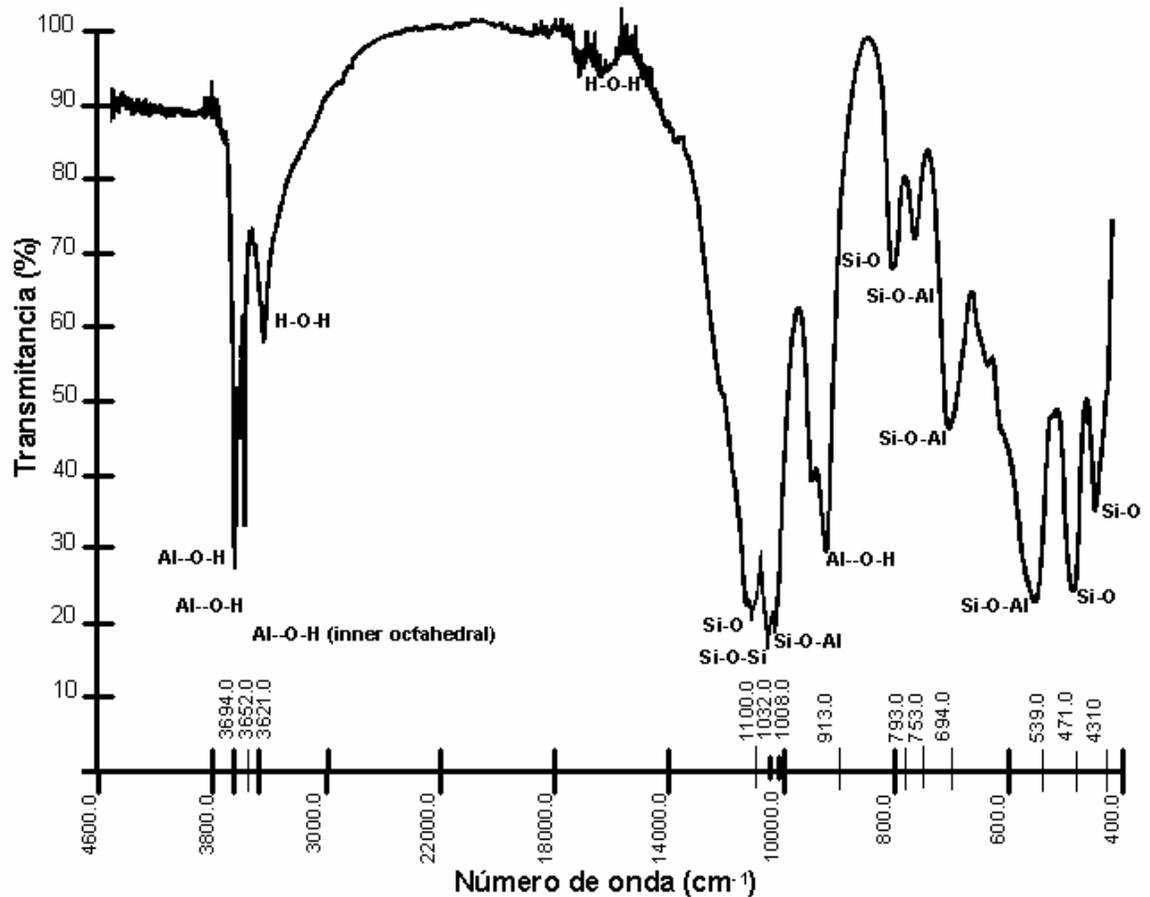


Figura 7. Espectro de Infrarrojo del Caolín Kevit Viejo.

Con respecto al análisis de difracción de RX empleando la técnica de polvos, en la Figura 8 se muestra el difractograma de una muestra sin tratamiento térmico, en el cual se reconoce que posee la estructura cristalina representativa de minerales similares; no obstante que se presentan bandas de difracción relacionadas con materiales a base de cuarzo del tipo Cristobalita (*).

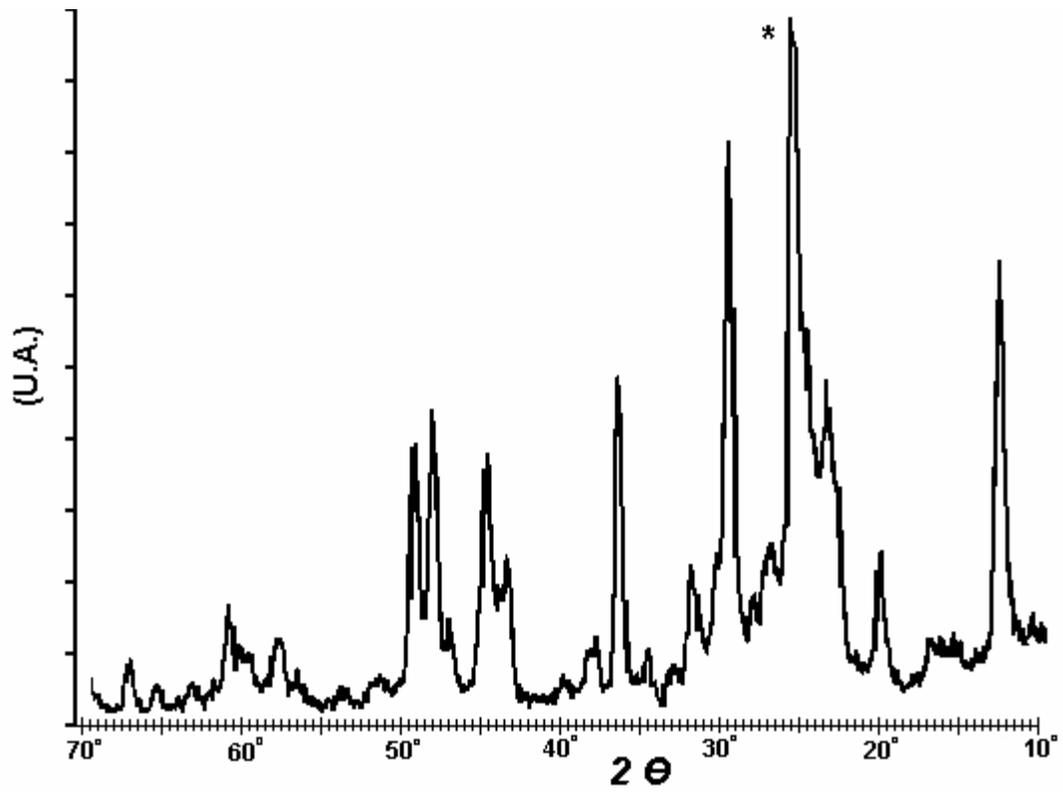


Figura 8. Difractograma de RX del Caolín Kevit Viejo.

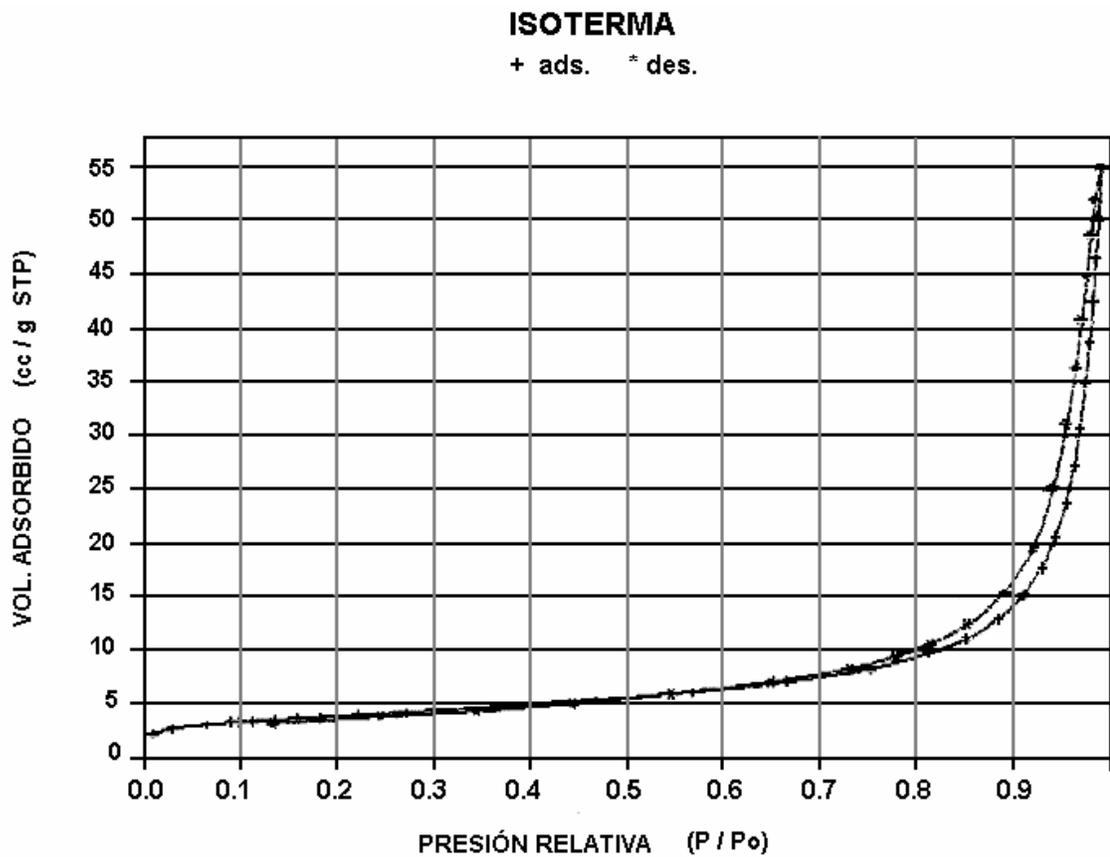


Figura 9. Isotherma de Adsorción-Desorción del Caolín Kevit Viejo.

Asimismo, se llevaron a cabo ensayos de fisisorción de nitrógeno sobre el Caolín (figura 9) con el objetivo de determinar propiedades texturales como el área superficial y el diámetro promedio de poro, obteniéndose los siguientes resultados:

| | |
|---|----------------|
| Área Superficial (BET) | 13.667 sq. m/g |
| Diámetro promedio de poro (BET) | 193.18 Å |
| Diámetro promedio de poro Adsorción (BJH) | 212.32 Å |
| Diámetro promedio de poro Desorción (BJH) | 196.82 Å |

El análisis Termogravimétrico y el Térmico Diferencial (Figuras 10 y 11) muestran un proceso endotérmico entorno de los 450°C ligado a una pronunciada pérdida de peso, y una transformación exotérmica alrededor de los 900°C sin cambio apreciable en la masa del mineral, lo cual sugiere una transición entre fases.

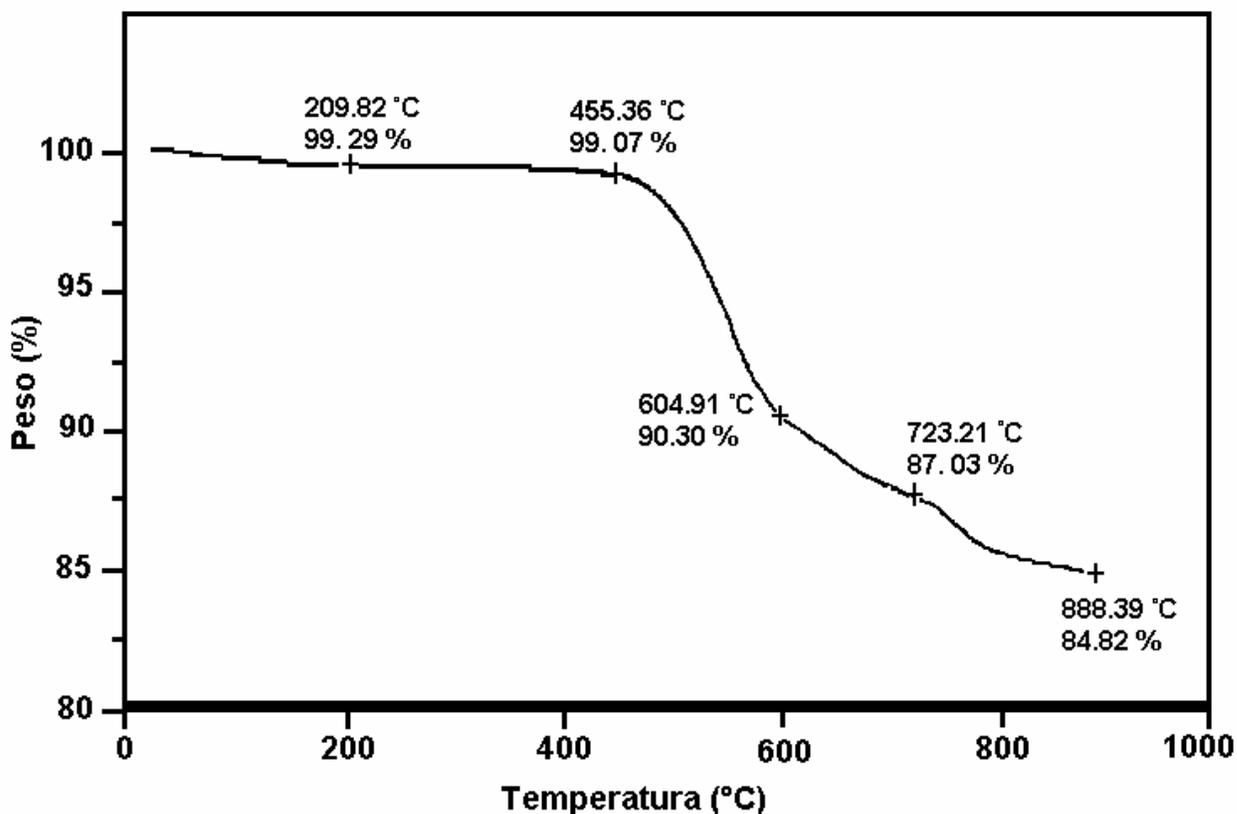


Figura 10. Termograma del Caolín Kevit Viejo.

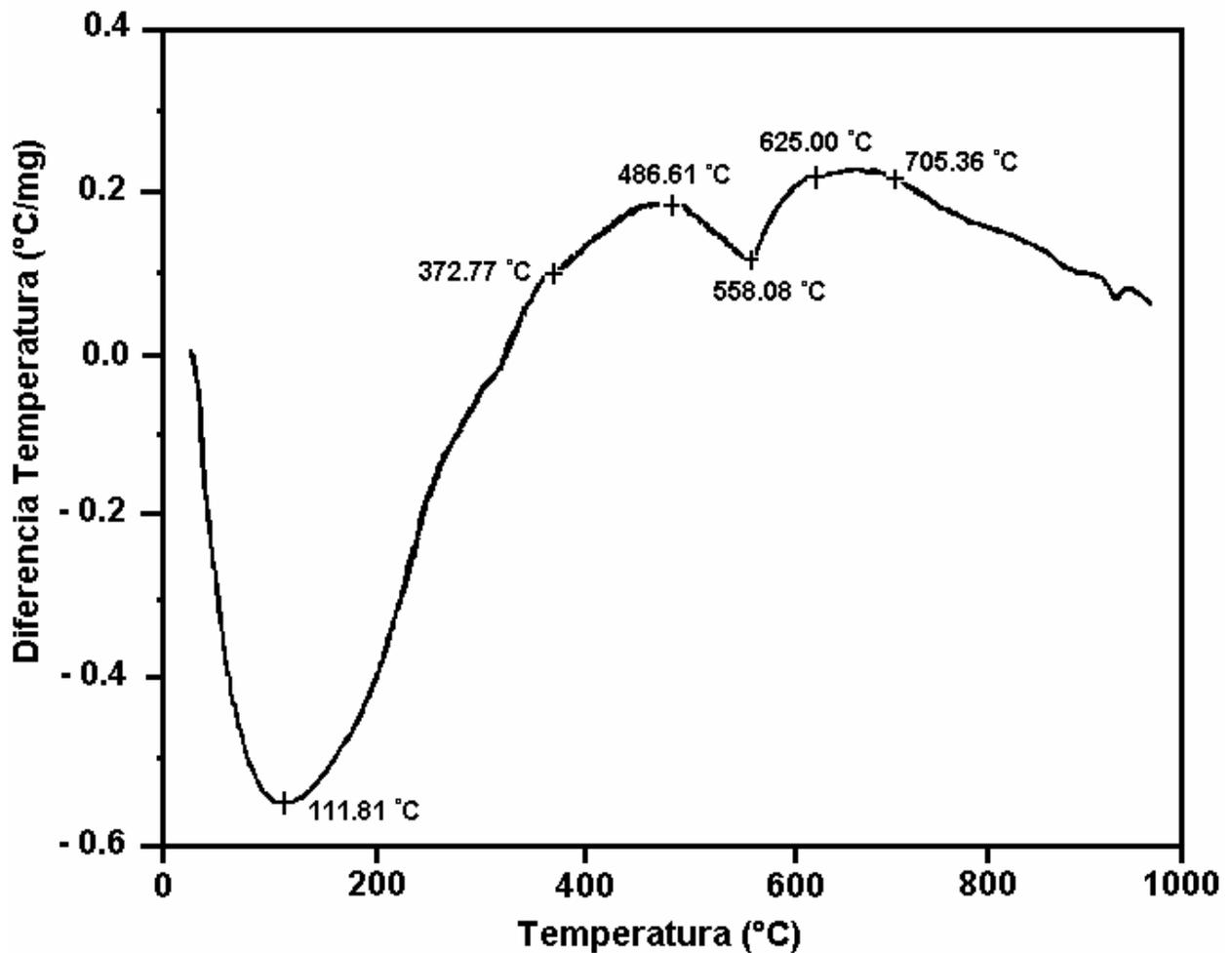


Figura 11. Análisis Térmico Diferencial del Caolín Kevit Viejo.

Posteriormente se realizó un análisis de Dilatometría (Figura 12) con la intención de relacionar el grado de compactación del mineral con el tratamiento térmico, observándose que el proceso endotérmico que inicia por los 450°C tiene vinculada una marcada contracción del Caolín, la cual progresa al parecer hasta el término de una transformación por allá de los 650°C, para continuar compactándose con otra tendencia hasta los 800°C.

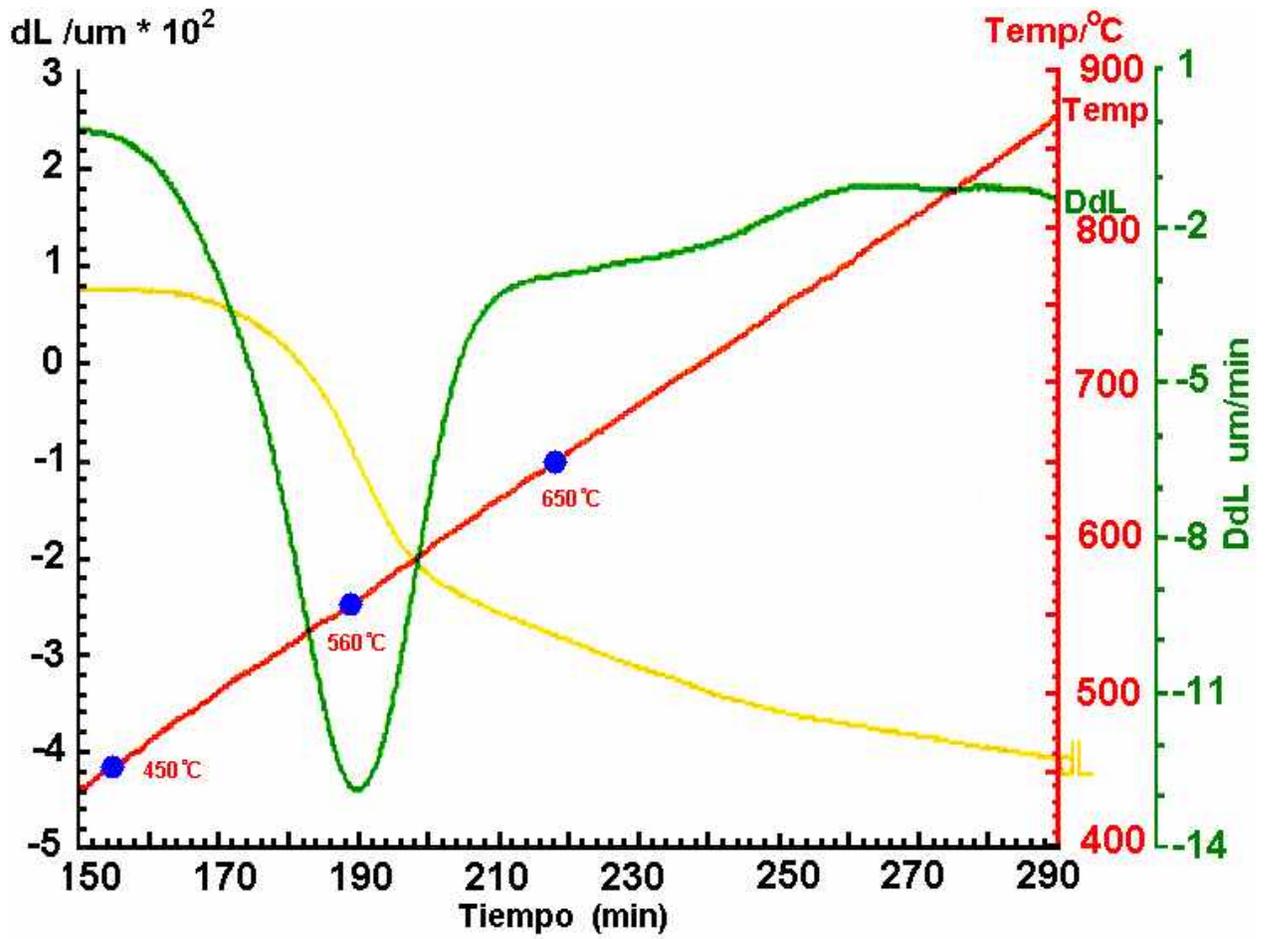


Figura 12. Diagrama de Dilatometría del Caolín Kevit Viejo.

TRATAMIENTO TERMICO

Se realizaron análisis termogravimétricos a muestras de 5g, 10g y 50g del Caolín Kevit viejo. Los resultados se presentan en la Figura 13, y en ella puede observarse que si bien los perfiles de temperaturas son similares, existe una ligera disminución en los porcentajes de pérdida de peso a medida que la cantidad de muestra se incrementa. Así mismo se identifica, que la reacción de deshidroxilación del mineral inicia en torno de los 450°C.

