



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

# **Estudio del efecto de la fracción de ultrafinos, sobre el blanqueo de caolines**

**Ana María Gómez Jiménez**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Minas, Escuela de Materiales  
Medellín, Colombia  
2012



# Estudio del efecto de la fracción de ultrafinos, sobre el blanqueo de caolines

Ana María Gómez Jiménez

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:  
Magister en Magister en Ingeniería - Materiales y Procesos

Director (a):  
IMM, MSc, PhD M. Oswaldo Bustamante Rúa

Línea de Investigación:  
Materiales Cerámicos

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Minas, Escuela de Materiales  
Medellín, Colombia  
2012



## **Dedicatoria**

Dedico este trabajo a mi familia, en especial a mi mamá y mi hermano, al Profesor Oswaldo Bustamante por creer en mí e impartir todos sus conocimientos conmigo, a mi familia del CIMEX, por apoyarme en todo, a la empresa Minerales Industriales por suministrarme las herramientas necesarias para el desarrollo de la investigación y a quienes no menciono pero aportaron.



## **Agradecimientos**

A Minerales Industriales S.A y Colciencias quienes patrocinaron este proyecto, al Instituto de Minerales CIMEX, a la Universidad de Concepción Chile por recibirnos y aportarnos en esta tesis.



## Resumen

Esta investigación presenta los resultados experimentales basados en un desarrollo teórico del Blanqueo de Caolines, usando técnicas electrometalúrgicas, en donde se tiene como hipótesis principal que las fracciones de tamaños de partículas menores a un micrón controlan fuertemente las reacciones de lixiviación de hierro en los caolines y que por lo tanto, es necesario generar diferentes escenarios fisicoquímicos complejos para mantener la estabilidad de las reacciones de blanqueo, evitar la reversibilidad del porcentaje de blancura, optimizar el índice de blancura y así, mejorar la eficiencia global del proceso.

Los resultados experimentales confirman la hipótesis planteada y permiten deducir que la presencia de las partículas de tamaños finos son controladores de la fisicoquímica de superficies de una suspensión de caolín y por ende, controlan la capacidad de interacción con su entorno y la disposición de este material, a procesos metalúrgicos como el blanqueo de caolines, por lo cual, la eliminación de estas partículas beneficia fuertemente la operación de blanqueo.

Palabras clave: Blanqueo, lixiviación, fisicoquímica, reversibilidad, suspensión

## Abstract

This investigation present the results of a theoretical development of kaolin whiteness, using electrometallurgy techniques, in which the principal hypothesis is associated with the presence of particles sizes smaller than 1 micron controlling the Iron leaching reactions, that's why different physicochemical scenarios are proposed with the aim of increase the kaolin whiteness index, a very important factor for its industrial application

Experimental result confirm the hypothesis formulated above and allow to predict that the presence of the fractions of fine particles controlled the physicochemical surface properties of kaolin suspensions and the ability to interact with their environment and determine how a clay mineral will behave in any

given metallurgical processes, like whiteness, hence the elimination of this particles benefit this process

Keywords: Whitening, leaching, physicochemical, reversibility, suspension.

# Contenido

	Pág.
<b>Resumen .....</b>	<b>IX</b>
<b>Lista de figuras.....</b>	<b>XIII</b>
<b>Lista de tablas.....</b>	<b>XIV</b>
<b>Introducción .....</b>	<b>1</b>
<b>1. JUSTIFICACIÓN .....</b>	<b>3</b>
<b>2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....</b>	<b>4</b>
<b>3. OBJETIVOS E HIPÓTESIS DE INVESTIGACIÓN .....</b>	<b>6</b>
3.1. Hipótesis .....	6
3.2. Objetivo General .....	6
3.3. Objetivos Específicos .....	6
<b>4. MARCO TEÓRICO .....</b>	<b>7</b>
4.1. Generalidades del caolín .....	7
4.2. Usos del caolín .....	8
4.3. Blanqueo de caolines .....	10
4.4. Fuerzas de interacción entre partículas coloidales .....	12
4.4.1. Fuerzas electrostáticas (EL) .....	13
4.4.2. Fuerzas apolares de Lifshitz-van der Waals (LW) .....	13
4.4.3. Fuerzas polares (AB) .....	14
4.5. Teoría DLVO y DLVO extendida .....	14
4.6. Tamaños característicos y Número de Peclet .....	16
4.7. Técnicas de caracterización .....	17
4.7.1. Difracción de rayos X (DRX) .....	17
4.7.2. Microscopia de barrido electrónico (SEM) .....	19
4.7.3. Espectrometría de fluorescencia de rayos X (XRF) .....	20
4.7.4. Colorimetría .....	22
<b>5. Materiales y Métodos.....</b>	<b>25</b>
5.1. Blanqueo de caolines tradicional .....	25
5.2. Material de estudio .....	26
5.3. Diseño experimental .....	28
5.4. Condiciones operacionales .....	28
5.5. Separación de tamaños ultrafinos, menores a 0,5 $\mu\text{m}$ .....	29
5.6. Equipos utilizados en la secuencia experimental .....	30
5.7. Reactivos empleados .....	30