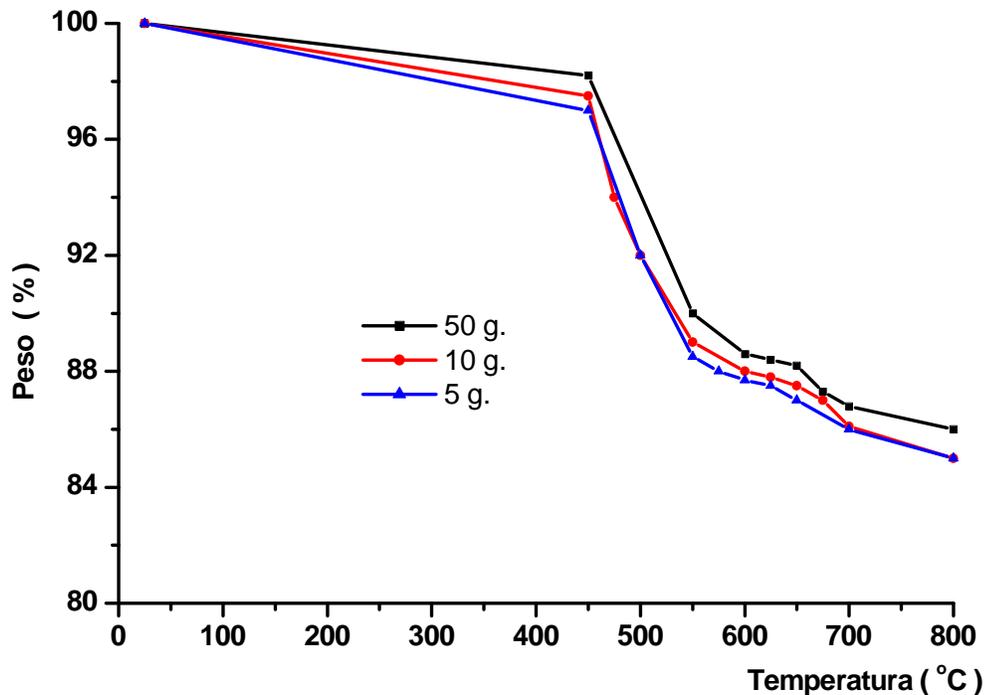
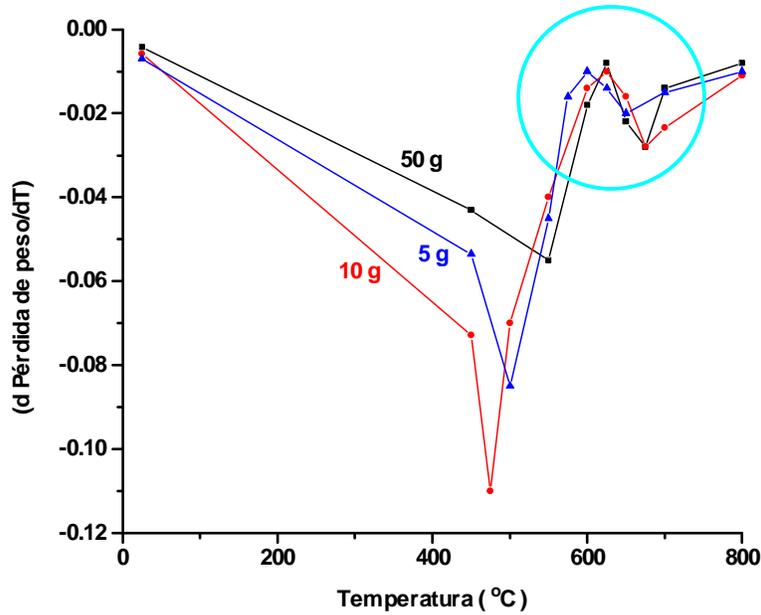


Figura 13. Pérdida de Peso en función de la Temperatura de Calcinación, para diferentes tamaños de muestra. Tratamiento Térmico 1 h.

Al graficar la primera derivada de los termogramas anteriores puede verse (Figura 14), que independientemente del efecto de la cantidad de mineral en el rango analizado, el cual desplaza ligeramente las gráficas, la velocidad con la que pierde peso el mineral disminuye asintóticamente a medida que la temperatura se acerca a los 630°C; pareciera que una parte de la deshidroxilación, la que corresponde a los oxhidrilos más “fáciles” llega a su término; para alcanzar subsecuentemente la energía de activación que permite continuar la formación de agua a partir de los oxhidrilos más lejanos (difíciles).



Gráfica 14. Primera derivada de la pérdida de Peso en función de la Temperatura de Calcinación, para diferentes tamaños de muestra. Tratamiento Térmico 1 h.

Los registros de difracción de RX para diferentes tratamientos térmicos (Figura 15), donde se observa que a 400°C prácticamente permanece inalterada la estructura cristalina y que a 450°C la reacción avanzó sólo ligeramente, aún a tiempos de calentamiento prolongados; permitieron establecer el inicio de la reacción de deshidroxilación

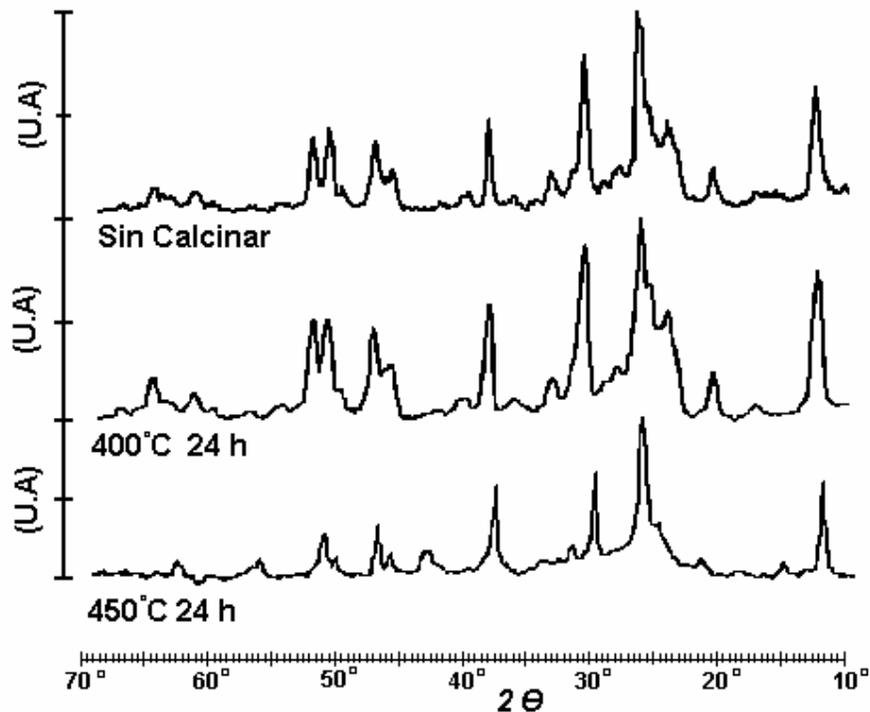


Figura 15. Termodifractogramas de RX Caolín Kevit viejo. Sin calcinar, 400°C 24 h y 450°C 24 h.

Una vez que se identificó que la reacción de deshidroxilación de mineral inicia alrededor de los 450°C y que la cantidad de material tiene efecto sobre el comportamiento Termogravimétrico, se realizaron ensayos para observar que la pérdida de peso se da progresivamente a medida que avanza la descomposición a temperatura constante. (Figura 16)

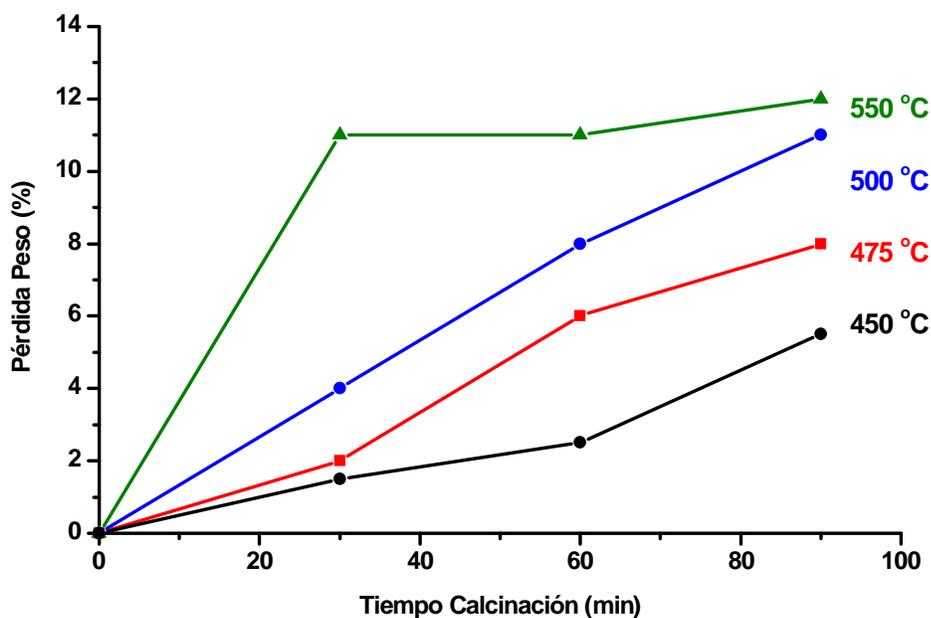


Figura 16. Termograma Isotérmico de Caolín. 450°C 475°C, 500°C y 550°C. 10 g de muestra.

Los resultados anteriores guardan relación con los espectros de infrarrojo (Figura 17), donde se observa que las bandas características de la presencia de oxhidrilos alrededor de los 3600 cm^{-1} y 930 cm^{-1} disminuyen progresivamente con el tratamiento térmico del Caolín.

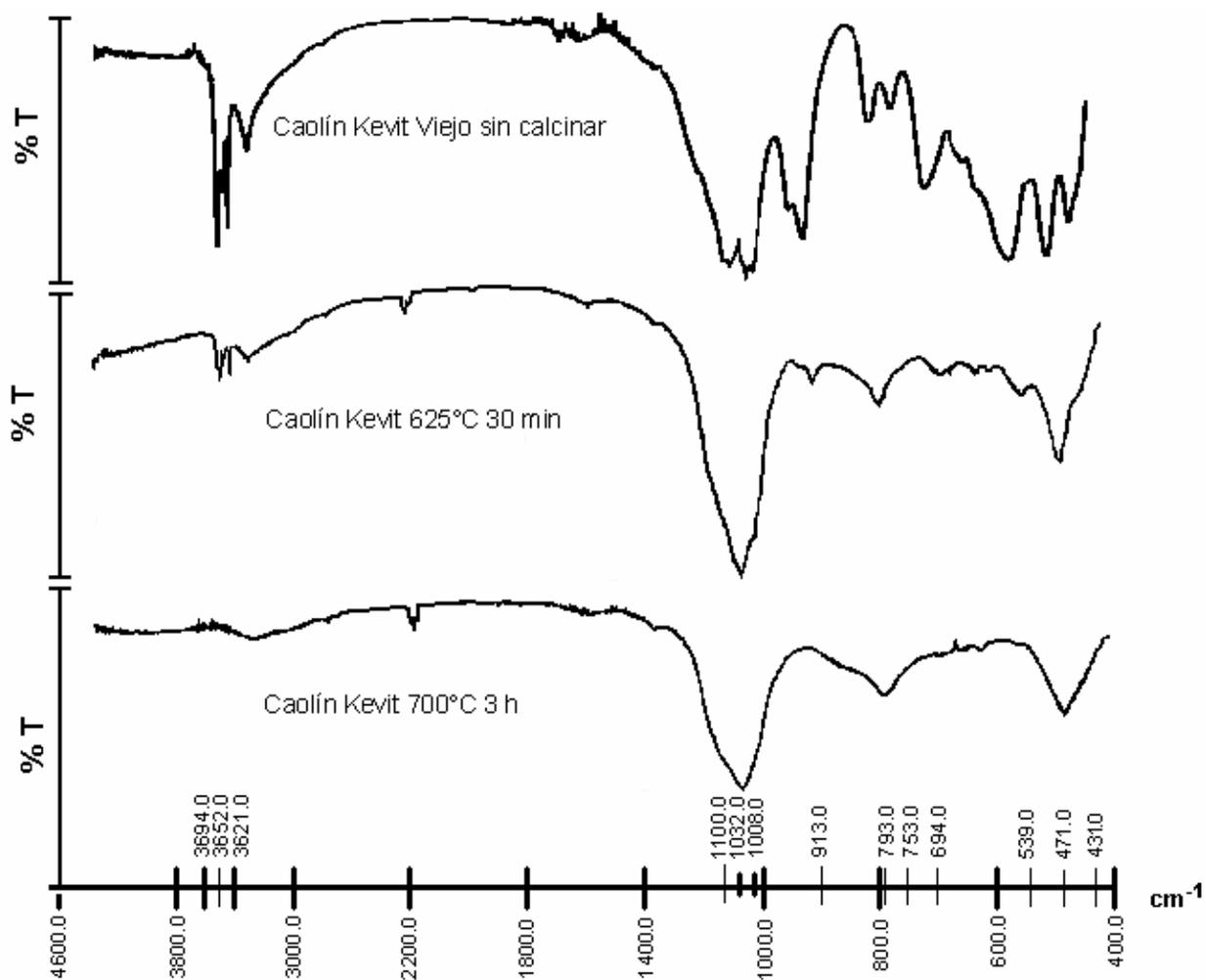


Figura 17. Espectros de Infrarrojo del Caolín Kevin viejo sometido a diferentes tratamientos Isotérmicos. 10 g de muestra.

Asimismo, en la Figura 18 puede verse el comportamiento isotérmico a 580°C de una muestra de 50 g. El mineral, con el transcurso del tiempo no cesa de deshidroxilarse, no obstante que asintóticamente se acerca a un porcentaje máximo de pérdida de peso del 12 %.

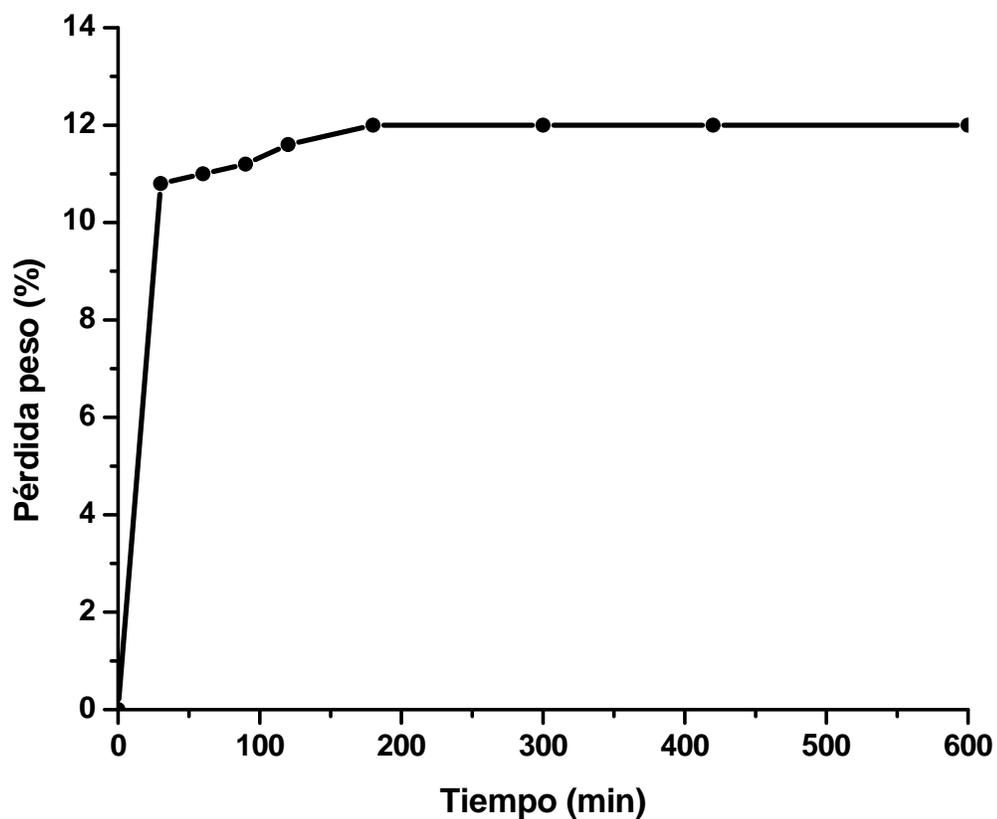


Figura 18. Termograma Isotérmico de Caolín. 580°C 50g de muestra.

De la misma manera, los difractogramas de RX de muestras tratadas a una misma temperatura durante diferentes intervalos, muestran una disminución progresiva del arreglo cristalino del mineral una vez que ha iniciado la reacción de deshidroxilación. (Figuras **19** y **20**)

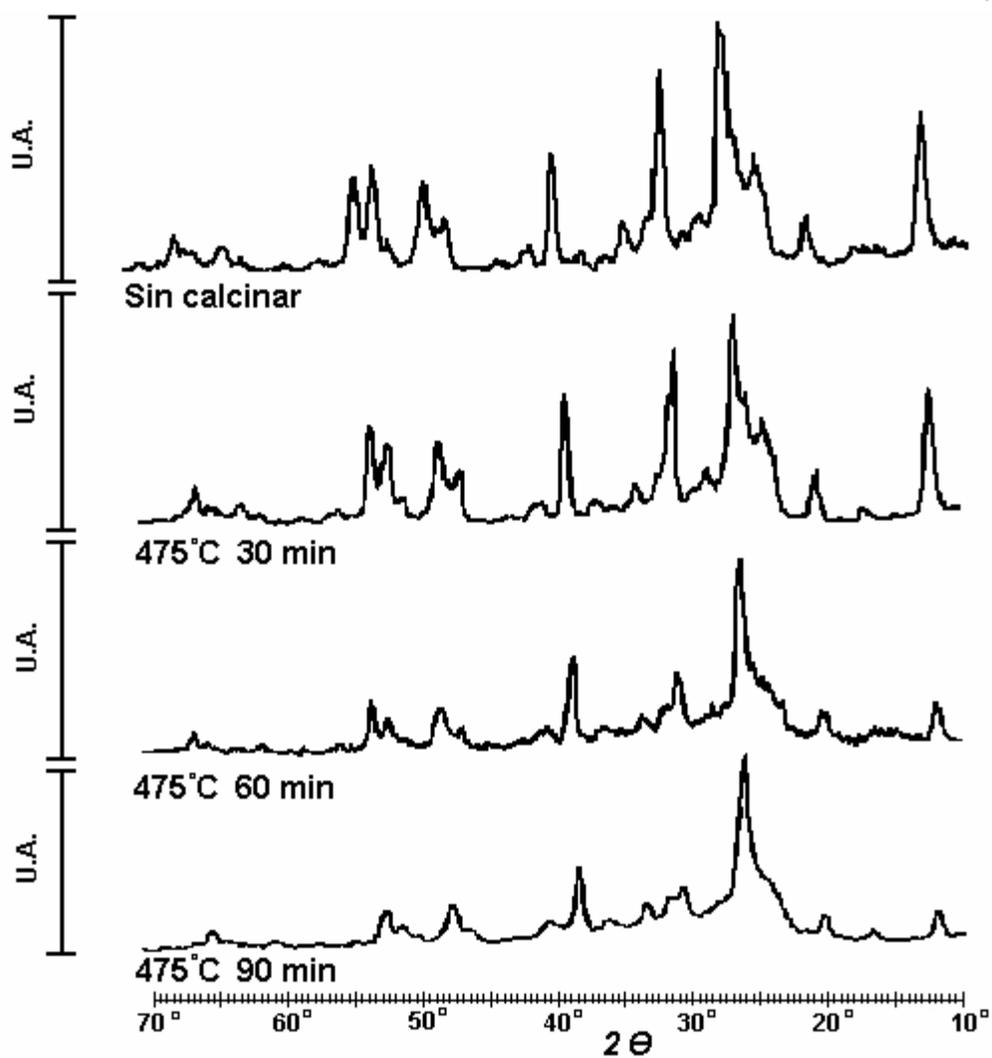


Figura 19. Termodifractogramas de RX del Caolín Kevit viejo. Sin calcinar, y a 475°C por 30, 60 y 90 min. 10 g de muestra.

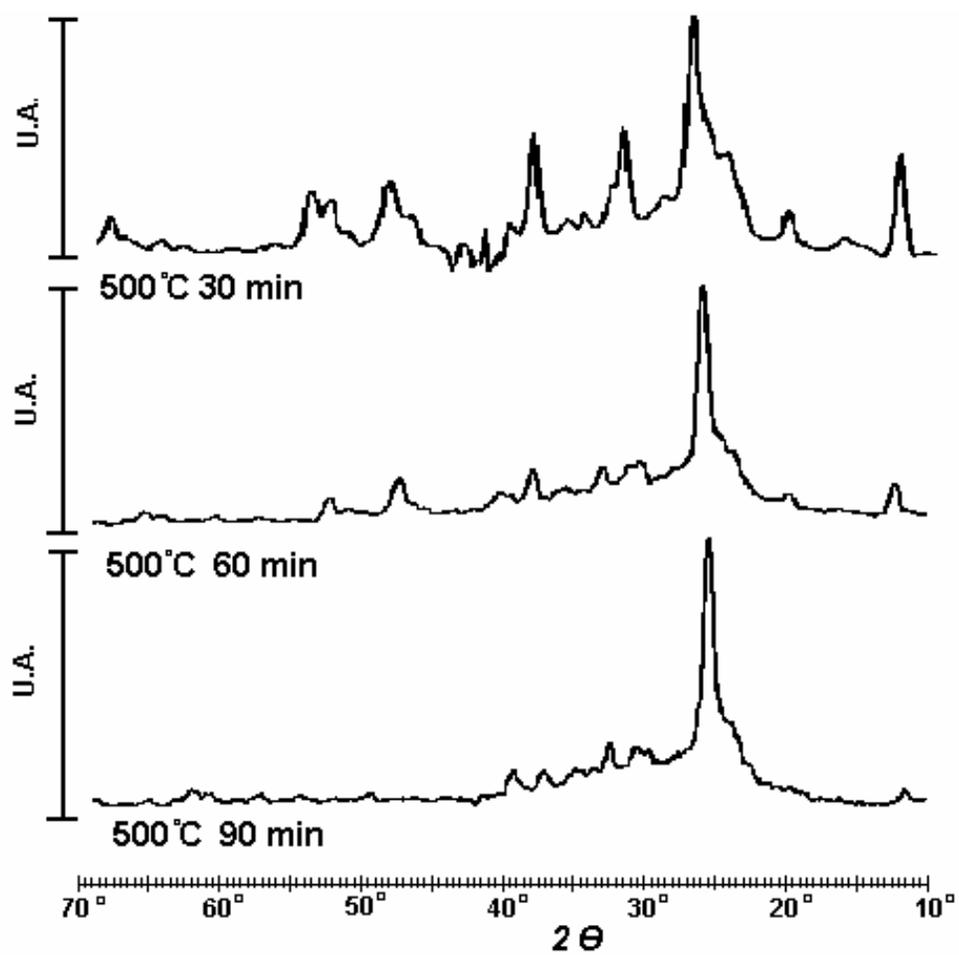


Figura 20. Termodifractogramas de RX del Caolín Kevit viejo. Sin calcinar, y a 500°C por 30, 60 y 90 min. 10 g de muestra.

Tratamiento Térmico y Parámetro de Cristalinidad

En la Figura 21 se presentan los registros agrupados de RXD a diferentes temperaturas; en este Termodifractograma puede distinguirse que la banda de difracción debida a la impureza de cuarzo clasificada como Cristobalita, permanece prácticamente sin cambio; mientras que las principales bandas relativas al Caolín desaparecen progresivamente conforme se incrementa la temperatura.

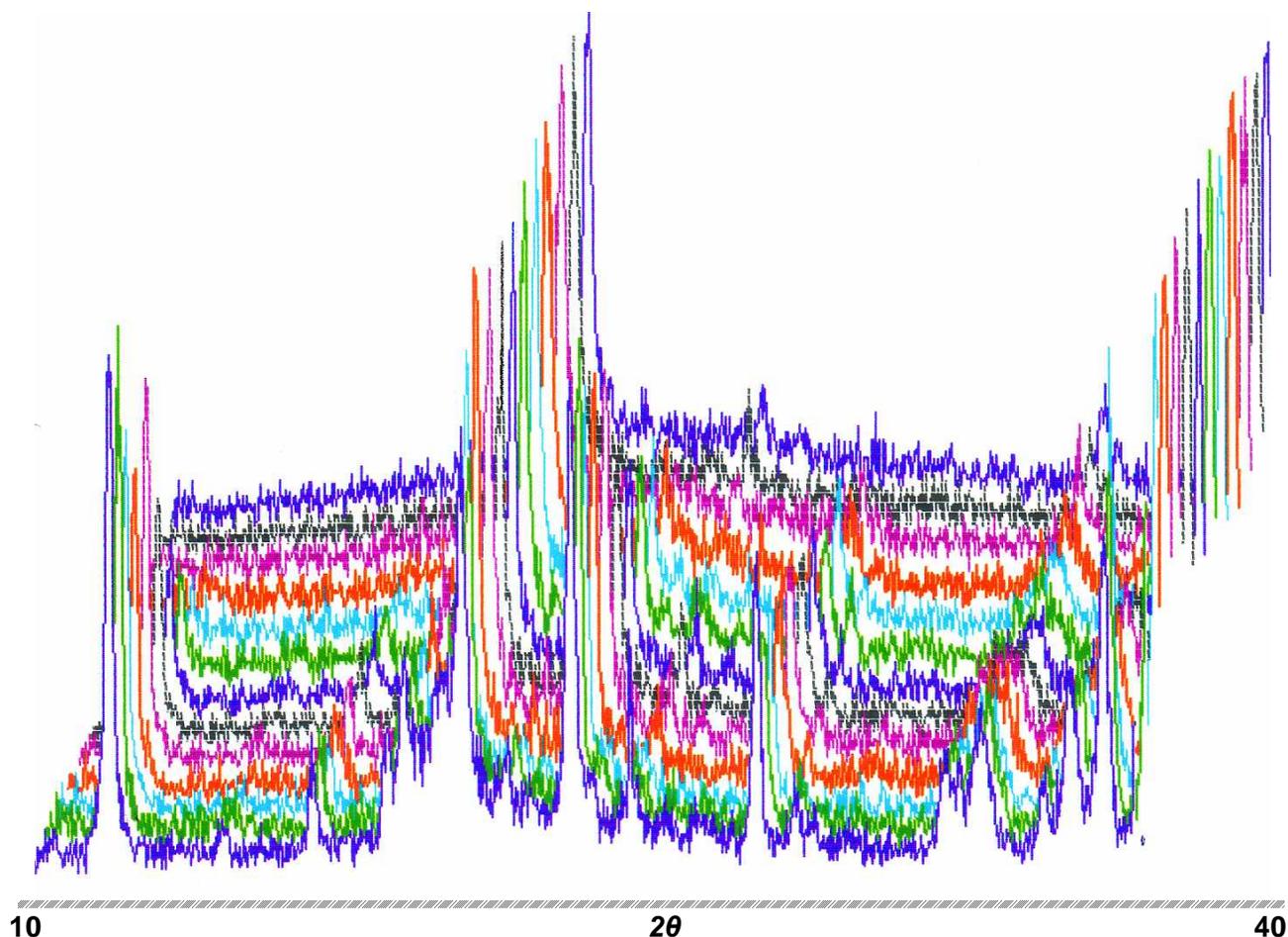


Figura 21. Termodifractograma de RX del Caolín Kevit viejo.
 20°C, 100°C, 300°C, 400°C, 425°C, 450°C, 475°C, 500°C, 550°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C.
 Vel. de calentamiento 0.2°C/min. Vacío 2×10^{-4} Torr.

Este comportamiento sugirió la posibilidad de relacionar la disminución de las intensidades de las bandas características del Caolín con el tratamiento Térmico. En la literatura (Hinckley, 1963 y Plancon, 1988) se han reportado diferentes índices ó parámetros para estimar el grado de desorden en la estructura cristalina de varios Caolines, y en ellos se refieren cocientes de la suma de las alturas de algunas de las principales bandas de difracción referidas a la línea base entre picos y a la línea base de fondo.

Con estos antecedentes, y considerando la invariabilidad de la banda de Cristobalita pensada como un estándar interno, se procedió a sumar las intensidades relativas de cuatro de las principales bandas de difracción del Caolín referidas a la altura del pico de Cristobalita; expresando con ello un parámetro que trata de estimar la cristalinidad remanente al tratamiento térmico progresivo. (Figura 22)

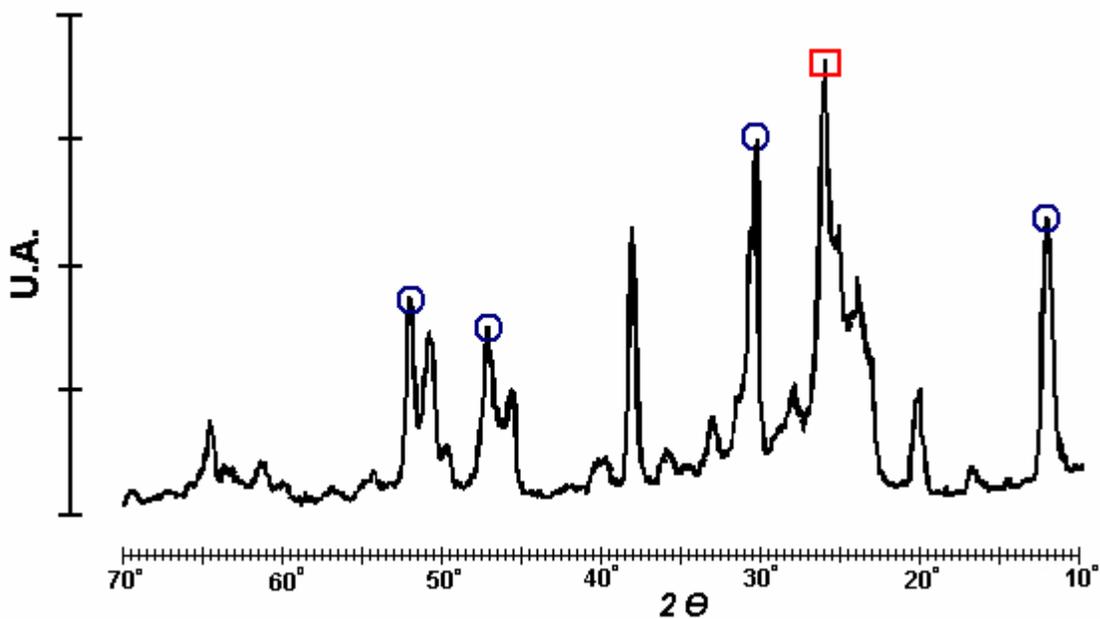


Figura 22. Espectro de difracción en donde se muestran las reflexiones características para estimar el parámetro de cristalinidad.

El parámetro de cristalinidad se definió para tratar de establecer la relación entre la pérdida de peso ligada a la deshidroxilación con las transformaciones en la red cristalina del mineral, y posteriormente referirlas al comportamiento en la lixiviación ácida del Aluminio.

En la Figura 23 se muestra la similitud que guardan los comportamientos entre la pérdida de peso del Caolín y el parámetro de cristalinidad definido en los párrafos precedentes. Sin embargo, se observa que el intervalo de monitoreo del avance de la reacción de deshidroxilación mediante el parámetro de cristalinidad con una hora de tratamiento térmico, sólo comprende el comportamiento mostrado por el mineral entre los 400°C y los 500°C aprox. en donde el mineral alcanza el 75% de la pérdida de peso total.

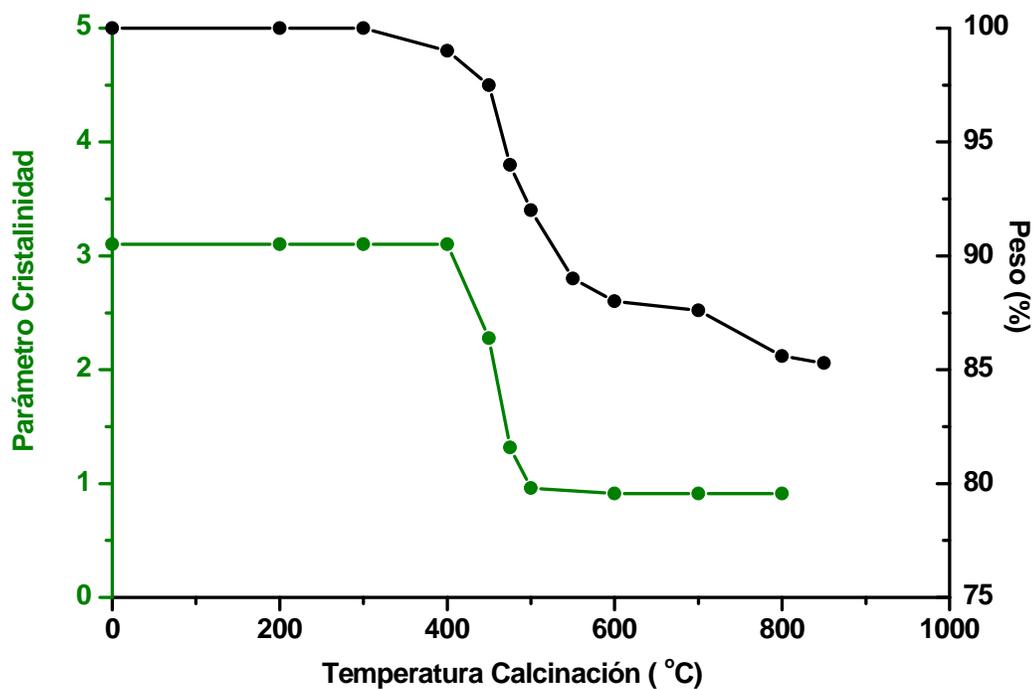


Figura 23. Parámetro de Cristalinidad y Pérdida de Peso en función de la Temperatura de Calcínación. Tratamiento Térmico 1 h, 10 g de muestra.

Dentro del intervalo de 400°C a 500°C se realizaron al mineral ensayos isotérmicos a diferentes tiempos de tratamiento (Figuras 24, 25 y 26); observándose que la pérdida de peso y la cristalinidad del Caolín guardan una estrecha relación, al menos, hasta el momento en que se destruye el arreglo cristalino del Aluminosilicato.

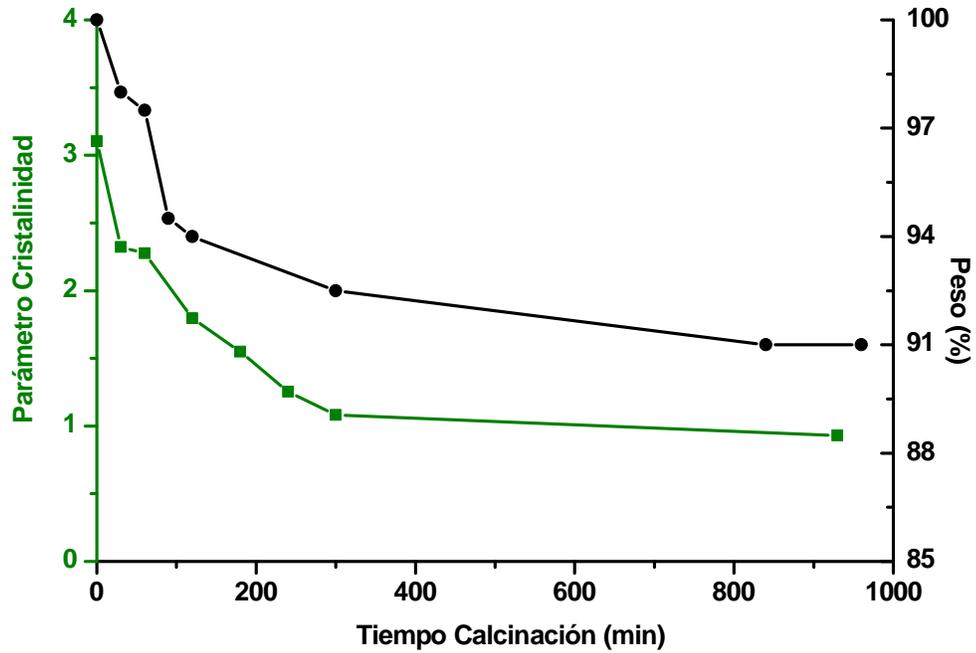


Figura 24. Comportamiento Cinético del Parámetro de Cristalinidad y la Pérdida de Peso a 450°C, 10 g de muestra.

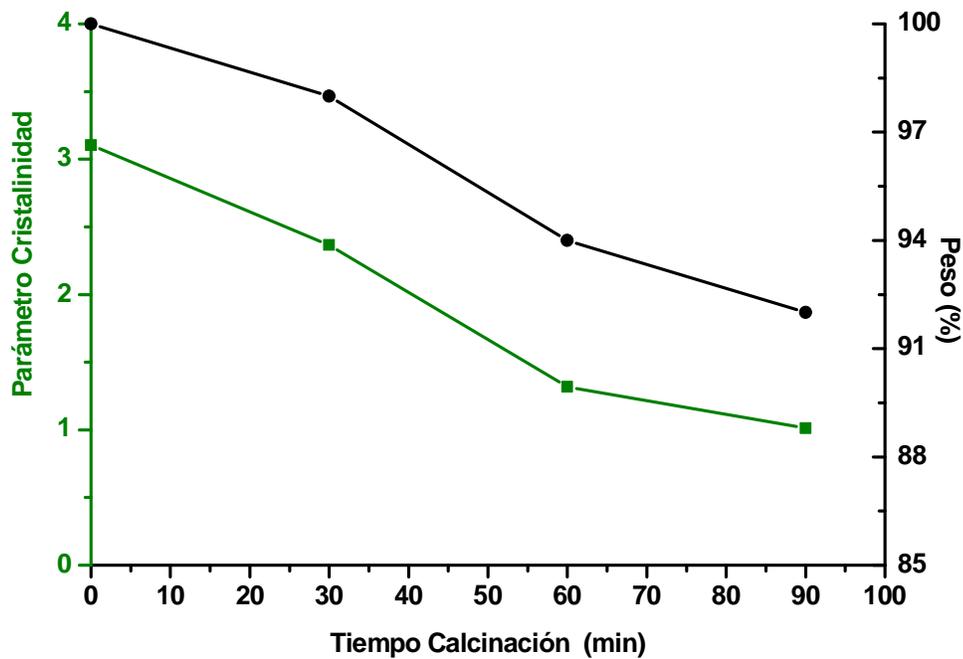


Figura 25. Comportamiento Cinético del Parámetro de Cristalinidad y la Pérdida de Peso a 475°C, 10 g de muestra.

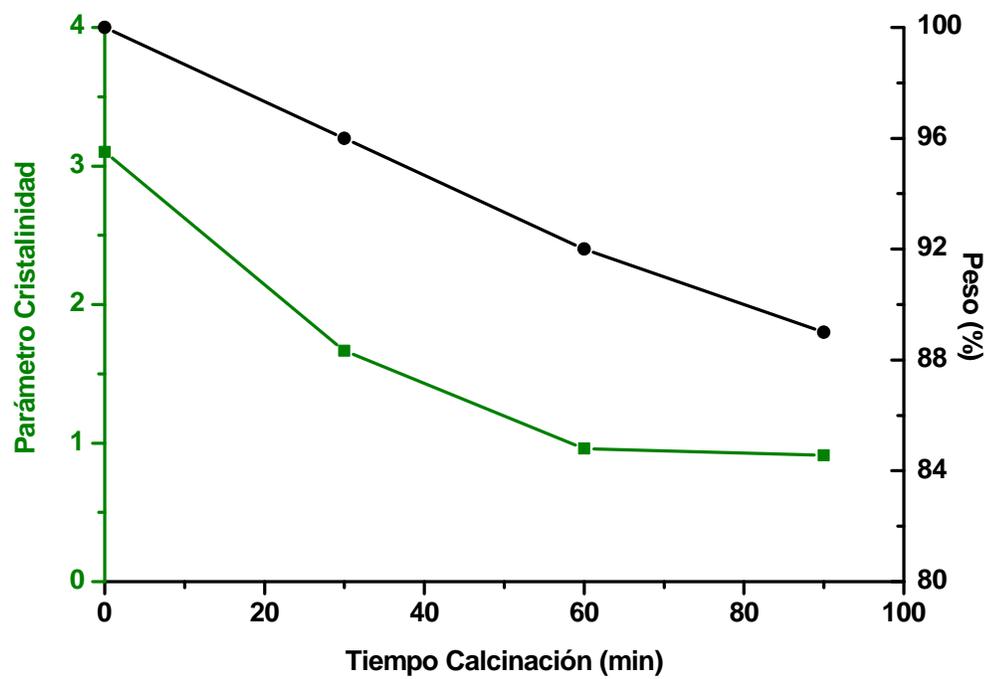


Figura 26. Comportamiento Cinético del Parámetro de Cristalinidad y la Pérdida de Peso a 500°C, 10 g de muestra.

LIXIVIACION

Parámetro de Cristalinidad y Lixiviación

Se realizaron ensayos de lixiviación a 93.5 °C durante 45 min. de muestras tratadas térmicamente durante 1 h. a diferentes temperaturas en el intervalo de temperatura ambiente a 700 °C. Para ello, se empleó una solución de H₂SO₄ a 1.2 veces la cantidad estequiométrica relativa a una concentración de 30 g/l del mineral calcinado. En la Figura 27 se observa que la lixiviación de Aluminio guarda una marcada relación inversa con el parámetro de cristalinidad entre los 400°C y los 500 °C, lo que sugiere que en un primer estadio la destrucción de la red cristalina debida a la deshidroxilación, causa que la disposición a la lixiviación aumente notablemente (aprox. 81 % del total a esas condiciones). Sin embargo, el restante incremento en la lixiviación (aprox. 19 % del total) no es posible relacionarlo con el parámetro de cristalinidad.

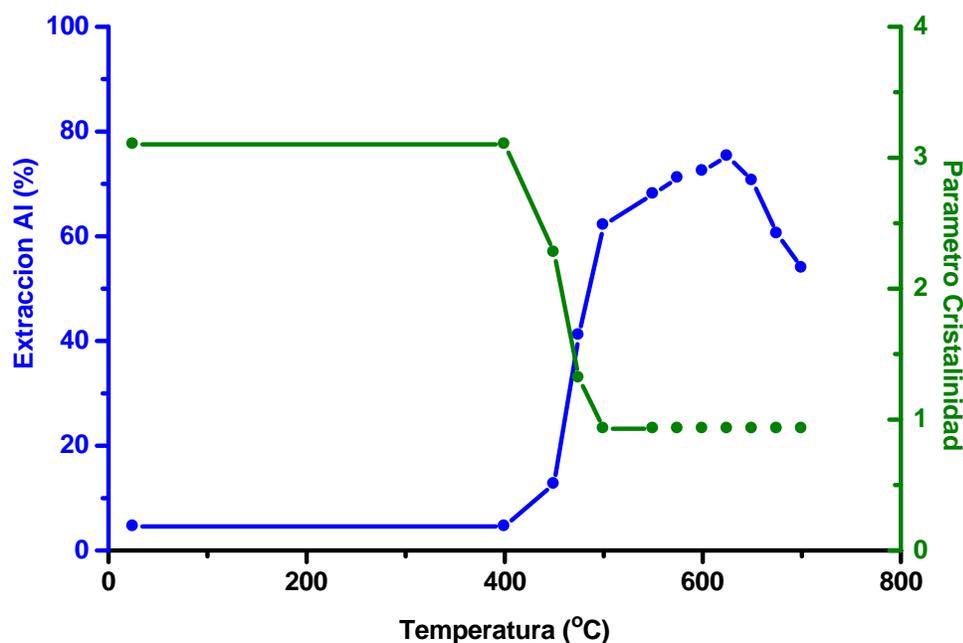


Figura 27. Extracción de Aluminio y Parámetro de cristalinidad en función de la temperatura de calcinación. Tratamiento térmico de 1 h, 10 g de muestra. Lixiviación 93.5°C y 45 min.

Asimismo, puede apreciarse que en la última porción de la gráfica, el porcentaje de extracción de Aluminio disminuye conforme se incrementa la temperatura del tratamiento térmico a estas condiciones.

Dentro del intervalo de 400 °C a 500°C, se realizaron ensayos de lixiviación del Aluminio y del Hierro contenidos en el mineral tratado isotérmicamente a diferentes tiempos de calcinación. En las Figuras 28, 29 y 30 se muestra que los porcentajes de extracción de Aluminio y Hierro guardan una relación inversa con el parámetro de Cristalinidad; es decir, a medida que se destruye la red cristalina del Caolín la disponibilidad de ambos metales a la lixiviación aumenta. En particular se observa que en este intervalo, el hierro presenta mayor facilidad a abandonar la estructura del mineral.

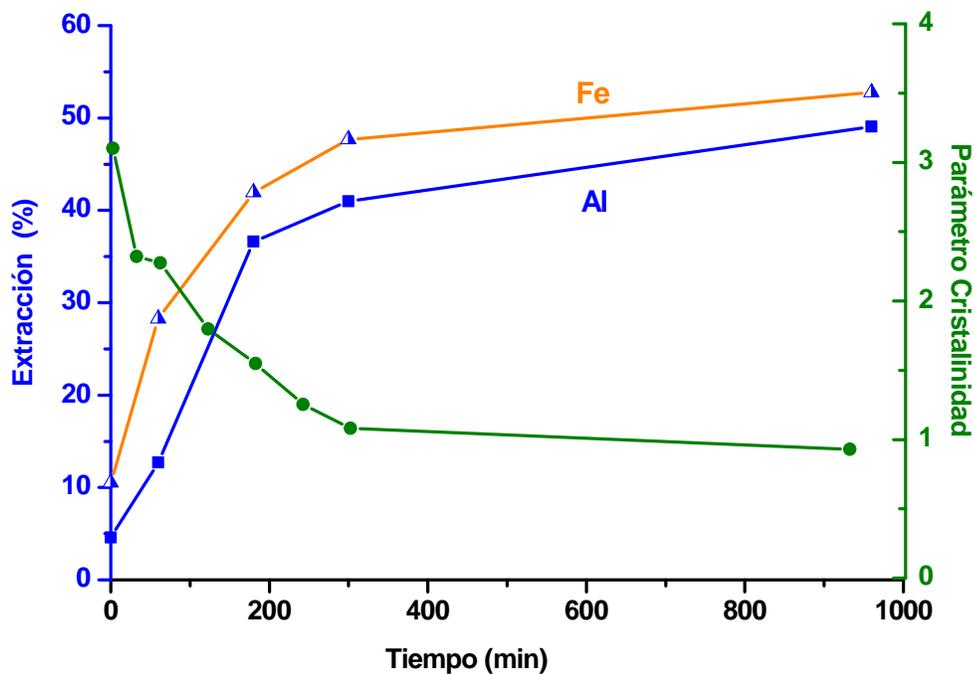


Figura 28. Parámetro de Cristalinidad y extracción de Hierro y Aluminio en función del tiempo de Calcinación a 450°C ,10 g de muestra. Lixiviación 93.5°C y 45 min.