---

<b>6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>31</b>
6.1. Caracterización fisicoquímica .....	31
6.2. Distribución tamaño de partícula (DTP) .....	31
6.2.1. Potencial Z (PZ) .....	32
6.2.2. Difracción de Rayos X (DRX) .....	33
6.2.3. Fluorescencia de Rayos X (FRX) .....	35
6.2.4. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) .....	36
6.2.5. Colorimetría .....	39
6.2.6. Espectroscopia Mossbauer .....	39
6.3. Blanqueo de caolines por métodos alternativos .....	41
6.3.1. Secuencia experimental para caolín de difícil blanqueo (K4) .....	41
6.3.2. Secuencia experimental para caolín delaminado (K1)	46
6.4. Estudio termodinámico del blanqueo de caolines .....	50
6.4.1. Medida de parámetros termodinámicos en el proceso de blanqueo .....	50
6.4.2. Diagrama de Pourbaix .....	52
6.5. Diseño de un diagrama de flujo alternativo para la operación de blanqueo .....	55
6.6. Teoría DLVO y DLVO extendida .....	56
<b>7. CONCLUSIONES .....</b>	<b>62</b>
7.1. Caracterización fisicoquímica .....	62
7.2. Blanqueo de caolines por métodos alternativos. ....	63
7.3. Teoría DLVO y DLVO extendida .....	63
<b>Bibliografía.....</b>	<b>65</b>

## Lista de figuras

	Pág.
Figura 4-1: Micrografías de SEM de caolinita Kiralyhegy (Gupta, 2010).....	7
Figura 4-2: Numero de Peclet vs tamaño característico .....	16
Figura 4-3: Difracción de Bragg.....	18
Figura 4-4: Esquema de funcionamiento SEM .....	20
Figura 4-5: Fotoefecto en el átomo. (a) Generación de vacante en la órbita K del átomo; (b) emisión de fotones por el átomo en la capa $K\alpha$ .....	21
Figura 4-6: Distribución espacial del sistema CIE- $L^*a^*b^*$ .....	23
Figura 5-1: Diagrama de bloques secuencia de blanqueo .....	26
Figura 5-2: Micrografías de SEM de caolinita de La Unión.....	27
Figura 5-3: Montaje experimental.....	30
Figura 6-1: DTP muestras K1 Y K2.....	31
Figura 6-2: DTP muestras K4 Y K6.....	32
Figura 6-3: Difractograma K1.....	33
Figura 6-4: Difractograma K4.....	34
Figura 6-5: Difractograma K6.....	34
Figura 6-6: Micrografía SEM K1 .....	37
Figura 6-7: Micrografía SEM K2 .....	37
Figura 6-8: Micrografía SEM K4 .....	38
Figura 6-9: Micrografía SEM K5 .....	38
Figura 6-10: Espectro Mossbauer K4.....	40
Figura 6-11: Espectro Mossbauer K6.....	40
Figura 6-12: Gráfica de efectos principales para porcentaje de blancura K4 .....	44
Figura 6-13: Gráfica de interacciones dobles para porcentaje de blancura K4.....	45
Figura 6-14: Gráfica de residuos para K4.....	46
Figura 6-15: Gráfica de efectos principales para porcentaje de blancura K1 .....	48
Figura 6-16: Gráfica de interacciones dobles para porcentaje de blancura K1.....	49
Figura 6-17: Gráfica de residuos para K1.....	50
Figura 6-18: Variación del potencial termodinámico en una prueba de blanqueo de K1.....	51
Figura 6-19: Variación del potencial termodinámico en una prueba de blanqueo de K4: Variación del potencial termodinámico en una prueba de blanqueo de K4 .....	51
Figura 6-20: Diagrama Eh-pH para el sistema Fe-S- $H_2O$ .....	53
Figura 6-21: Propuesta diagrama de flujo planta de blanqueo .....	56
Figura 6-22: Energía libre superficial en función de la distancia con teoría DLVO .....	60
Figura 6-23: Energía libre superficial en función de la distancia con teoría DLVO extendida.....	60