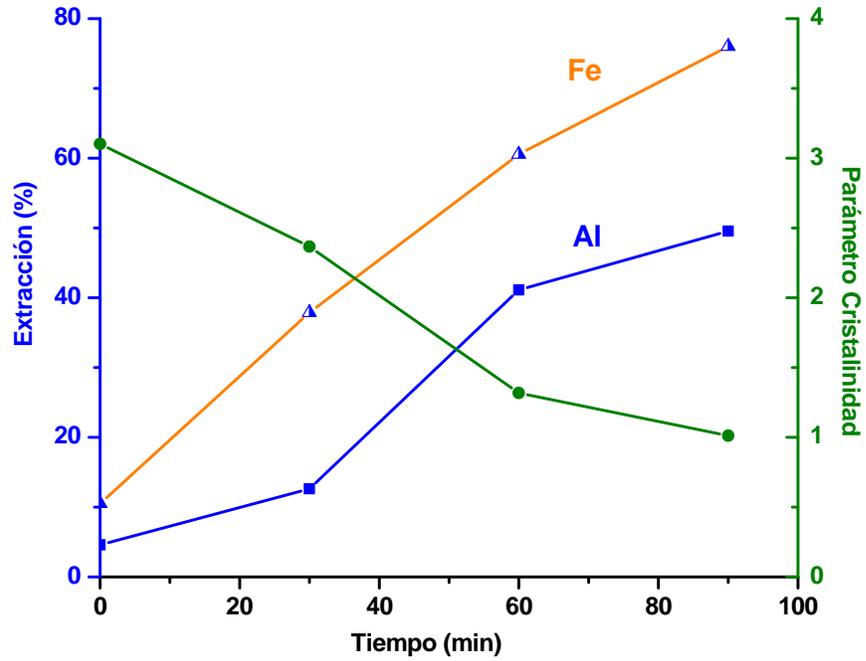


Figura 29. Parámetro de Cristalinidad y extracción de Hierro y Aluminio en función del tiempo de Calcinación a 475°C, 10 g de muestra. Lixiviación 93.5°C y 45 min.

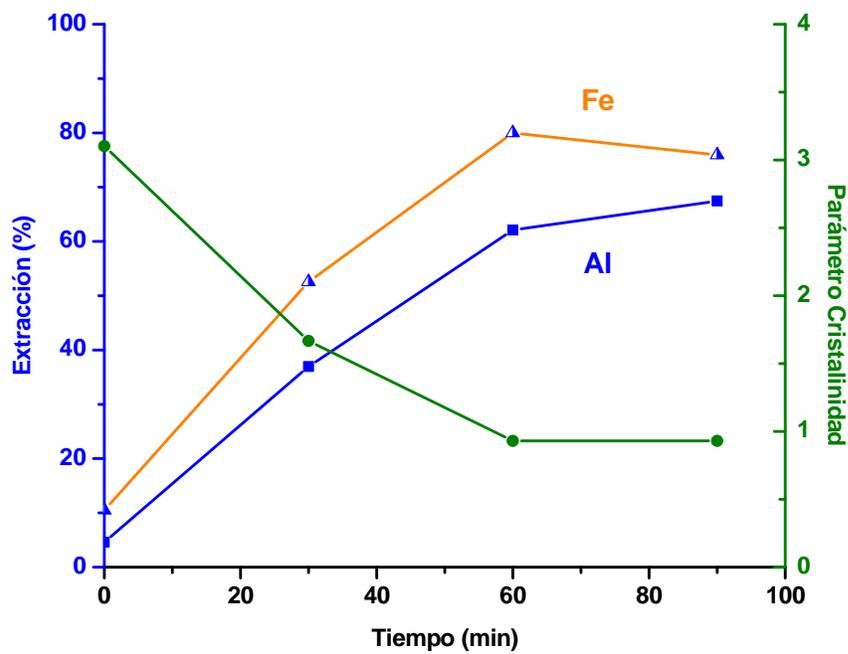


Figura 30. Parámetro de Cristalinidad y extracción de Hierro y Aluminio en función del tiempo de Calcinación a 500°C 10 g de muestra. Lixiviación 93.5°C y 45 min.

Pérdida de peso – Lixiviación

En la Figura 31 se muestran los resultados de los ensayos de lixiviación de Aluminio a 93.5 °C durante 1 hora, a muestras de 10 g de Caolín tratadas isotérmicamente a diferentes tiempos de calcinación. En ella se observa que con tratamientos térmicos por debajo de los 700 °C es posible recuperar a esas condiciones aprox. el 85 % del Aluminio contenido en el Caolín; sin embargo, ya a 625 °C se observa que si se incrementa el tiempo de calcinación, la extracción de Aluminio empieza a disminuir.

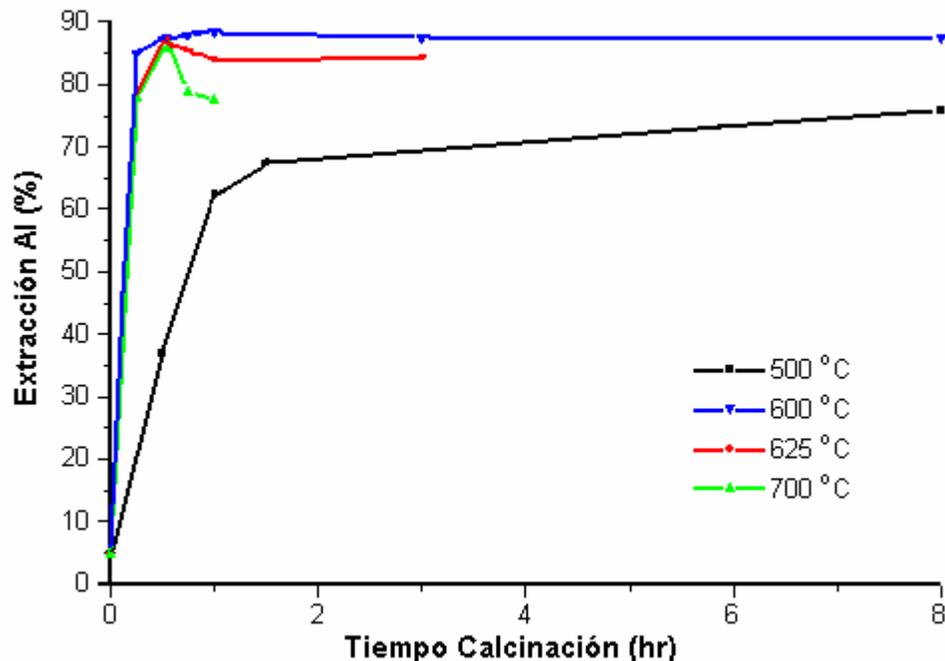


Figura 31. Extracción de Aluminio en función del tiempo de tratamiento térmico a diferentes temperaturas, 10 g de muestra. Lixiviación 93.5°C y 1 h.

Tratando de relacionar el comportamiento a la lixiviación de Aluminio con la pérdida de peso del mineral durante el tratamiento térmico, se realizaron ensayos de lixiviación a 93.5 °C durante 45 min. a muestras de 10 y 50 g de mineral tratado térmicamente por 1 hora a diferentes temperaturas. En la Figura 32 se puede observar que en el intervalo de 500 a 600 °C para ambas masas de calcinación, la extracción de Aluminio se incrementa casi proporcionalmente con la pérdida de peso durante el tratamiento térmico. Sin embargo, a temperaturas superiores a los 600 °C para estas masas de calcinación, no obstante que la pérdida de peso continua incrementándose a menor rapidez, la extracción de Aluminio alcanza un máximo para después disminuir.

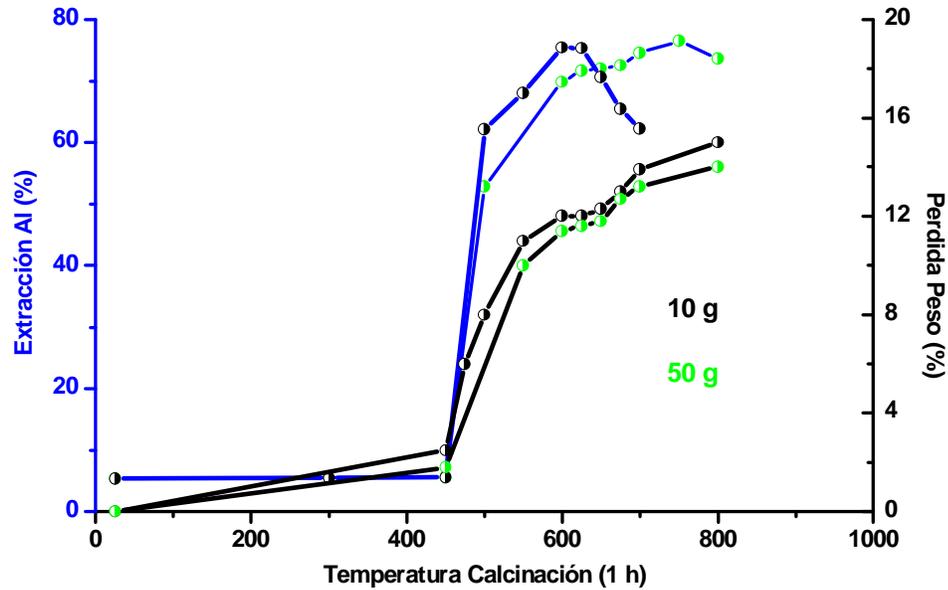


Figura 32. Extracción de Aluminio en función de la temperatura. Tratamiento térmico de 1 h, 10 y 50 g de muestra. Lixiviación 93.5°C y 45 min.

Con la intención de profundizar en la relación que pudieran guardar la lixiviación del Aluminio con la pérdida de peso en el intervalo de 500 a 700 °C se realizaron ensayos de lixiviación del mineral a 93.5°C durante 45 min. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 33, en donde se observa que por debajo de los 575 °C la pérdida de peso se incrementa proporcionalmente con la temperatura para 10 g de masa de calcinación. Por encima de los 575 °C y antes de los 650 °C el mineral prácticamente no presenta incremento en la pérdida de peso; para finalmente, pero con menor rapidez, continuar incrementándose la pérdida de peso más allá de los 650 °C. Al parecer, es en el momento en que termina el comportamiento asintótico de la deshidroxilación, que la lixiviación del Aluminio alcanza un máximo, para después presentar un comportamiento decreciente.

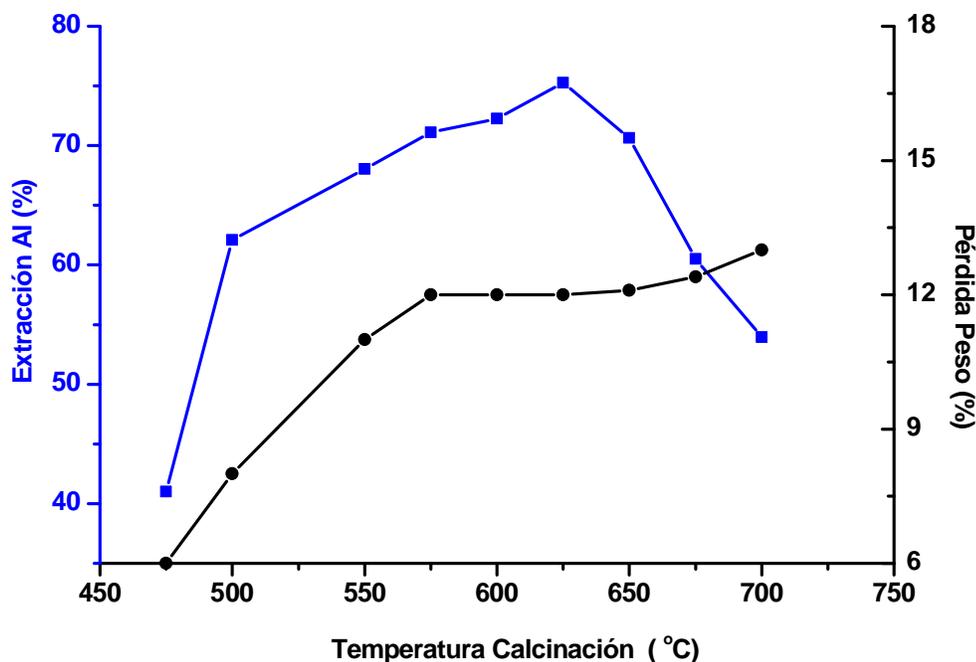


Figura 33. Extracción de Aluminio en función de la temperatura. Tratamiento térmico de 1 h, 10 g de muestra. Lixiviación 93.5°C y 45 min.

En la Figura 34 se presentan los resultados de ensayos similares a los anteriores, pero esta vez incluyendo diferentes masas de mineral durante el tratamiento térmico. En ella puede apreciarse que el comportamiento de la lixiviación de Aluminio descrito en el párrafo precedente es similar tanto para 5 g como para 50 g de masa de calcinación. Sin embargo, las temperaturas para obtener la máxima extracción de Aluminio a esas condiciones se incrementan, a medida que se incrementa la masa del Caolín sometida al tratamiento térmico, lo cual puede estar ligado a la baja conductividad térmica del mineral.

Asimismo, puede observarse que a menor masa de calcinación, la disminución en los porcentajes de extracción es más marcada a medida que se incrementa la temperatura.

El comportamiento anterior podría encontrar una posible explicación si se considera que la refractarización del metacaolín pudo haber iniciado desde temperaturas próximas a los 600 °C.

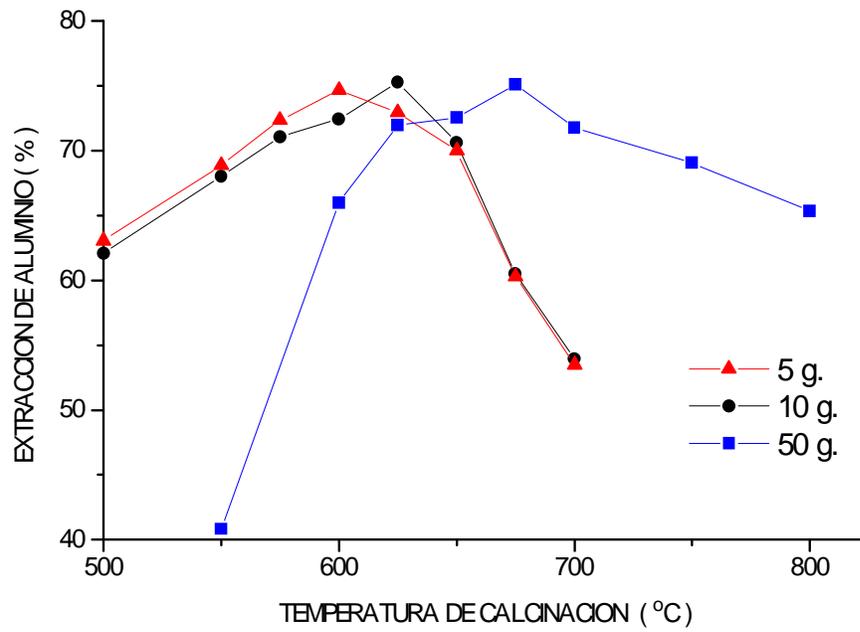


Figura 34. Extracción de Aluminio en función de la temperatura. Tratamiento térmico de 1 h, 5, 10 y 50 g de muestra. Lixiviación 93.5°C y 45 min.

Comportamiento Cinético de la Lixiviación

Una vez que se eligieron las condiciones del tratamiento térmico del mineral, se realizaron ensayos de lixiviación ácida del Aluminio con el fin de analizar su comportamiento cinético y determinar los parámetros con base en los modelos propuestos en la literatura.

En la Figura 35, se presenta el efecto de la velocidad de agitación sobre la extracción de Aluminio a dos diferentes temperaturas; en ella se observa que a 60°C y por encima de 50 rpm., el sistema no muestra dependencia de la tasa de extracción con el nivel de agitación, así mismo, a 93.5°C la convección inducida por la ebullición de la solución es suficiente para que la extracción de Aluminio no muestre dependencia con la velocidad de agitación.

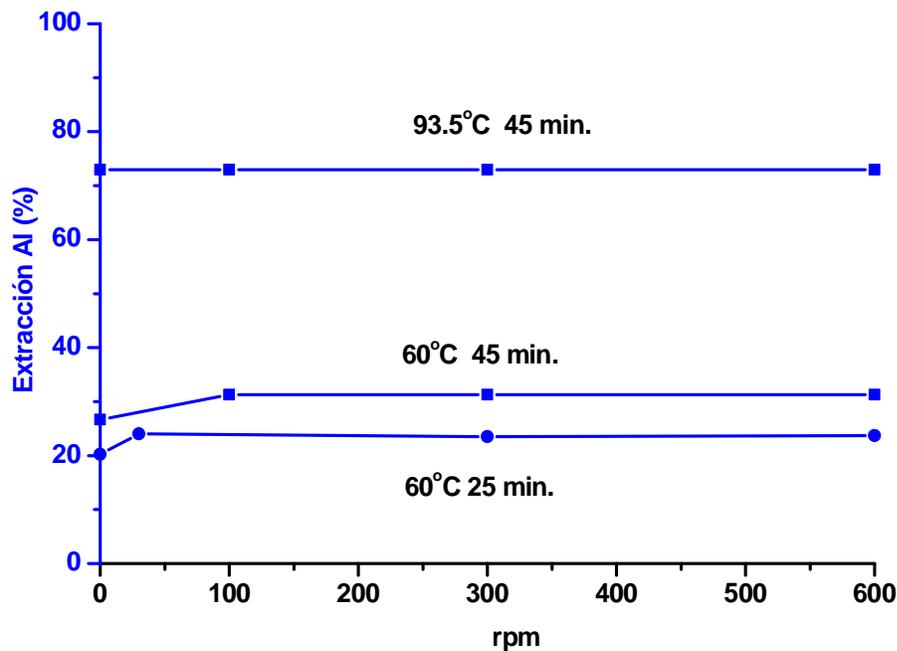


Figura 35. Extracción de Aluminio en función de la velocidad de agitación, 30 g Al_2O_3 /l. H_2SO_4 1.2 Estequiométrico. Tratamiento Térmico 625°C 1 h, 10 g de muestra.

Posteriormente se realizaron ensayos para determinar el efecto de la concentración de Aluminio en el sistema de lixiviación; y para ello se ensayaron concentraciones en el rango de 10 a 50g/l expresados como Alúmina. Los resultados se presentan en la Figura 36 y se observa que a concentraciones menores a 40 g/l, la extracción de Aluminio se incrementa a medida que aumenta la concentración del mineral.

Sin embargo, por encima de los 40 g/l la extracción de Aluminio disminuye, posiblemente debido a que el aumento requerido en la concentración del agente lixiviante modifica las propiedades de transporte de materia del sistema.

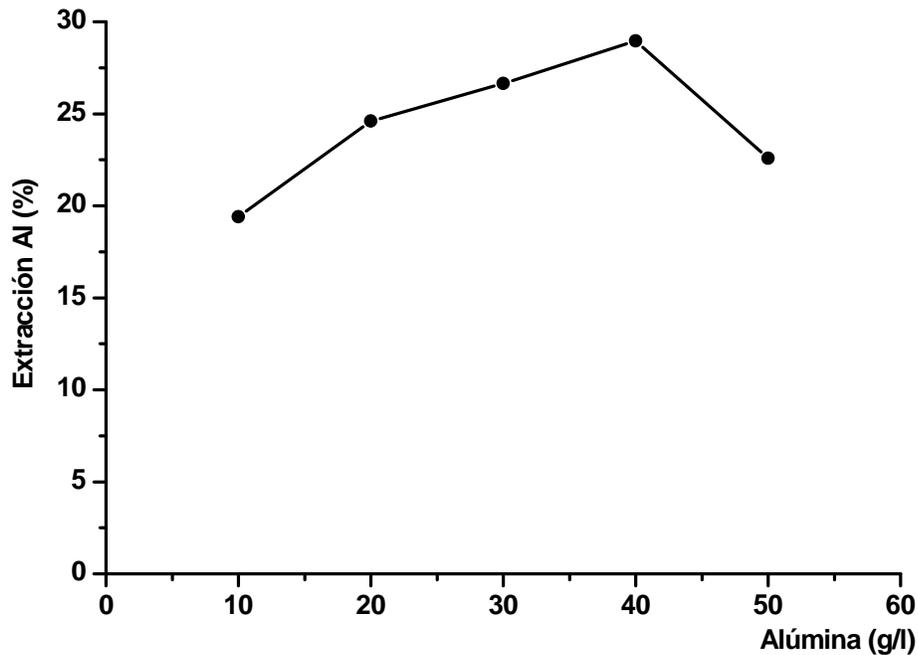


Figura 36. Extracción de Aluminio en función de la concentración inicial de Caolín expresado como Alúmina. Tratamiento Térmico 625°C 1 h, 10 g de muestra. Lixiviación H₂SO₄ 1.2 Estequiométrico 300 rpm, 60°C y 25 min.

A continuación, se realizaron ensayos a diferentes valores de pH para dos tipos de agentes lixiviantes; uno preparado por dilución de H₂SO₄ y otro por neutralización de H₂SO₄ con NH₄OH. En la Figura 37 se presentan los resultados y se puede observar que a medida que el pH de la solución aumenta la extracción de Aluminio disminuye. En el caso de la solución a base de H₂SO₄ el comportamiento pudiera explicarse si se considera que el agente lixiviante está disminuyendo su concentración. Sin embargo, el comportamiento mostrado por la solución que contiene iones amonio sugiere que la extracción del Aluminio de la red del Aluminosilicato, en primera instancia se realiza por cationes, y en este sentido, el ión hidronio es más efectivo que el amonio.

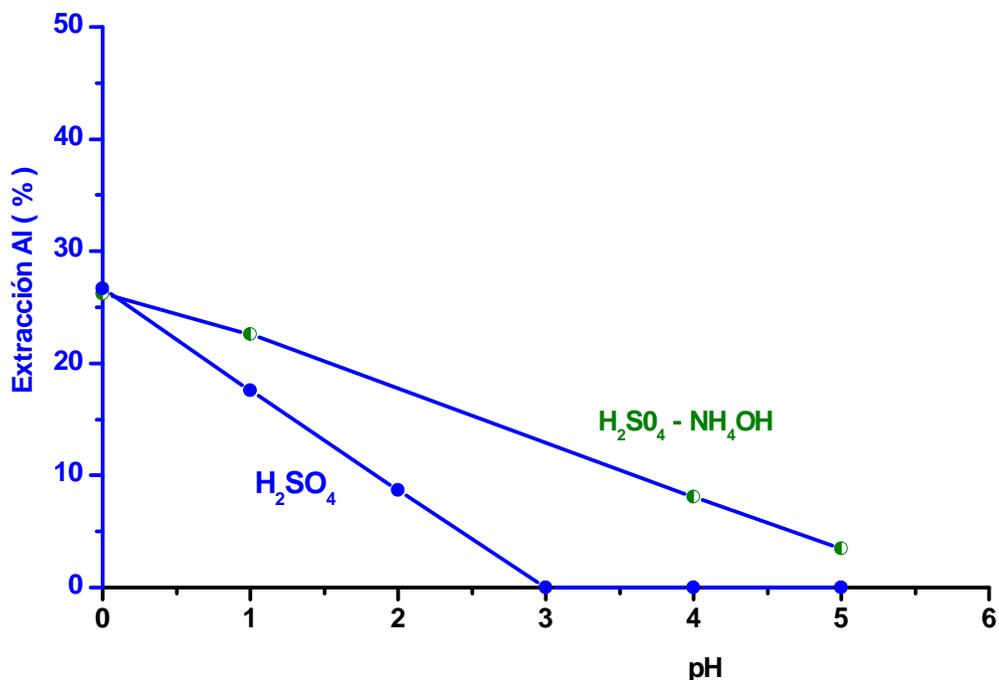


Figura 37. Extracción de Aluminio en función del pH de soluciones lixiviantes de H₂SO₄ y H₂SO₄-NH₄OH. Tratamiento Térmico 625°C 1 h, 10 g de muestra. Lixiviación 60°C y 25 min.

Más adelante, se realizaron lixiviaciones a 93.5 °C a diferentes relaciones estequiométricas iniciales de H₂SO₄ a Aluminio en el mineral. Los resultados se presentan en la Figura 38, en la cual se observa que a estas condiciones de lixiviación no existe un efecto significativo sobre el avance y comportamiento cinético de la reacción. Asimismo, se realizaron ensayos a 60 °C durante 25 min (Figura 39) en donde se aprecia que por encima de 1 equivalente molar, la extracción de Aluminio no se incrementa de forma apreciable.

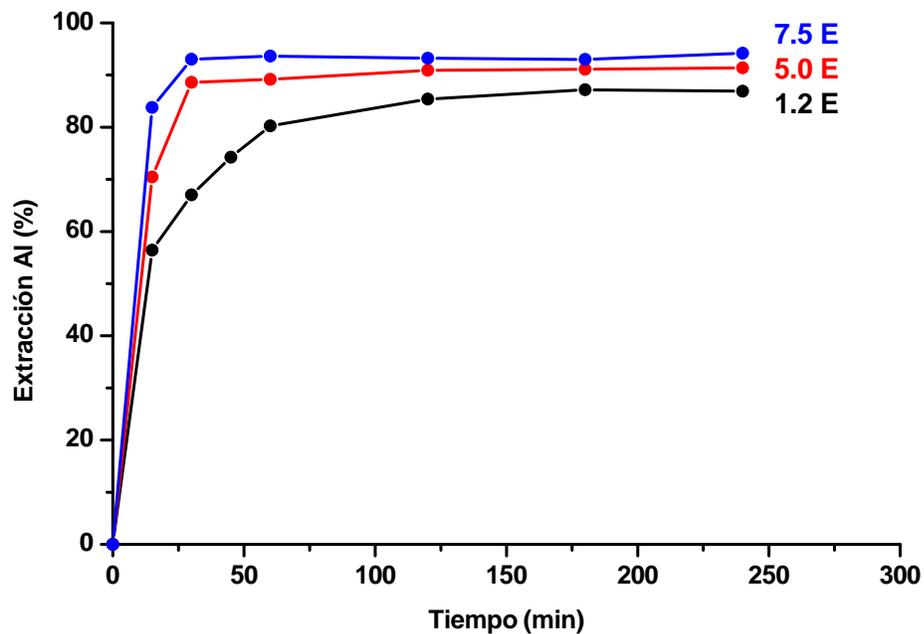


Figura 38. Comportamiento cinético de la Extracción de Aluminio en función de la relación Estequiométrica inicial de H_2SO_4 . Tratamiento Térmico $625^{\circ}C$ 1 h, 10 g de muestra. Lixiviación $93.5^{\circ}C$.

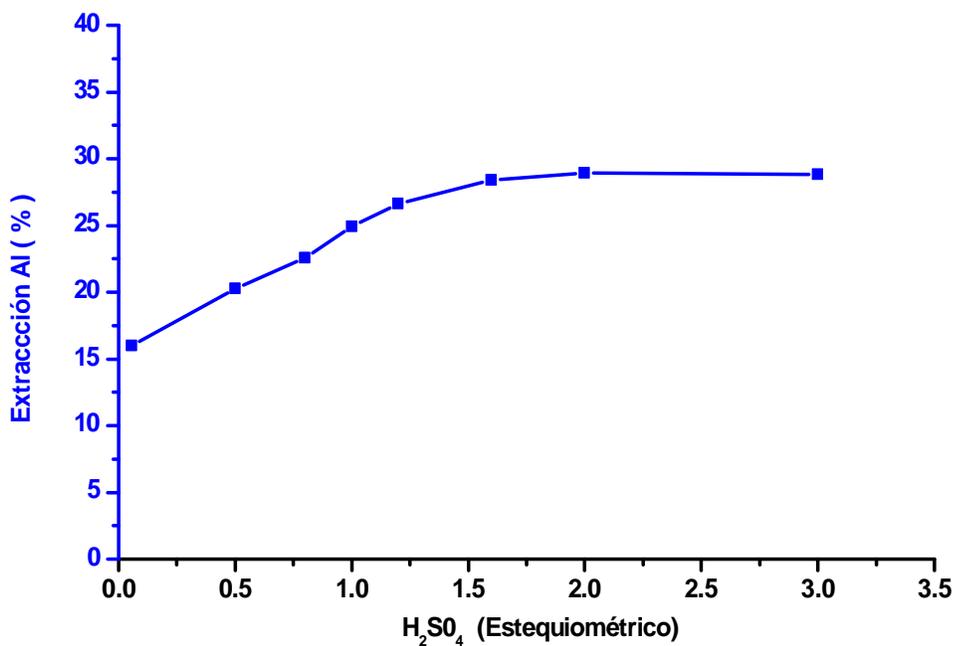


Figura 39. Extracción de Aluminio en función de la relación Estequiométrica inicial de H_2SO_4 . Tratamiento Térmico $625^{\circ}C$ 1 h, 10 g de muestra. Lixiviación $60^{\circ}C$ 25 min.

Considerando que en el contexto del proceso global de obtención de Alúmina se considera imprescindible la recirculación de reactivos, incluyendo los gases que se generan en la descomposición térmica de la Amonalunita; se realizaron ensayos para establecer en que medida la presencia del ion amonio afecta la cinética de extracción de Aluminio. Los resultados se muestran en la Figura 40 en donde se observa que si bien al aumentar la relación molar $\text{NH}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ la extracción de Aluminio desciende; en el rango práctico (0:1 – 3 :1) la disminución es de menos del 15%.

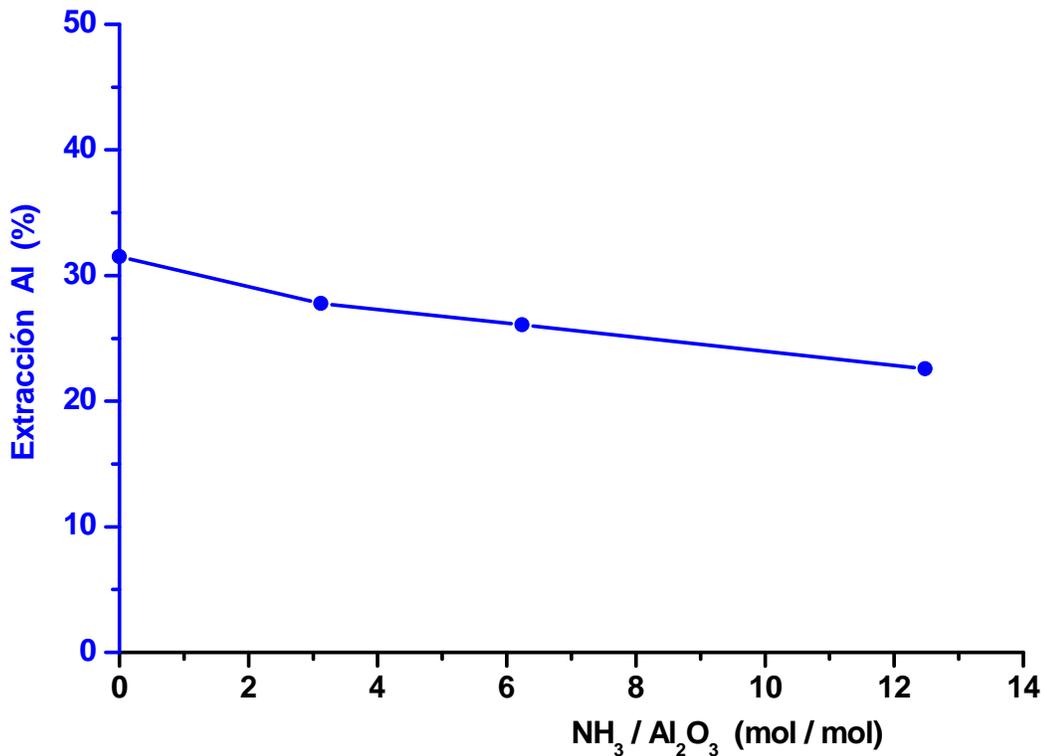


Figura 40. Extracción de Aluminio en función de la relación inicial molar $\text{NH}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$
Tratamiento Térmico 625°C 1 h, 10 g de muestra. Lixiviación 60°C 25 min.

Finalmente con respecto a la lixiviación, se realizaron ensayos para definir el efecto que tiene la temperatura sobre la extracción de Aluminio. Los resultados se muestran en la Figura 41 en donde se observa que la temperatura de operación modifica marcadamente el comportamiento cinético de la lixiviación.

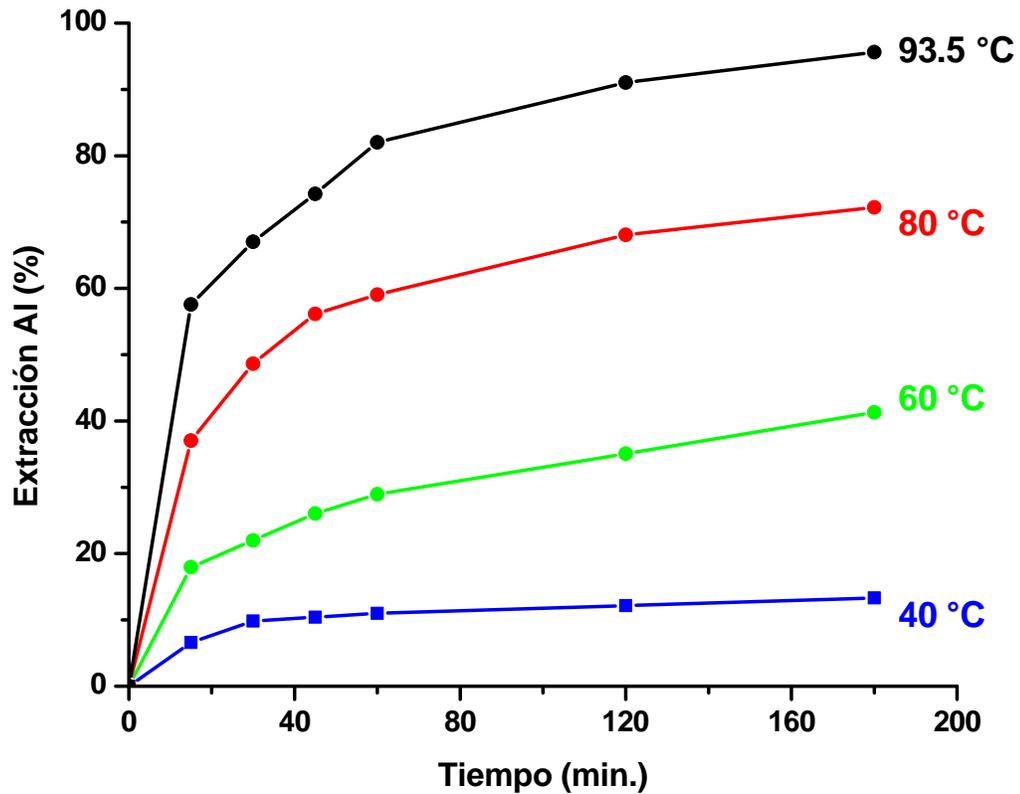


Figura 41. Comportamiento cinético de la Extracción de Aluminio en función de la temperatura de lixiviación. Tratamiento Térmico 625°C 1 h, 10 g de muestra.

Los resultados anteriores se trataron de ajustar primero al modelo de núcleo decreciente en su versión de estado estacionario obteniéndose poco éxito; sin embargo, en su versión de frontera móvil, el cual considera la disminución de la concentración del agente lixivante a medida que la lixiviación avanza, el modelo representa aceptablemente el comportamiento del proceso. Los resultados se muestran en las Figuras 42, 43, 44 y 45 en las cuales se puede observar que el ajuste a los datos mejora cuando se incrementa la temperatura de lixiviación.

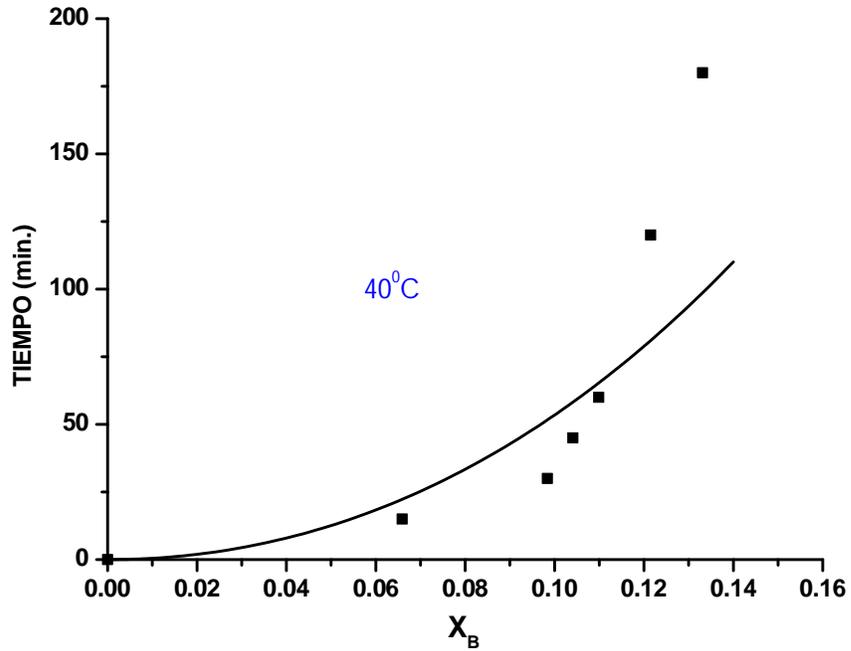


Figura 42. Comportamiento cinético de la Extracción de Aluminio a 40 °C ajuste al MNDFM. Tratamiento Térmico 625°C 1 h, 10 g de muestra.

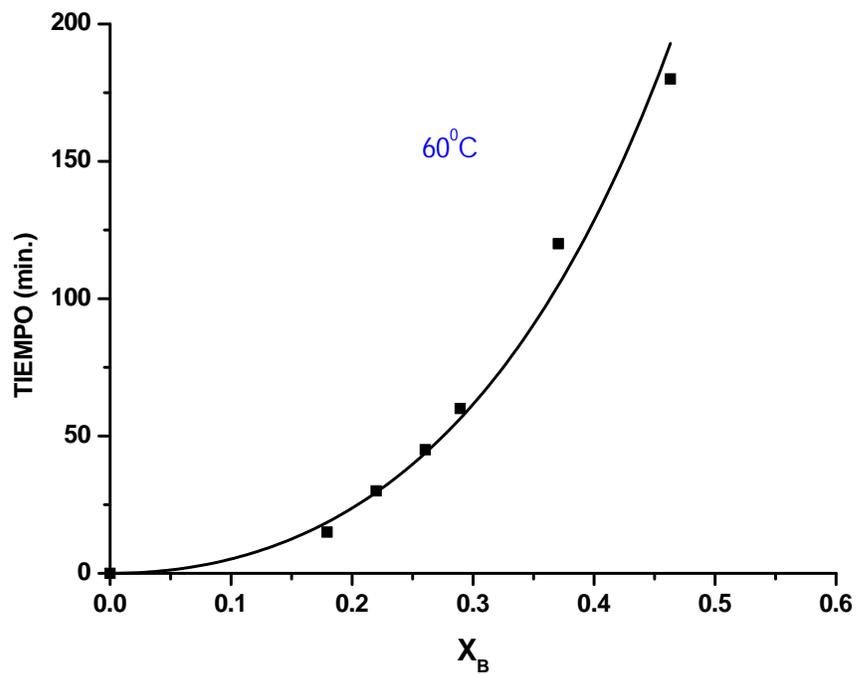


Figura 43. Comportamiento cinético de la Extracción de Aluminio a 60 °C ajuste al MNDFM. Tratamiento Térmico 625°C 1 h, 10 g de muestra.

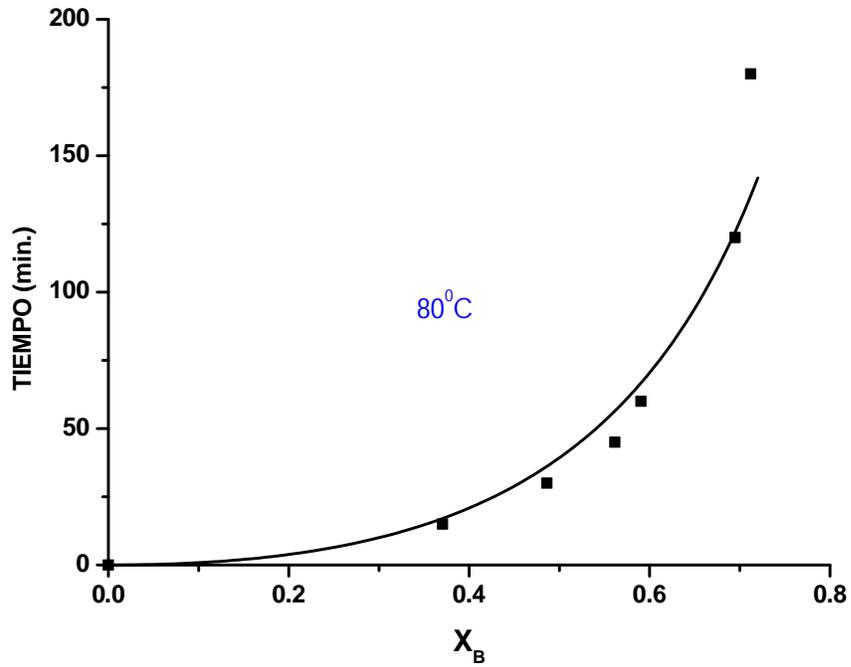


Figura 44. Comportamiento cinético de la Extracción de Aluminio a 80 °C ajuste al MNDFM. Tratamiento Térmico 625°C 1 h, 10 g de muestra.

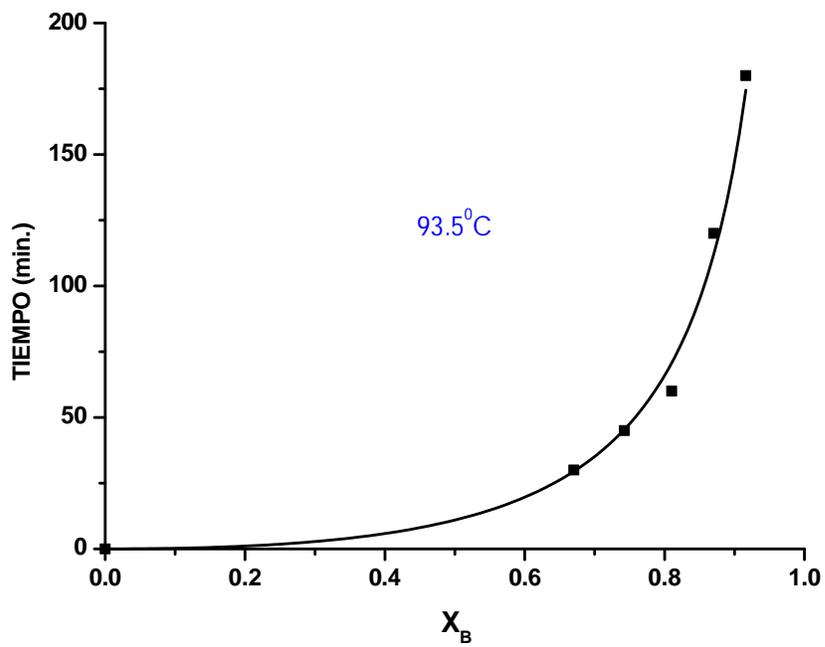


Figura 45. Comportamiento cinético de la Extracción de Aluminio a 93.5 °C ajuste al MNDFM. Tratamiento Térmico 625°C 1 h, 10 g de muestra.

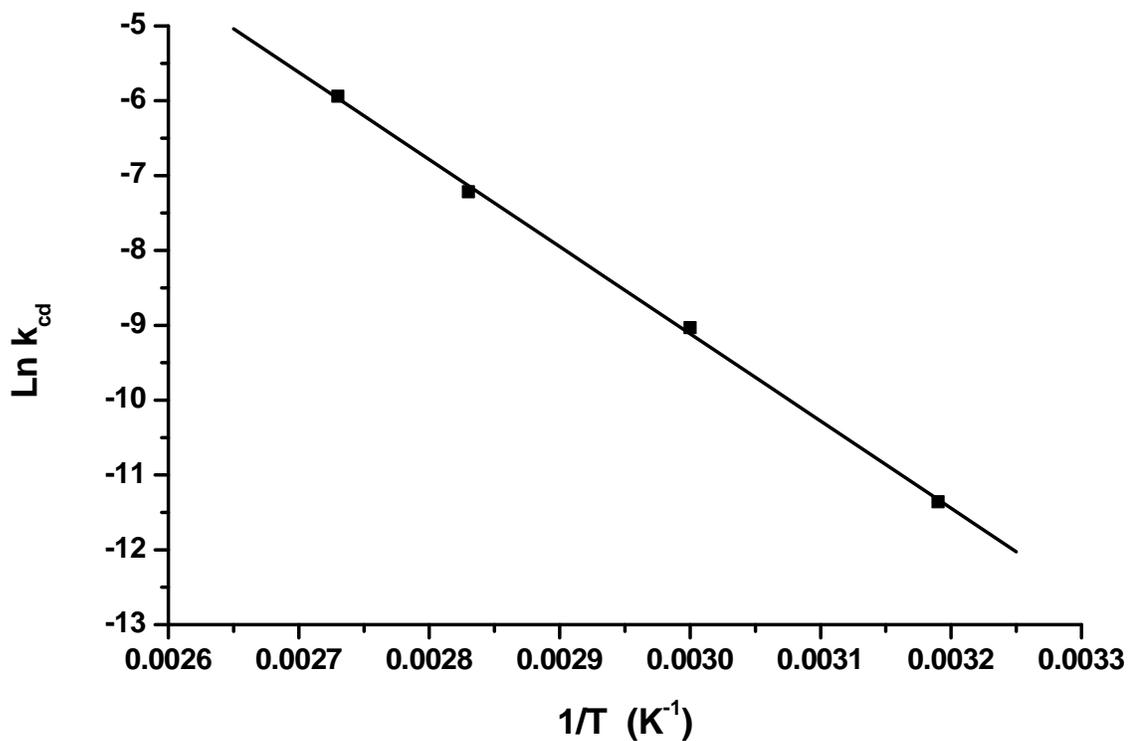


Figura 46. Gráfica de Arrhenius para control difusivo MNDFM. Tratamiento Térmico 625°C 1 h, 10 g de muestra.