## Lista de tablas

	<b>Pág.</b>
Tabla 4-1: Elementos que se encuentran en el caolín .....	8
Tabla 4-2: Minerales típicos aportantes de color en muestras de caolín.....	11
Tabla 5-1: Muestras utilizadas en la secuencia experimental.....	28
Tabla 6-1: Valores de Potencial Z.....	32
Tabla 6-2: Especies identificadas por DRX.....	35
Tabla 6-3: Cuantificación óxidos presentes por FRX.....	36
Tabla 6-4: Índice de blancura materias primas .....	39
Tabla 6-5: Factores y niveles del diseño de experimentos de K4.....	41
Tabla 6-6: Matriz experimental para K4.....	42
Tabla 6-7: Análisis de varianza para blanqueo de K4 .....	44
Tabla 6-8: Análisis de varianza para blanqueo de K1. ....	47
Tabla 6-9: Medidas de potencial Z.....	57
Tabla 6-10: Medidas de ángulo de contacto con líquidos polares y apolares K4.....	57
Tabla 6-11: Medidas de ángulo de contacto con líquidos polares y apolares K6.....	58
Tabla 6-12: Medidas de ángulo de contacto con líquidos polares y apolares K5.....	58
Tabla 6-13: Tensión superficial para los líquidos polares y apolares .....	59

## Introducción

Los minerales industriales, como el caolín, tienen tamaños característicos demasiado finos, del orden de 10 micras como máximo tamaño (García-Portillo y col., 2005). Sin embargo, la presencia de minerales de tamaños coloidales y nanométricos en los minerales caoliníticos está relacionado de alguna manera a la presencia de arcillas de diferente mineralogía de los minerales del grupo del caolín, los cuales desarrollan fuertes distorsiones en el comportamiento mecánico y reológico (Aguilera, 2005) y de la posibilidad de someter estos minerales a procesos de blanqueo (Muñoz, 2010)

Estos minerales que dominan la región de tamaños menor aproximados a  $0.3 \mu\text{m}$ , normalmente son también aluminosilicatos hidratados que pertenecen a la familia de las arcillas, pero que varían substancialmente en su cristalografía, su tamaño de grano y las razones de aspecto (Bustamante et.al. 2002)

Existe evidencia, de que el exceso de la concentración de los minerales menores a 0.3 micrones en suspensiones de caolinita, generan fuertes efectos de disipación de energía mecánica, pero cuando están en concentraciones controladas bajo algún esquema de concentración, la disipación de energía mecánica se logra disminuir (Bustamante et.al. 2002)

Además, la presencia de minerales diferentes a la caolinita en las rocas; el tamaño de partícula, el potencial electroquímico y el pH afectan las propiedades eléctricas de la superficie de los caolines de tamaños menores a  $0,3 \mu\text{m}$ , causando efectos de aglomeración, floculación y/o dispersión, causando finalmente la disposición o no de una suspensión a un proceso físico-químico como el Blanqueo de Caolines (Kunsong M. and Alain C. Pierre, 1999).

Bustamante (2002) ha encontrado que la presencia de finos en suspensiones minerales genera tanto efectos de aumento como de disminución de la viscosidad, pasando por mínimos de disipación de energía mecánica, cuando existen determinadas relaciones de concentración entre los minerales gruesos y los finos que se

localizan en los intersticios de los paquetes de partículas que suelen formarse en la deformación y flujo de algunas suspensiones.

Por otro lado, estas partículas de caolín con tamaños menor aproximados a  $0.3 \mu\text{m}$  pueden adsorberse a manera de recubrimientos sobre las superficies de los minerales caoliníticos controlando la energía libre superficial de los mismos y por ende, la capacidad de interacción con la fase acuosa circundante, vale decir, controla la hidrofobicidad, las fuerzas de repulsión y posiblemente afecta las fuerzas de interacción de London, si se observa el problema desde una perspectiva de la teoría de DLVO (Zaman, A. 2004).