Con los datos obtenidos se construyó una gráfica de Arrhenius (Figura 46) obteniéndose la siguiente ecuación para la regresión lineal: $y = 25.82641 - 11646.89225 X$ con $r = -0.99954$.

Con estos valores se calculó una energía de activación de 23.14 Kcal/mol.

SINTESIS DE AMONOALUNITA

La síntesis de Amonoalunita se llevó a cabo empleando un reactor Parr instrumentado para el control de agitación, temperatura y presión; en el cual se alimentó una solución de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ con una concentración equivalente a 30 g/l de Al_2O_3 . En una primera serie de ensayos, a la solución de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ se le adicionaron diferentes cantidades de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ para obtener relaciones molares de $\text{NH}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$ de 0.5:1 hasta 3:1. En los resultados obtenidos (Figura 47) se observa que cuando la relación es menor que 2, la conversión del $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ es proporcionalmente más baja. En cambio, a relaciones mayores de 2 la conversión disminuye formando posiblemente alumbre, el cual permanece soluble en el medio. De esto último se tiene referencia, puesto que se observó que cuando se enfriaba la solución sobrenadante, que en un principio se separaba todavía caliente del precipitado de Amonoalunita, se formaban los característicos cristales translúcidos de alumbre.

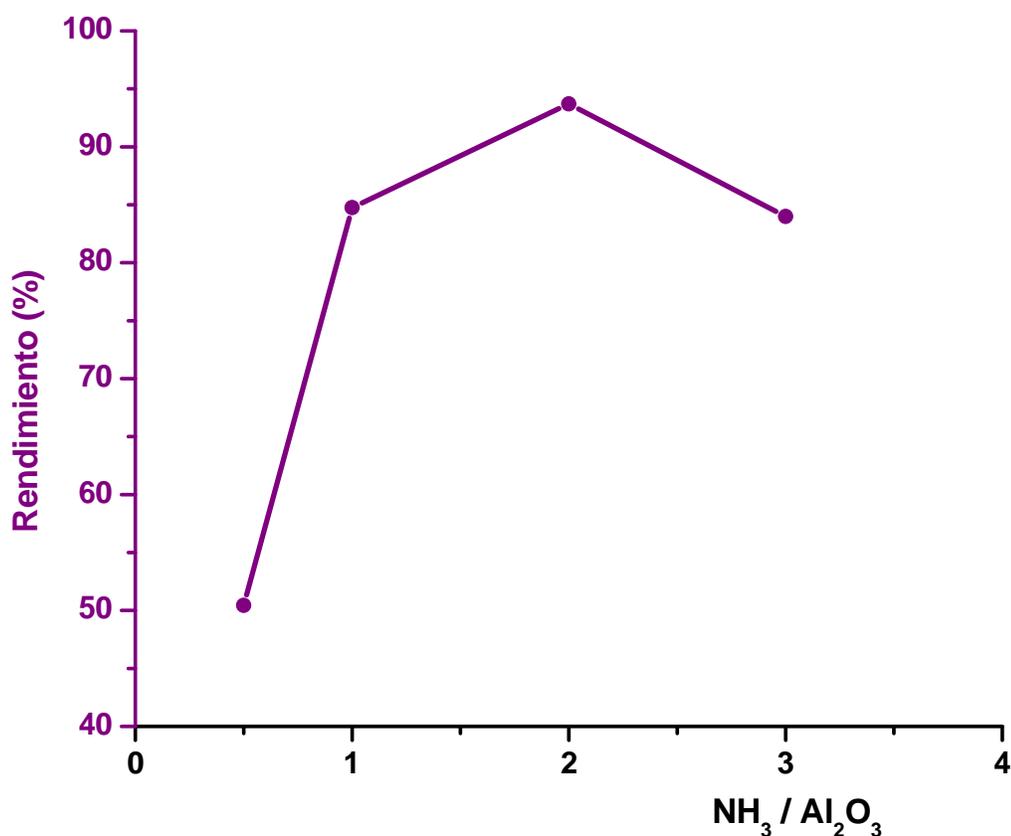


Figura 47. Síntesis de Amonoalunita en función de la relación molar $\text{NH}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Temperatura 200 °C. Tiempo de reacción 1 h 500 rpm.

Una vez que se fijó en 2 la relación $\text{NH}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$ se realizaron ensayos para establecer el efecto de la temperatura sobre el rendimiento de Amonoalunita. Los resultados se muestran en la Figura 48, en donde se observa que el rendimiento pasa por un máximo en el entorno de los 200-220 °C. A temperaturas superiores, el rendimiento disminuye ligeramente tal vez debido a la descomposición hidrotérmica de la Alunita por las elevadas temperaturas y a las fuertes condiciones ácidas que predominan en ese momento (Este tipo de hidrólisis se reporta en 1995 por Das et al. para Amoniojarosita).

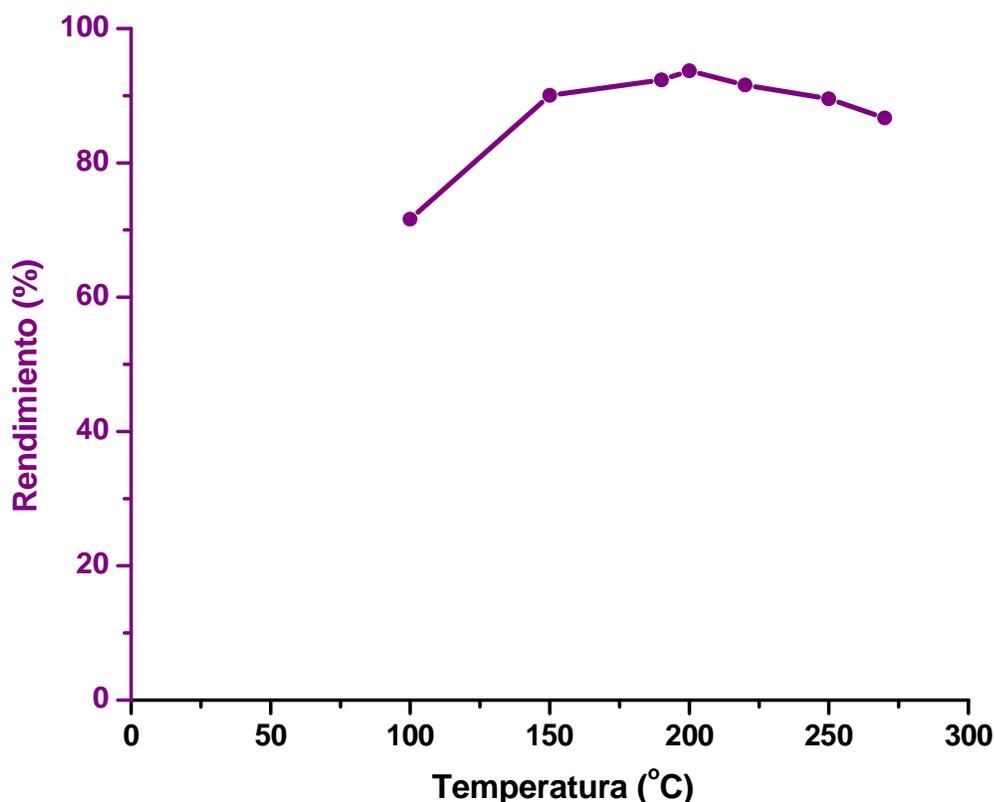


Figura 48. Síntesis de Amonoalunita en función de la Temperatura. Tiempo de reacción 1 h 500 rpm.

Con la intención de profundizar en el estudio de la reacción de hidrólisis ácida de la amonoalunita se realizaron ensayos a temperatura constante de 100 °C y a diferentes presiones mediante la inyección de N_2 ; los resultados muestran en la Figura 49 que el rendimiento de Amonoalunita disminuye significativamente con el aumento de presión. De hecho, al aumentar la temperatura de síntesis, el aumento en la presión de vapor (Figura 50) puede ser el responsable de que el rendimiento de Amonoalunita disminuya por arriba de los 220 °C.

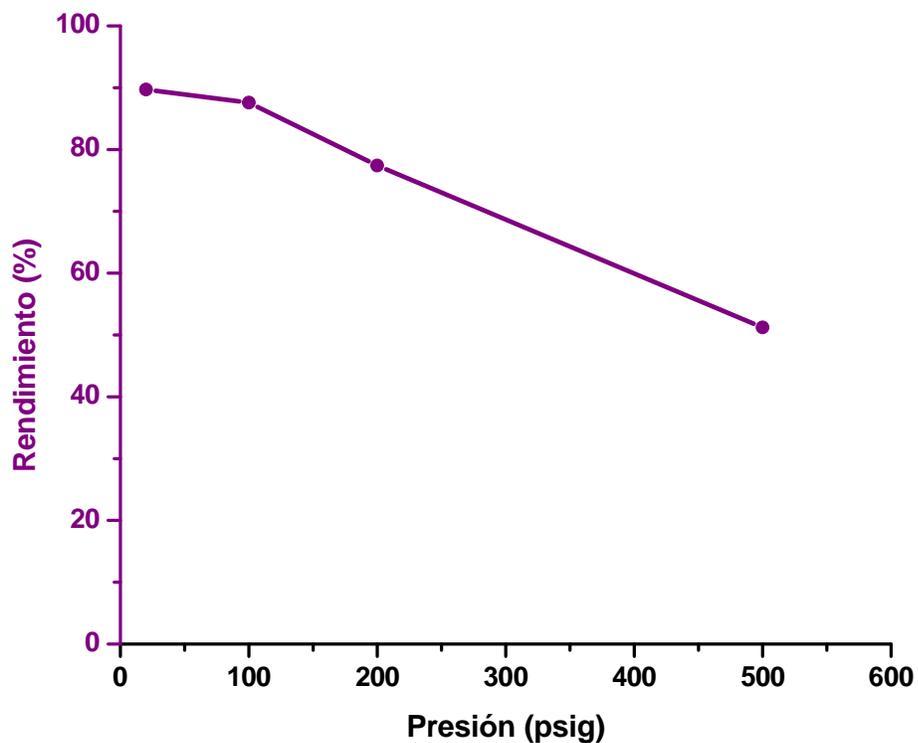


Figura 49. Síntesis de Ammonoalunita en función de la presión 1.5 h y 500 rpm.

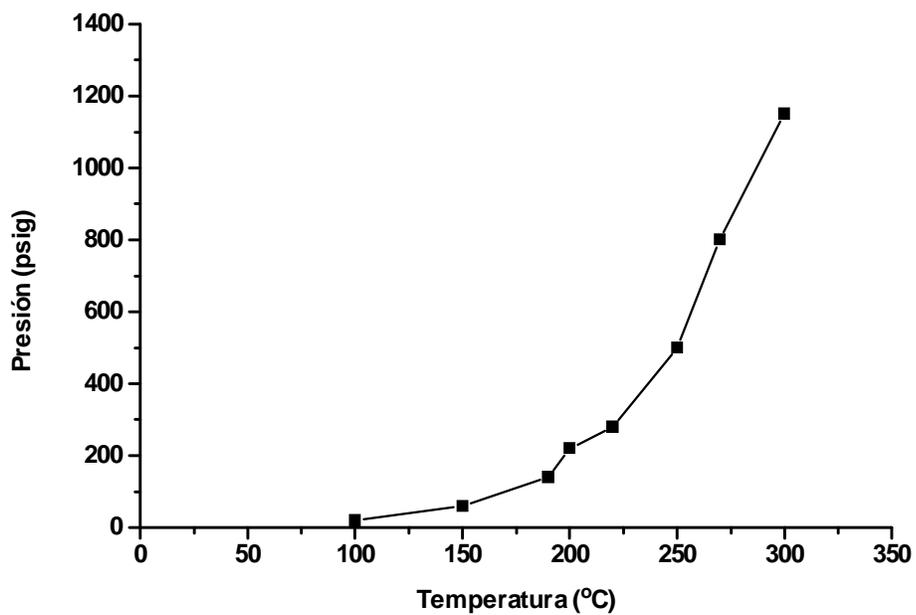


Figura 50. Presión desarrollada en función de la Temperatura durante la síntesis de Ammonoalunita Tiempo de reacción 1 h 500 rpm.

Posteriormente, se procedió a observar los efectos de la velocidad de agitación sobre el rendimiento de Amonoalunita. La Figura 51 muestra que al aumentar la agitación en el sistema, no existe una mejora significativa en el rendimiento del producto.

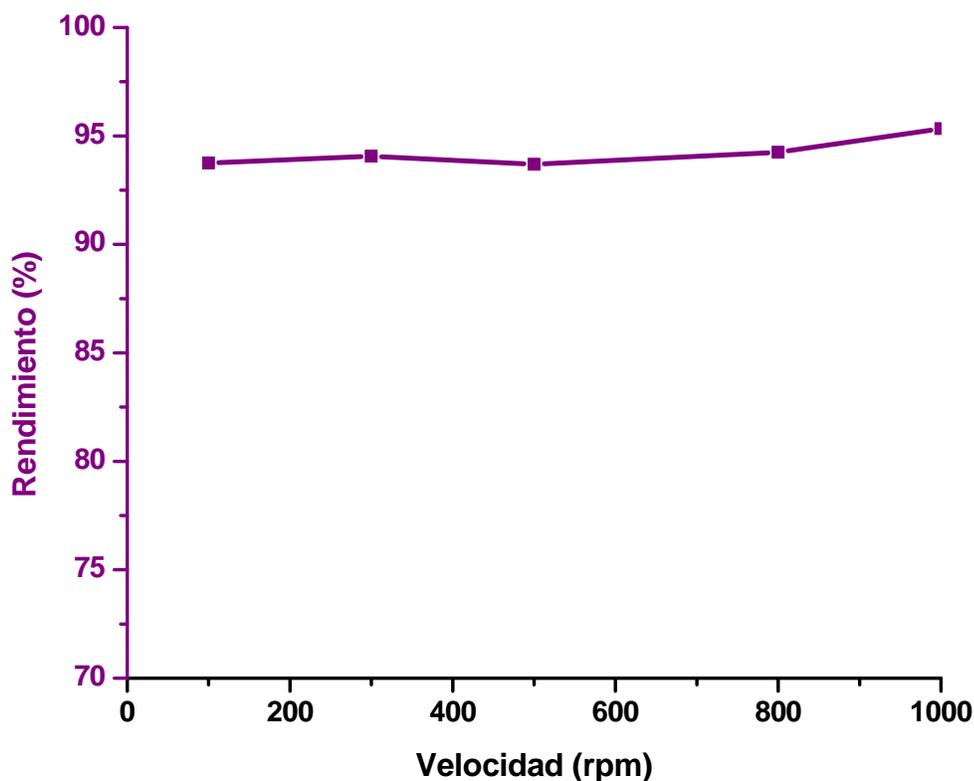


Figura 51. Síntesis de Amonoalunita en función de la velocidad de agitación. Tiempo de reacción 1 h 200°C.

Para estudiar el comportamiento cinético de la reacción, la conversión de Aluminio se midió como producción de Amonoalunita con respecto al tiempo a tres temperaturas, 150, 180 y 200°C. El monitoreo del avance de la reacción se realizó mediante espectrofotometría de Absorción Atómica del Aluminio remanente. Los resultados se muestran en la Figura 52, en donde se observa que la mayor parte de la conversión ocurre en los primeros 15 minutos, en los cuales se alcanzan conversiones por encima del 90%. Transcurrido este tiempo, la reacción de hidrólisis ácida del producto se manifiesta ligeramente y se observa que su efecto aumenta a temperaturas mayores. Por ello, puede considerarse que dentro de los primeros quince minutos, la reacción de síntesis se encuentra prácticamente en equilibrio.

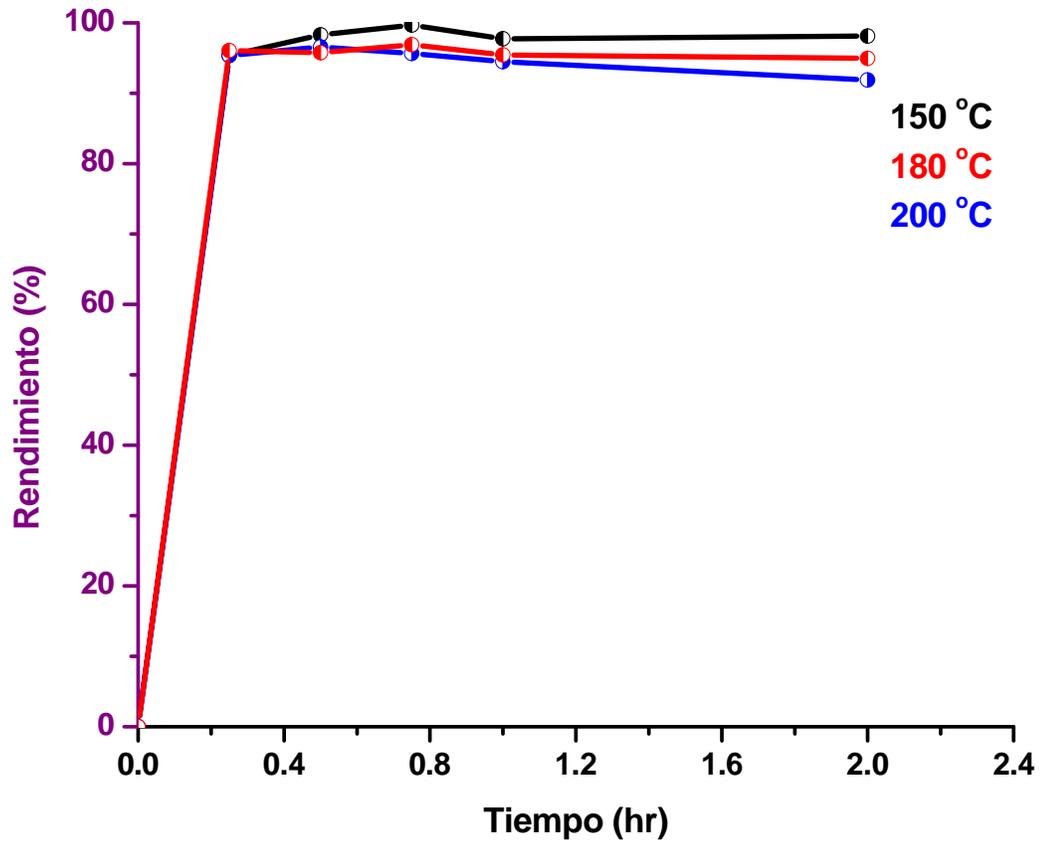


Figura 52. Cinética de formación de Amonoalunita a diferentes temperaturas y 300 rpm.

CARACTERIZACION DE AMONOALUNITA

La Amonoalunita obtenida a las distintas condiciones en los ensayos precedentes, mostró una marcada uniformidad en los análisis de caracterización; en la Figura 53 se muestra su espectro de infrarrojo, en el cual se hace referencia a las bandas de absorción de Alunita, Ion amonio y agua. Como puede observarse, el análogo amoniaco de la Alunita obtenido guarda gran similitud con el mineral de referencia. (Mabel, 1975)

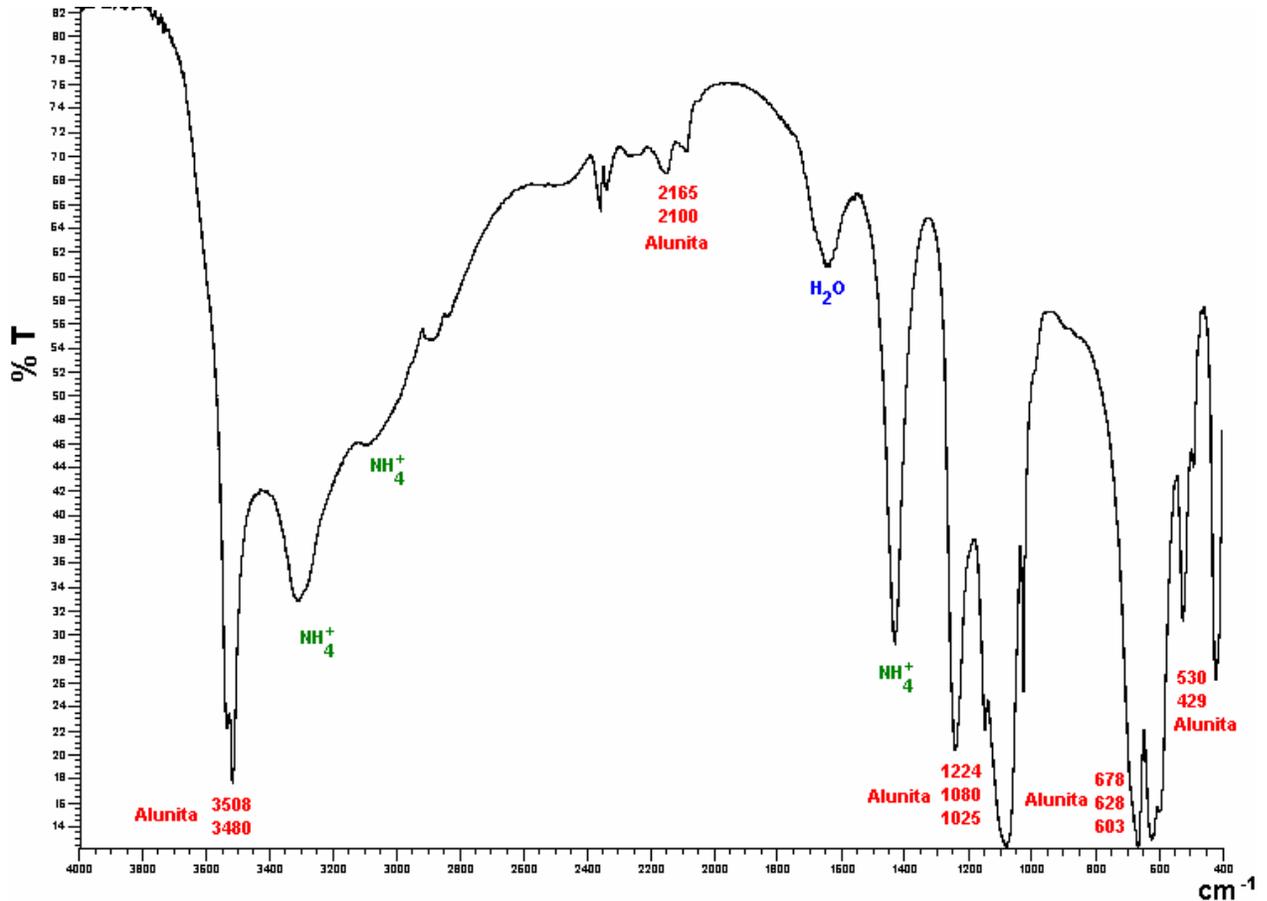


Figura 53. Espectro de Infrarrojo de Amonoalunita.