# 1. JUSTIFICACIÓN

Los minerales industriales como el caolín, poseen características que hacen del mismo un mineral con múltiples o limitadas aplicaciones, una de estas características es el porcentaje de blancura que se puede asociar a los caolines, algunas aplicaciones industriales del caolín como lo es la pintura, el papel, cerámica, cementos, etc., los cuales exigen porcentajes de blancura muy estrictos, porcentajes que solo son logrados por procesos físicos y electroquímicos como el blanqueo de caolines. (Jepson, W. 1984)

La industria colombiana emplea para el blanqueo de caolines un método hidrometalúrgico conocido como lixiviación química, y se ha encontrado que algunos caolines alcanzan excelentes niveles de blancura, sin embargo existen otros tipos de caolines que no logran los niveles de blancura exigidos para cada producto y actualmente estos caolines se disponen en los botaderos de las minas como relleno.

Así es entonces, como el presente estudio de investigación, pretende explicar los mecanismos de interacción de los minerales que conforman la fracción de tamaños menores a  $0,5\mu\text{m}$ , en el caolín con el proceso de blanqueo y a manera de impacto lo anterior aumentará las reservas de caolín útil, aplicándolo en los distintos sectores industriales.

## 2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los minerales industriales, como el caolín, no se comportan de una manera homogénea, respecto a la respuesta metalúrgica al blanqueo. Es típico que los yacimientos de caolín presenten zonas de fácil blanqueo y zonas de difícil o imposible blanqueo, de acuerdo a características de tamaño y geológicas. En este sentido, es pertinente aclarar dos aspectos, los cuales tratan sobre el blanqueo de caolines en la minería de minerales industriales.

El primer aspecto está relacionado a la susceptibilidad que poseen los minerales de las rocas de caolín a ser blanqueados, entendiendo por blanqueo como el proceso en el cual se incrementa de blancura de los minerales. Este aspecto es de carácter termodinámico, pues responde la pregunta de si el fenómeno de blanqueo ocurre o no.

Un segundo aspecto es de carácter cinético, pues se ha encontrado que el proceso de blanqueo en aquellos minerales que si admiten mejorar la blancura puede ocurrir a diferentes tiempos, y en algunos casos, se requiere de catalizadores para que este proceso ocurra dentro de un tiempo razonable a escala industrial o en el laboratorio.

De acuerdo a lo anterior, se ha encontrado la expresión de "caolines no blanqueables" o de "no ser susceptibles a blanqueo", a minerales de arcilla que requieren de tiempos de residencia en el proceso muy largos; lo que implica que la propiedad de dejarse blanquear o no tiende a confundirse de aspectos tanto termodinámicos como de aspectos cinéticos.

Por otra parte, se ha asociado el blanqueo a varias circunstancias, pero la que ha ganado mayor protagonismo dentro de un escenario industrial es la lixiviación selectiva de minerales de hierro ("ironbearing", como se conocen en la literatura) que ocurre a manera de recubrimiento sobre las arcillas caoliníticas

En este sentido, la comprensión del sistema estudiado se enmarca dentro de un escenario de lixiviación con fuerte participación de reacciones de oxi-reducción y con una susceptibilidad a la reversibilidad del proceso, lo que implica que se asume que el proceso de blanqueo alcanza un equilibrio que puede ser perjudicial para lograr caolines de buenos grados de blancura.

Actualmente en la industria colombiana no se conocen los mecanismos de blanqueo que se deben utilizar, cuando las caolinitas poseen minerales de tamaños menores a 0,5  $\mu\text{m}$ .

## 3. OBJETIVOS E HIPÓTESIS DE INVESTIGACIÓN

### 3.1. Hipótesis

Los caolines de tamaños menores a 0,5  $\mu\text{m}$  son controladores de la fisicoquímica de superficies de una suspensión de caolín y por ende, controlan la capacidad de interacción con su entorno y la disposición de este material, a procesos metalúrgicos como el blanqueo de caolines.

### 3.2. Objetivo General

Estudiar el efecto de la fracción de ultrafinos del caolín y su impacto sobre el proceso de blanqueo de caolines.