En las Figuras 54 y 55 se muestran los difractogramas de rayos X en los que se hace la comparación con las principales bandas de difracción de Alunita y Natroalunita, y en ellas puede observarse que el mineral obtenido posee gran similitud en el arreglo cristalino con los minerales de referencia.

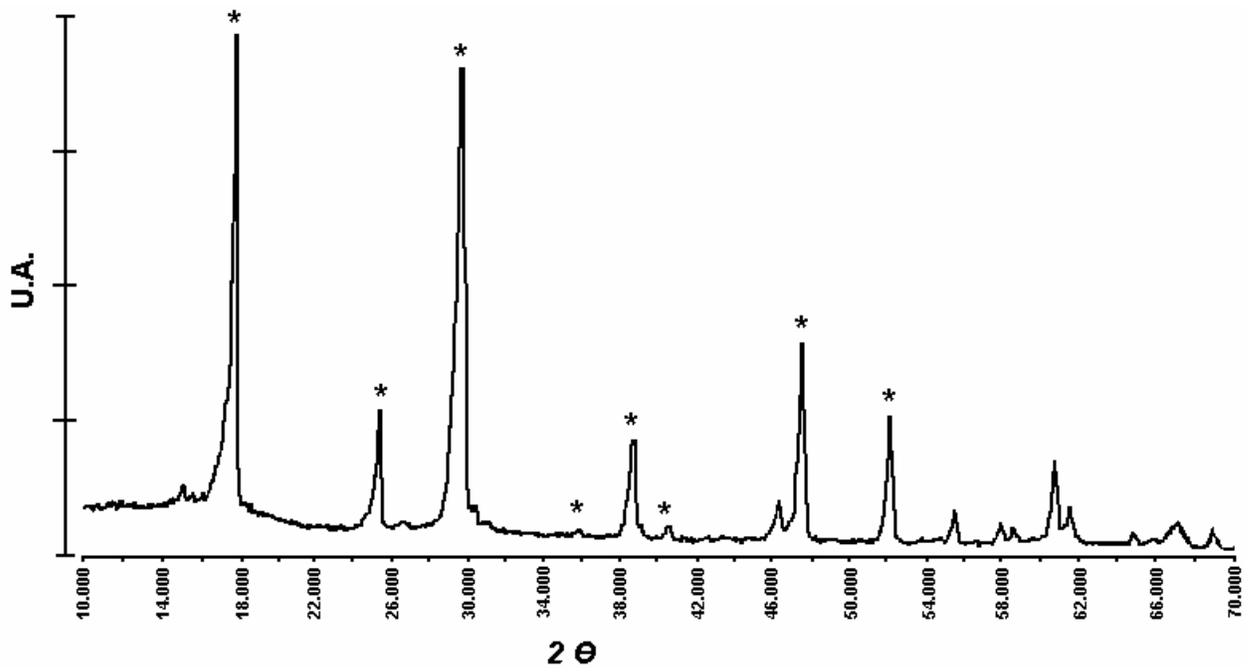


Figura 54. Difractograma de RX de Amonoalunita comparado a Alunita (*).

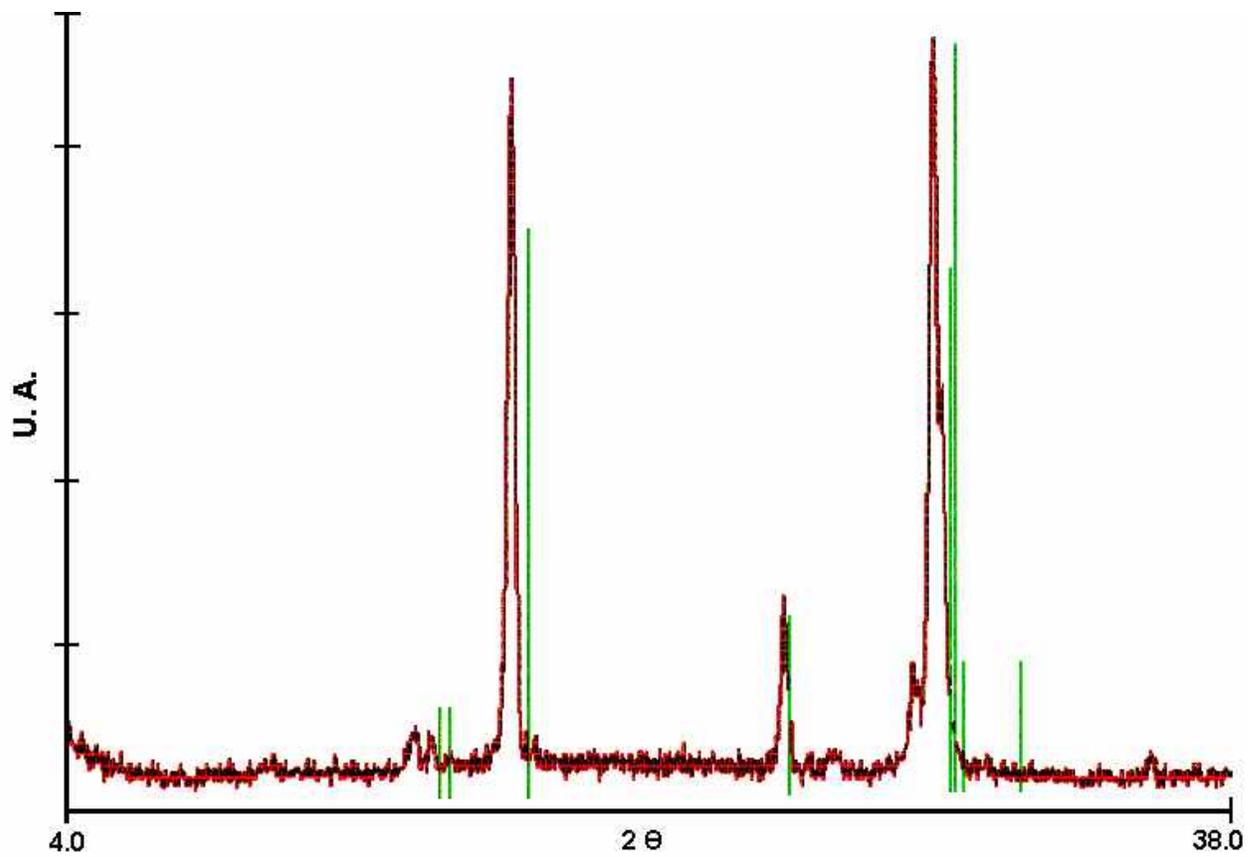


Figura 55. Difractograma de RX de Amonoalunita comparado a Natroalunita.

Resultados

En los registros de análisis Termogravimétrico y Térmico diferencial (Figura 56) se distingue una transformación endotérmica ligada a una clara pérdida de peso con un máximo en 450 °C, y una prolongada pérdida de peso desde los 600 °C y hasta los 900 °C en donde se alcanzan a apreciar dos transformaciones endotérmicas. Este comportamiento es muy similar al reportado por Bartlett y Bolles en 1985.

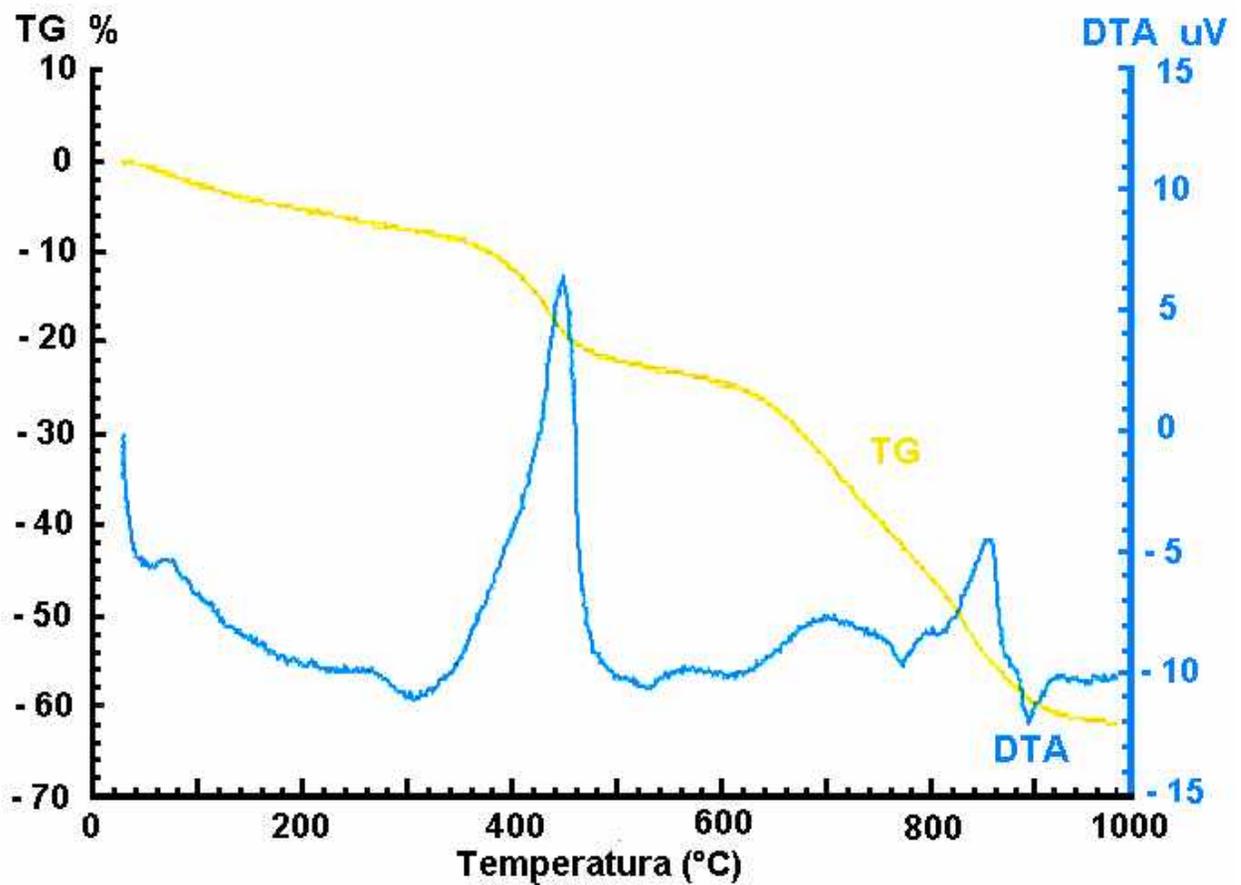


Figura 56. Registro de TGA y DTA de Amonoalunita.

DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE AMONOALUNITA

En la Figura 57 se presentan los registros agrupados de DRX a diferentes temperaturas; en este Termodifractograma puede distinguirse que en la región analizada, la estructura cristalina permanece prácticamente sin cambio hasta los 400 °C; lo cual guarda relación con el registro de TGA. Desafortunadamente, por encima de 500 °C el espectro es marcadamente difuso y no pueden apreciarse transformaciones en la red cristalina conforme se incrementa la temperatura.

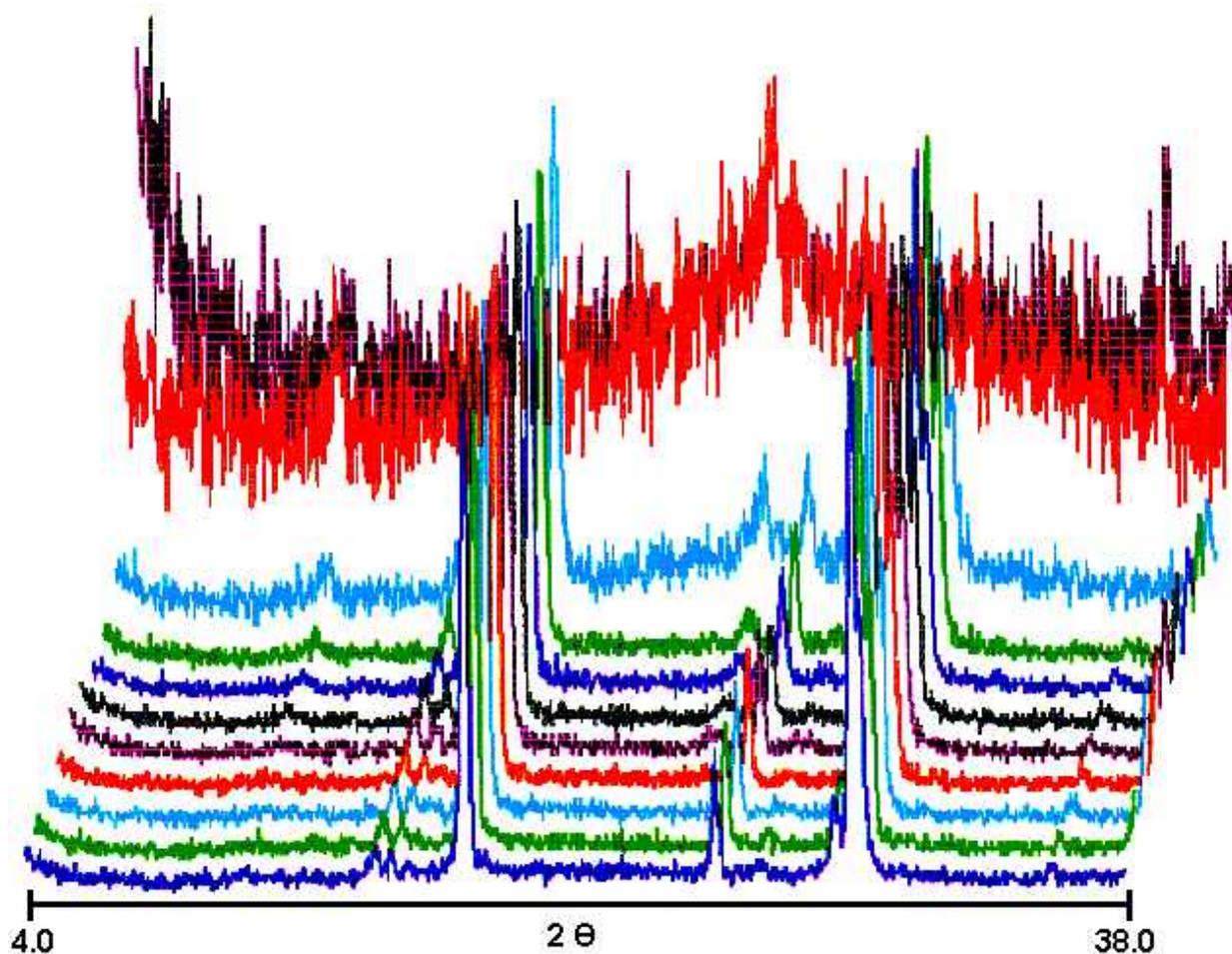


Figura 57. Termodifractograma de RX de Amonoalunita.
20°C, 100°C, 150°C, 200°C, 280°C, 300°C, 350°C, 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C.
Vel. de calentamiento 0.2°C/min. Vacío 2×10^{-1} Torr.

Respecto a las tres transformaciones térmicas propuestas en la literatura para la familia de la Alunita, se calcularon las pérdidas de peso teóricas del mineral obtenido y los resultados se muestran en la Tabla 4; en donde se incluyen los cálculos suponiendo que la Amonoalunita obtenida contiene humedad equivalente a 1 molécula de agua y 2 moléculas de agua de cristalización.

La suposición anterior se apoya en el registro del análisis termogravimétrico (Figura 58), en ensayos de descomposición isotérmica realizados con 1 g. del producto obtenido (Figura 59) y en los isotermogramas reportados en la Figura 60. En particular en la Figura 58 se observa que no es posible identificar la transformación de alumbre a sulfato de aluminio, de su subsiguiente transformación a Alúmina.

Tabla 4. Reacciones de Descomposición Térmica de Amonoalunita

| | Peso remanente |
|--|----------------|
| Reacción - 400 °C Teórica | |
| $\text{NH}_4\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ | 86.26 % |
| Reacción - 470 °C Propuesta | |
| $[\text{NH}_4\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ | 75.84 % |
| Reacción 400 °C – 700 °C Teórica | |
| $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \rightarrow \text{NH}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{SO}_3 + \frac{1}{2}\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ | 69.47 % |
| Reacción 470 °C – 700 °C Propuesta | |
| $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \rightarrow \text{NH}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{SO}_3 + \frac{1}{2}\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ | 61.07 % |
| Reacción 700 °C – 1000 °C Teórica | |
| $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{SO}_3$ | 38.93 % |
| Reacción 700 °C – 1000 °C Propuesta | |
| $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{SO}_3$ | 34.23 % |

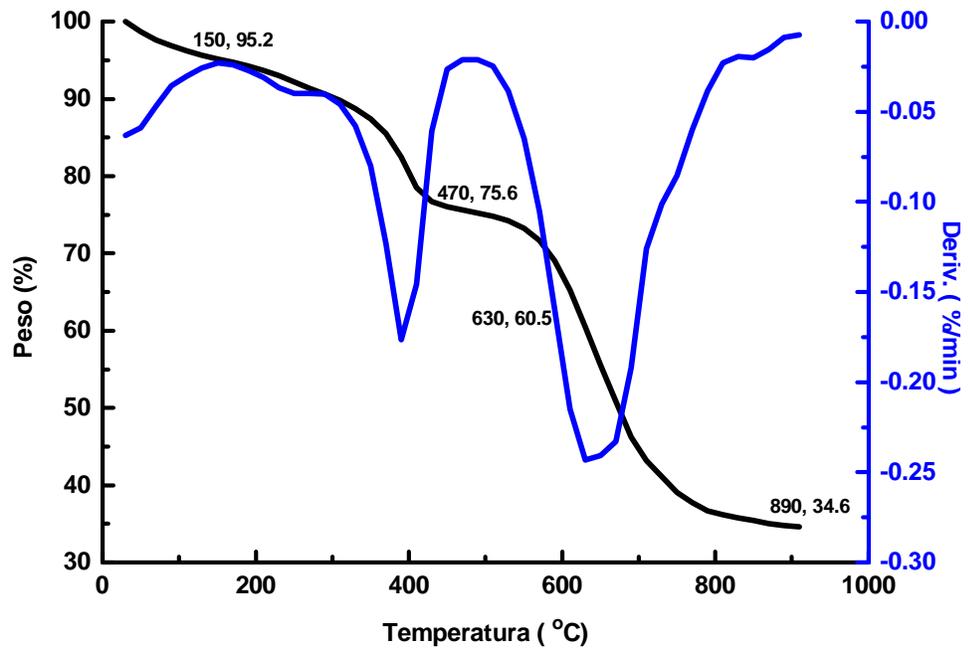


Figura 58. Termograma de Amonoalunita.

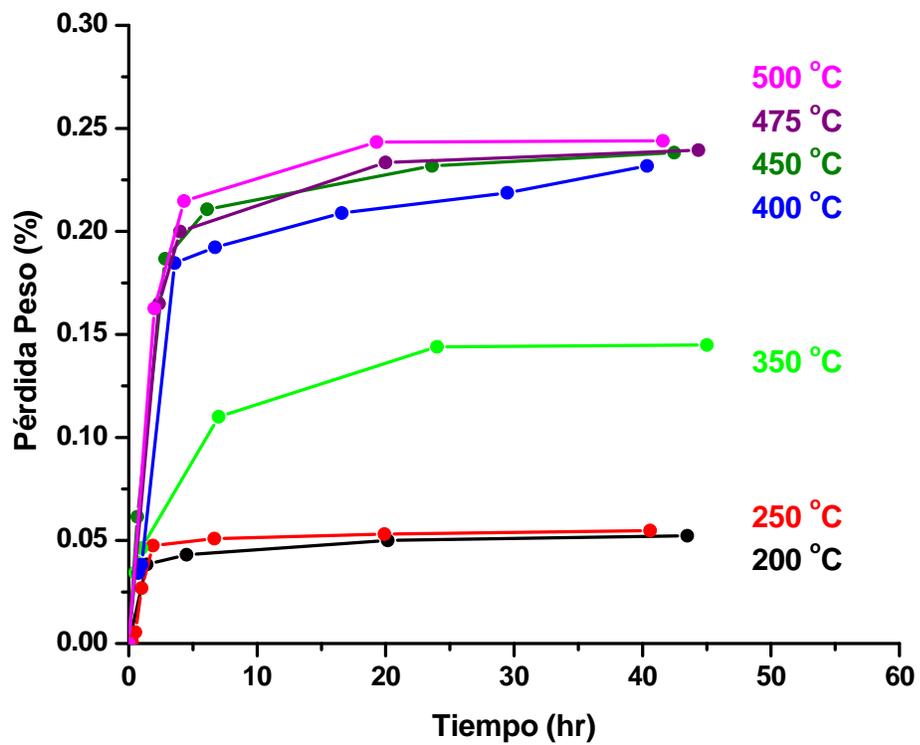


Figura 59. Termograma Isotérmico de Amonoalunita. 1 g de muestra.