### 3.3. Objetivos Específicos

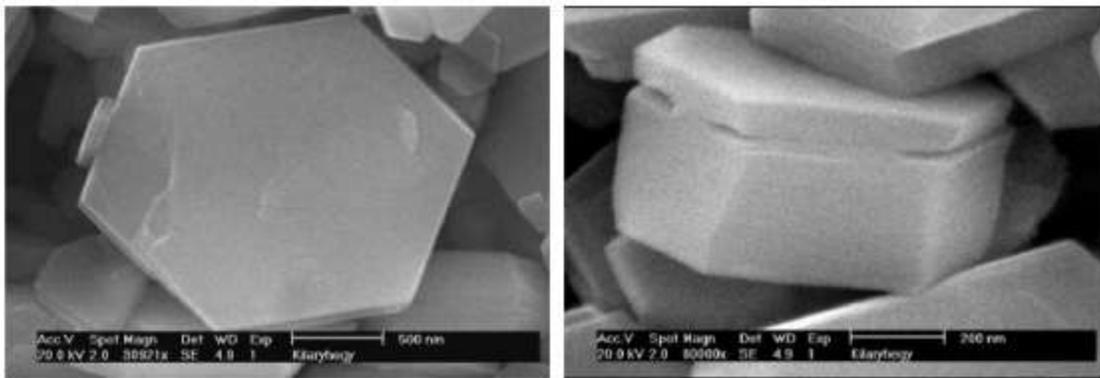
- Caracterizar mineralógica la fracción de tamaños menores a 0,3  $\mu\text{m}$  del caolín.
- Comprender y evaluar el efecto de los ultrafinos menores a 0,3  $\mu\text{m}$  sobre el porcentaje de blancura alcanzado en un proceso de blanqueo convencional.
- Proponer un mecanismo de interacción de los ultrafinos con los reactivos utilizados en el proceso de blanqueo.

## 4. MARCO TEÓRICO

### 4.1. Generalidades del caolín

El término "caolín" proviene de la palabra china "kauling", que significa "cima alta", designación local del área donde se encontró una tierra de porcelana blanca. Las rocas denominadas caolines están constituidas mayoritariamente por minerales del grupo de la caolinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), el cual es un mineral de silicato de aluminio hidratado, producto de la descomposición de rocas feldespáticas y micas presentes en pegmatitas y esquistos micáceos (Ver Figura 4-1)). La caolinita suele estar acompañado también de otros minerales tales como: cuarzo, sulfuros, feldespatos, micas, óxidos de hierro y de titanio, así como de otros minerales de arcilla como la montmorillonita, illita, esmectita o una posible combinación con uno o más de estos (Cornelius, 1978).

Figura 4-1: Micrografías de SEM de caolinita Kiralyhegy (Gupta, 2010).



El caolín a parte de la caolinita, tiene presentes otros elementos como aluminio, silicio, hidrógeno y oxígeno. La composición química de la arcilla normalmente se da en función de los óxidos de varios elementos, aunque podrán estar presentes en formas complicadas y algunas veces desconocidas. (Yuan. J. 1997). La Tabla 1 relaciona algunos de los elementos que se pueden encontrar y la forma como éstos se presentan (

Tabla 4-1):

Tabla 4-1: Elementos que se encuentran en el caolín

Elemento	Forma de Presentación
<b>Silicio</b>	<b>Sílice-SiO<sub>2</sub></b>
<b>Aluminio</b>	<b>Alúmina-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>
<b>Hierro</b>	<b>Óxido de Hierro-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>
<b>Titanio</b>	<b>Dióxido de Titanio-TiO<sub>2</sub></b>
<b>Calcio</b>	<b>Cal-CaO</b>
<b>Magnesio</b>	<b>Magnesia-MgO</b>
<b>Potasio</b>	<b>Óxido de Potasio-K<sub>2</sub>O</b>
<b>Sodio</b>	<b>Óxido de Sodio-Na<sub>2</sub>O</b>
<b>Manganeso</b>	<b>Óxido de Manganeso-MnO</b>
<b>Cobre</b>	<b>Óxido de Cobre-CuO</b>
<b>Hidrógeno-Oxígeno</b>	<b>Agua-H<sub>2</sub>O</b>
<b>Sulfuro</b>	<b>Trióxido de Azufre-SO<sub>3</sub></b>
<b>Carbón</b>	<b>Dióxido de Carbono-CO<sub>2</sub></b>

La caolinita, mineral o especie química constituyente fundamental de la mayor parte de las arcillas, empleadas en la fabricación de cerámica fina y refractarios, con formula química  $Al_2(Si_2O_5)(OH)$ , tiene una estructura basada en una hoja de que contiene tetraedros de  $SiO_4$ , formando una capa de composición  $(Si_2O_5)^{2-}$  y unida a través de oxígenos comunes a iones  $Al^{+3}$ , con estructura de gibbsita, que completan su índice de coordinación hasta seis con grupos  $OH^-$ . (J.L. Amorós, A. Barba, V. Beltran, 1994).