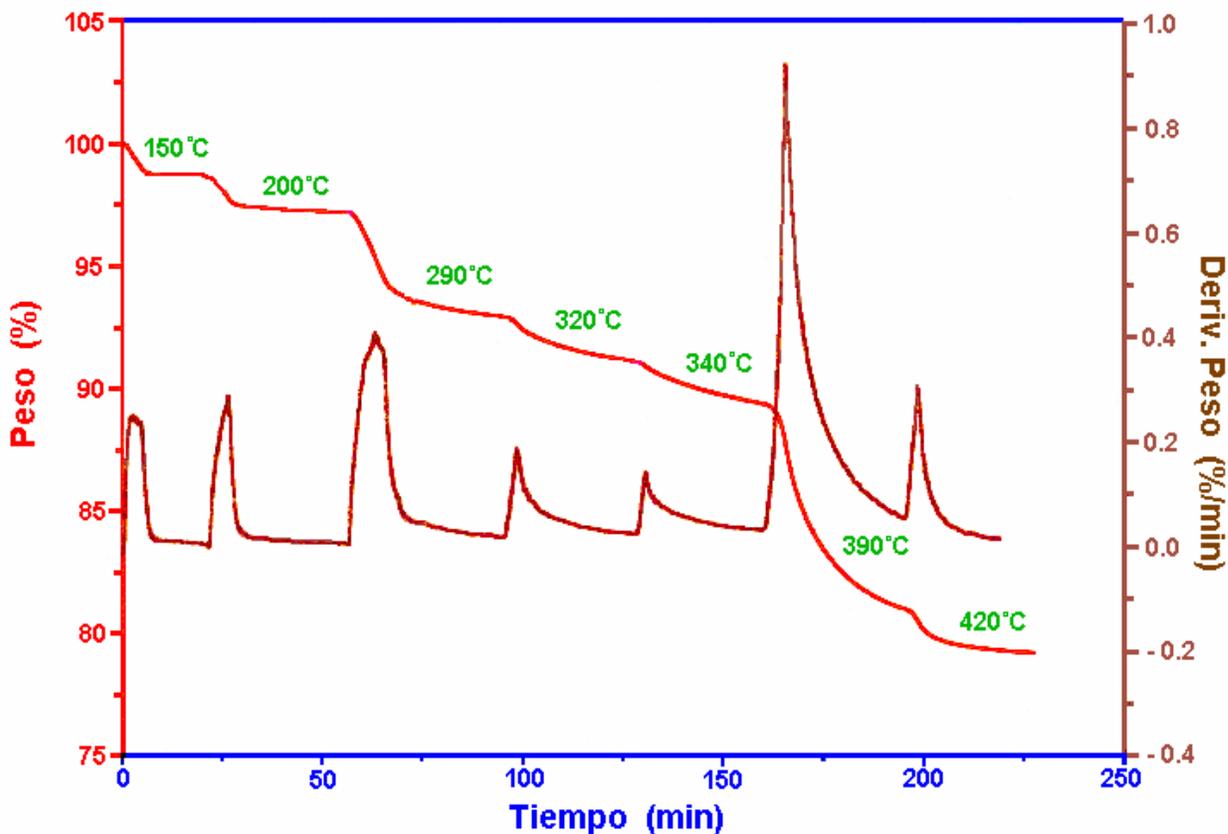


Figura 60. IsoTermogramas de Amonoalunita a 150°C, 200°C, 290°C, 320°C, 340°C, 390°C y 420°C.

Un comportamiento interesante del mineral obtenido se observó en los ensayos de descomposición térmica con 1 g. de Amonoalunita y este fue su tendencia a recuperar el agua fisiorbida después de haber sido calentada por debajo de los 200 °C; para descartar la posibilidad de que se debiera a error humano, se realizó un ensayo de tratamiento isotérmico a 180 °C (Figura 61) en el cual se observa que la pérdida de peso corresponde en porcentaje a aproximadamente una molécula de agua.

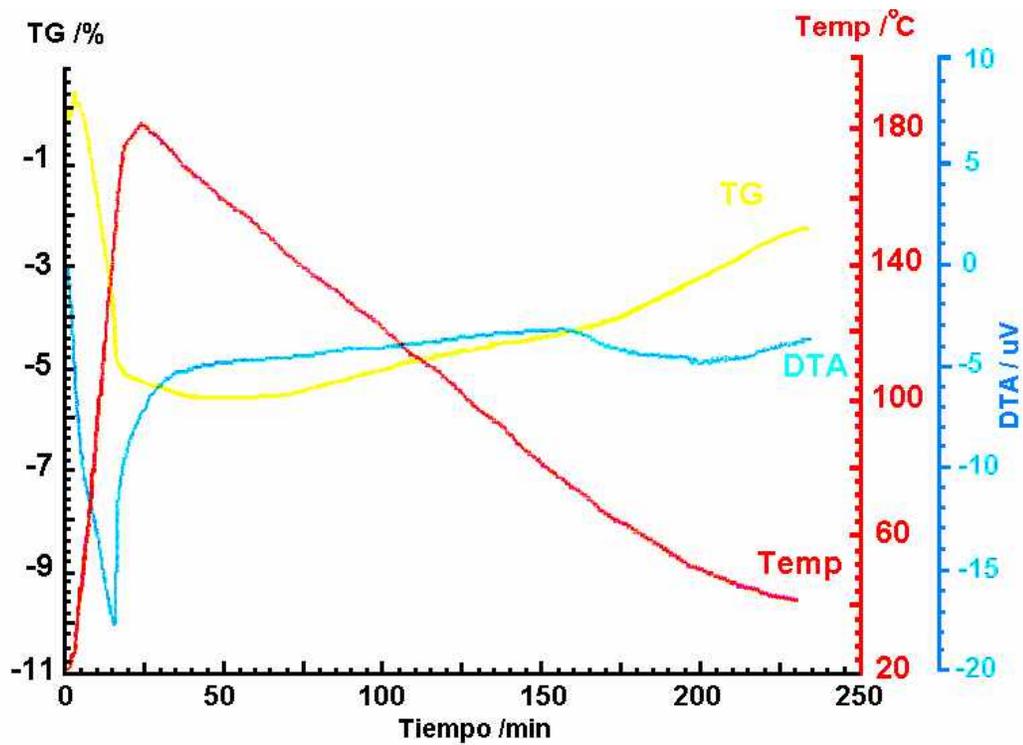


Figura 61. IsoTermograma y Análisis Térmico Diferencial de Amonoalunita a 180°C.

Finalmente al producto obtenido de la descomposición isotérmica a 800 °C de 1 g. de Amonoalunita se le realizó un análisis de difracción de rayos X (Figura 62), en el cual por comparación con un espectro de referencia se pudo identificar la presencia de α - Alúmina.

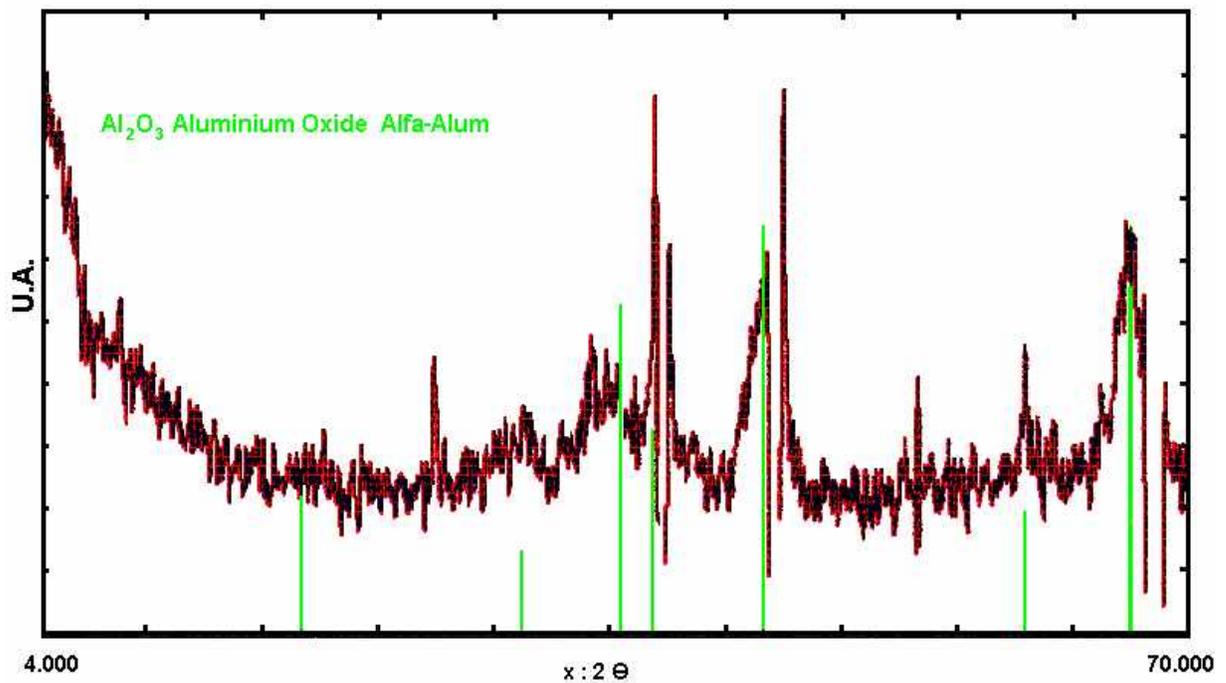


Figura 62. Difractograma de RX del producto obtenido comparado a α - Alúmina

CONCLUSIONES

Apoyándose en los registros de IR, TGA, DRX e isotermogravimétricos, se identificó que la reacción de deshidroxilación en el caolín analizado, inicia alrededor de los 450°C. Durante estos ensayos, se observó una fuerte dependencia del avance de la reacción de deshidroxilación con la masa del material empleado y con su disposición dentro del recipiente de calentamiento; es posible que ello se deba a la existencia de perfiles apreciables de temperatura, puesto que el mineral presenta inicialmente conductividades térmicas muy pequeñas, y en el transcurso de esta reacción endotérmica, estas se modifican continuamente a medida que el frente de reacción avanza hacia el interior del material.

El tratamiento Térmico induce la reacción de deshidroxilación y con ello destruye la red cristalina del Caolín; el parámetro de cristalinidad definido en este trabajo permitió monitorear el avance de la reacción responsable de la pérdida de peso hasta aprox. el 75 % del total, entre los 500-550 °C, que es el momento cuando ya no se registran cambios en su espectro de difracción de rayos X.

La lixiviación del Aluminio está ligada a las modificaciones estructurales del aluminosilicato por ello se observó que en un primer estadio, la extracción de Aluminio puede alcanzar el 81% del total manteniendo proporcionalidad con la pérdida de cristalinidad hasta alcanzar el intervalo entre los 500-550 °C. El mismo comportamiento lo presentan las impurezas de hierro contenido en el Caolín, no obstante que siempre el hierro mostró mayor tendencia que el Aluminio a ser lixiviado del mineral.

A temperaturas por encima de los 550 °C, y ya sin cambios en el espectro de difracción de rayos X, se observó que al incrementarse la temperatura la pérdida de peso muestra una conducta asintótica en 12%, la cual se pierde alrededor de los 630 °C, para después proseguir hasta su término. Es al inicio de esta última etapa de deshidroxilación (12~16%) en donde se dan las mejores condiciones para la lixiviación de Aluminio; y al parecer, en ese momento inicia una transformación en el mineral, que disminuye las tasas de extracción de Aluminio a medida que vuelve a incrementarse la pérdida de peso del Aluminosilicato.

Con respecto a la lixiviación, la proporcionalidad con la concentración del mineral, de la tasa de extracción de Aluminio se presentó cuando aquella es menor que 40 g/l; ya que por encima de este valor se observa una disminución que puede estar relacionada con la solubilidad de los iones presentes en la fase fluida.

Los resultados de los ensayos a diferentes valores de pH confirman que los iones hidronio son en primera instancia los directamente vinculados con la tasa de lixiviación de Aluminio. Asimismo, se observó que el incremento en la concentración de H_2SO_4 por arriba de los requerimientos estequiométricos no ofrece sensibles ventajas sobre la tasa de extracción; y lo mismo sucede con el incremento en la concentración de iones amonio, que no causa una disminución significativa de la tasa de extracción.

De los resultados obtenidos en la reacción de síntesis de Amonoalunita, se desprende que las condiciones de operación más adecuadas, de acuerdo con el presente estudio, se dan con una relación molar de NH_3 / Al_2O_3 , de 2:1, en cuanto que la mejor temperatura de trabajo se encuentra en el entorno cercano a los 150 °C con una velocidad de agitación del orden de las 300 rpm. En cuanto al tiempo de residencia se puede concluir que, es preferible terminar la operación a los 15 minutos, para disminuir el efecto de la hidrólisis ácida de la Amonoalunita, y recircular el licor gastado, luego de la separación del producto, aumentando la contribución al ahorro de energía.

Las distintas condiciones de operación durante las reacciones de síntesis de Amonoalunita no modificaron la naturaleza del producto obtenido, y por ello se facilitó su comparación con otros miembros de la familia de la Alunita en términos de su comportamiento a las técnicas más comunes de caracterización de estado sólido.

La amonoalunita obtenida posee dos moléculas de agua de cristalización y agua fisisorbida equivalente a una molécula; en su descomposición térmica es posible identificar claramente dos etapas, la relacionada con su transformación a alumbre y la descomposición de este último hasta Alúmina.

El proceso estudiado de obtención de Alúmina a partir de Caolín vía la síntesis del análogo amoniacal de la Alunita, es operacional y energéticamente viable para ser considerado como una atractiva alternativa a ser empleada para la obtención de Alúmina a partir de minerales de baja ley como el Caolín, del cual en nuestro país se tienen probadas reservas.

BIBLIOGRAFIA

Aréchiga V.U. y López Isunza F., 1988, Modelamiento de reacciones sólido-gas no catalíticas, XI Simp. Iber. de Catálisis, Actas, pp. 399-406.

Bartlett R.W. y Bolles T.R., 1985, Process for the production of alumina. U. S. Pat. No. 4,526,763.

Brindley G. W. and Nakahira M., 1959, The Kaolinite- Mullite reaction series, J. Amer. Ceram. Soc. 42 (7), 311-324.

Consejo de Recursos Minerales, "Anuario Estadístico de la Minería Mexicana, 1994, 1995, 1996, 1997, 1998, 1999, 2000 y 2001", Centro de Documentación sobre los Recursos Minerales (CEDOREM), Depto. de Estadística Minera, México 1998. Pág.33-308.

Crundwell F.K. and Bryson A.W., 1992, The modeling of particulate leaching reactors –the population balance approach, Hydrometallurgy, 29, 275-295.

Das G.K., Anand S., Acharya S. and Das R.P., 1995, Preparation and decomposition of ammoniojarosite at elevated temperatures in $H_2O-(NH_4)_2SO_4-H_2SO_4$ media, Hydrometallurgy, 38, 263-276.

Diggie J.W., Downie T.C. and Goulding C.W., 1970, The dissolution of porous oxide films on aluminum, Electrochim. Acta, 15, 1079-1093.

Drzal L.T., Rynd J.P., and Fort T., 1983, Effects of calcination on the surface properties of kaolinite, J. of Colloid and Interface Science, 93, 126-139.

Eitel. W., 1954, The Physical Chemistry of the Silicates, The Univ. of Chicago Press.

Ford K.J.R., 1992, Leaching of fine and palletized Natal kaolin using sulphuric acid, Hydrometallurgy, 29, 109-130.

Freund F., 1973, Proceedings International Clay Conference, Pergamon Press, London.

Gajam S.Y. and Raghavan S., 1985, Kinetic model for hydrochloric acid leaching of kaolinite. Trans. Inst. Min. Metall. Sec. C, 94, 115-120.

Grim R. E., 1968, Clay Mineralogy, 2nd ed. McGraw Hill Book Co., New York.

Herrera A. y Barba A., 1982, Conceptos generales sobre algunos métodos de obtención de Alúmina a partir de sus minerales, Memorias del 1^{er}. Simposium Nacional sobre la Obtención de Alúmina a partir de Minerales no Bauxíticos.

Hinckley D.N., 1963, Variability in "crystallinity" values among the kaolin deposits of the coastal plain of Georgia and South Carolina. Clays Clay Miner. 11, 229-235

- Hulbert S.F. and Huff D.E., 1970, Kinetics of alumina removal from a calcined kaolin with nitric, sulfuric and hydrochloric acids, *J. Clay Miner., Group Mineral. Soc.*, 8, 337-345.
- Kirk - Othmer, 1978, *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 2. 3d., New York, Wiley Interscience.
- Lawrence T. Drzal, J. Patrick Rynd, and Tomilson Fort, "Effect of calcination on the surface properties of kaolinite". *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 93, no. 1, May 1983. pp. 126-139.
- Levenspiel O., 1972, " *Chemical Reaction Engineering* " 2a. Ed. John Wiley, N.Y., Cap. 12.
- Lindman N. and Simonsson D., 1979, On the application of the shrinking core model to Liquid-Solid reactions, *Chem. Eng. Sci.*, 34, 31-35.
- Marel van der H.W. and Beutelspacher H., 1976, " *Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures*" 1a. Ed. Elsevier Scientific Publishing Co., Netherlands.
- Olsen R.S., Bullard S.J., Gruzensky W.G., Mrazek R.V. and Henry J.L., 1983, Leaching rates for the HCl extraction of aluminum from calcined kaolinite clay, *U.S. Bur. Mines Rep. Invest.*, No. 8744.
- Palacios B.E.G., "Cinética de lixiviación de esfarelita con cloruro férrico", Tesis de maestría en Ing. Química de la U.A.M. Iztapalapa, México 1988.
- Plancon A., Giese R.F. and Snyder R., 1988, The Hinckley index for kaolinites, *Clay Minerals*, 23, 249-260.
- Quon D.H.H., 1977, Acid processes for the extraction of alumina: Part 1 kaolinized sand from Fir mountain Saskatchewan. Project report 3.3.3.3.03, Minerals Research Program, Canada Center for Mineral and Energy Technology.
- Regazzoni A.E., 1994, " *Chemical Dissolution of Metal Oxides*" 1a. Ed. CRC Press., USA.
- Stoch L., 1984, Significance of structural factors in dehydroxylation of kaolinite polytypes, *J. of Thermal Analysis*, 29, 919-931.
- Wen C.Y., " *Noncatalytic Heterogeneous solid-fluid reaction models.*", *Ind. & Eng. Chem.*, vol. 60, no. 9. 1968.
- Yris R. N., 1965, *La Alunita*, 2nd Ed. Fideicomiso de Minerales No Metálicos, Mex. D.F. pp. 15-31.

APÉNDICES

APÉNDICE 1. LOS MINERALES DEL GRUPO DE LA ALUNITA

El mineral natural no metálico denominado Alunita es un sulfato de Potasio y Aluminio (Alumbre), de origen hidrotérmico cuya fórmula condensada es $K_2 SO_4 Al_2 (SO_4)_3 4Al(OH)_3$. Se le considera como un mineral tipo que es representativo de los minerales que se reconocen dentro del "Grupo de la Alunita" entre los que se encuentran además de la Alunita, la Natroalunita, la Hidrogenoalunita, la Amonoalunita; en donde el Potasio se sustituye por los iones sodio, hidrógeno y amonio respectivamente. Así mismo el sulfato de Aluminio puede ser sustituido por el sulfato Férrico y generar la familia de las Jarositas. (Yris, 1965)

La composición centesimal teórica de los constituyentes de algunos minerales del grupo de la Alunita, expresados como óxidos, se especifican en la siguiente tabla 1:

COMPOSICIÓN TEÓRICA EXPRESADA COMO ÓXIDOS DE ALGUNOS MINERALES DEL GRUPO DE LA ALUNITA

Tabla 1

| Compuesto | K ₂ O | Na ₂ O | NH ₃ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | SO ₃ | H ₂ O |
|---------------|------------------|-------------------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------|------------------|
| Alunita | 11.37 | | | 36.92 | | 38.66 | 13.05 |
| Natroalunita | | 7.79 | | 38.41 | | 40.22 | 13.58 |
| Amonoalunita | | | 4.32 | 38.92 | | 40.71 | 13.74 |
| Jarosita | 9.40 | | | | 47.83 | 31.97 | 10.80 |
| Natrojarosita | | 6.59 | | | 49.42 | 33.03 | 11.15 |

Los contenidos de sulfato de potasio, Alúmina y anhídrido sulfúrico en la Alunita pura son los compuestos de interés económico en este mineral. Si los contenidos de sodio y hierro que sustituyen al potasio y al Aluminio son menores del 1 % se consideran como impurezas. La Alunita se presenta generalmente en forma masiva y de textura granular, a menudo se le encuentra mezclada con otros minerales, especialmente Caolín, Haloisita o Diáspora y raramente se le encuentra en forma cristalizada. Su dureza es de 3.5 a 4.0 en la escala de Mohs. El mineral puede tener una mayor dureza, especialmente en el caso de algunas variedades que contienen cuarzo. Su peso específico es de 2.6 a 2.9 y su color es blanco cuando puro, presentándose también matices gris, amarillento, rojizo y café rojizo.

ANEXOS

Los difractogramas de rayos X para las muestra de Caolín fueron obtenidos con un equipo Siemens D-500 con una línea CuK_α de $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, a vel. de barrido de 2θ /min., con Potencia en el fototubo de 1200 W, 40 KV, 30 mA, C.P.S. de 1×10^3 y vel. del papel de 1 cm./min., empleándose la ley de Bragg para estimar las distancias entre los planos de difracción. Los resultados de las principales bandas de difracción se muestran en la siguiente tabla, de la cual puede reconocerse que el Caolín Kevit viejo contiene algunas impurezas de materiales de sílice:

Caolín Kevit viejo

| 2θ | $d \text{ \AA}$ | Mineral esperado |
|-----------------|-----------------|------------------|
| 12.31170 | 7.189 | Caolín |
| 19.91677 | 4.4578 | Caolín |
| 22.05236 | 4.1065 | Cuarzo |
| 24.82108 | 3.5870 | Caolín |
| 26.82267 | 3.3237 | Cuarzo |
| 28.35276 | 3.2466 | Caolín |
| 35.02871 | 2.5616 | Caolín |
| 36.03114 | 2.4926 | Caolín |
| 37.83346 | 2.3779 | Caolín |
| 38.53345 | 2.3363 | Caolín |
| 39.43395 | 2.2850 | Caolín |
| 45.44171 | 1.9959 | Caolín |
| 48.04391 | 1.8937 | Caolín |
| 55.05090 | 1.6681 | Caolín |
| 62.36022 | 1.4890 | Caolín |

Amonoalunita

| 2θ | $d \text{ \AA}$ | % Altura relativa | Mineral esperado |
|---------------|-----------------|-------------------|------------------|
| 14.984 | 5.9079 | 12.9 | - |
| 17.625 | 5.0281 | 84.3 | Alunita |
| 25.278 | 3.5204 | 26.1 | Alunita |
| 29.610 | 3.0145 | 100.0 | Alunita |
| 30.280 | 2.9494 | 9.1 | - |
| 35.816 | 2.5051 | 5.3 | Alunita |
| 38.633 | 2.3287 | 28.1 | Alunita |
| 40.538 | 2.2236 | 5.6 | Alunita |
| 46.289 | 1.9598 | 9.9 | - |
| 47.421 | 1.9156 | 37.7 | Alunita |
| 52.104 | 1.7539 | 25.9 | Alunita |
| 55.459 | 1.6555 | 8.0 | - |
| 57.957 | 1.5899 | 5.8 | - |
| 58.628 | 1.5733 | 5.2 | - |
| 60.714 | 1.5242 | 18.5 | - |
| 61.533 | 1.5059 | 9.2 | - |
| 64.906 | 1.4355 | 4.5 | - |
| 68.068 | 1.3763 | 7.4 | - |

En las determinaciones de los iones Hierro y Aluminio en solución, se empleó la técnica de flama para espectrofotometría de Absorción Atómica en un equipo Varian Spectra 20 empleando lámparas de cátodo hueco para cada elemento. Por su carácter refractario, para las determinaciones de Aluminio fue necesario adicionar cloruro de potasio como supresor de ionización en cada muestra así como en la curva de calibración.

Los ensayos de fisisorción de nitrógeno se llevaron a cabo en un equipo ASAP 2000 VI .03 programable y con control de temperatura automatizado utilizando intervalos de equilibrio de 15 seg.