## 4.2. Usos del caolín

Los minerales arcillosos, como lo es el grupo del caolín, constituyen una tercera parte de las rocas más comunes en la corteza terrestre, las rocas sedimentarias. Claramente un mineral tan común y con propiedades tan extraordinarias, tiene una gran importancia geológica e industrial. (Bergaya F., et al., 2006)

La caolinita es uno de los minerales industriales más versátiles en sus diversas aplicaciones gracias a sus variadas características: químicamente inerte en un intervalo de pH entre 4 y 9, buen poder de recubrimiento y opacidad cuando se utiliza como pigmento o en aplicaciones de revestimiento y de relleno, no abrasivo, de color blanco en cocción, aunque puede tener diversos colores debido a las impurezas. Es higroscópico, con una plasticidad que varía de baja a moderada, inodoro, aislante eléctrico, moldeable y de fácil extrusión, resistente a altas temperaturas, no es tóxico ni abrasivo, y de alta refractariedad.

Es compacto, de fácil dispersión y suave al tacto (Hu, y Liu, 2003).

Estas características admiten el uso del caolín en variadas aplicaciones de elevado valor comercial, dentro de las cuales se destacan las siguientes (K. Ferguson, 2003):

- **Pinturas:** En la elaboración de pigmentos de extensión para pinturas y en la fabricación de tintas, como dilatador por su inercia química, suave fluidez, facilidad de dispersión y por no ser abrasivo. En pinturas de agua con liga de aceite, a base de silicato y al temple; en pinturas para moldes de fundición; en pigmentos para el color ultramarino. Da suavidad y brillo a la superficie, mejora la durabilidad de la misma y reduce la cantidad de pigmento necesario.
- **Cerámica:** En la fabricación de sanitarios, porcelana eléctrica y tejas de alto grado, vajillas, objetos de baño, refractarios y cajas de arcilla refractaria para cocer alfarería fina.
- **Papel:** Como carga y recubrimiento del papel. En el acabado de papel de arte y tapiz y en el papel corrugado, reduce la porosidad y da suavidad y brillo a la superficie.
- **Farmacéutica:** En la elaboración de medicamentos por ser químicamente inerte y libre de bacterias.
- **Cosméticos:** Es uno de los principales componentes de los cosméticos. Absorbe humedad y mejora las bases blancas para colores, se adhiere a la piel y tiene textura suave.
- **Refractarios:** En la elaboración de perfiles, bloques y ladrillos refractarios, así como ladrillos de alta alúmina. En la elaboración de cementos refractarios y resistente a los ácidos.
- **Construcción:** En el concreto mejora la durabilidad, remueve el hidróxido de calcio químicamente activo, mejora la porosidad y la adhesión entre el cemento, la arena y la grava.

De la concentración de Caolinita y las características de la misma dependen su uso o aplicación y al ser este un constituyente secundario de la corteza terrestre y encontrarse acompañado de materiales extraños (material contaminantes), que le imprimen características colorantes y texturales, sus múltiples aplicaciones industriales pueden ser limitadas, si dichos acompañantes forman impurezas imposibilitando a este mineral a procesos como el blanqueo y la flotación.

### 4.3. Blanqueo de caolines

Se había mencionado que el valor agregado del caolín depende de las buenas características fisicoquímicas y de desempeño (% Fe, Ti asociado a color, coloides y nanoarcillas asociado a alta ó exagerada viscosidad, tamaño de partícula coloidal/nanotamaño, a la alta capacidad de intercambio catiónico y baja velocidad de colado), características que no poseen la mayoría de caolines extraídos de la superficie, por lo tanto se ve necesario el procesamiento de suspensiones de caolín y pastas cerámicas mediante técnicas, como el blanqueo de caolines, para optimizar el uso de los mismos a nivel industrial.

El color blanco del Caolín es una de las principales características por la cual se usa en muchas aplicaciones industriales y su utilización exige especificaciones de brillo y de blancura. Algunas aplicaciones como el caso del papel, requieren blancura y brillo específicos, que en muchos casos deben ser mayores al 86% dependiendo del tipo y calidad del papel, y el caolín grado cerámico que exige una blancura en crudo de 78-83%, para productos de alta resistencia y 75-80% en el producto de loza para baño. Otros usos como la pintura no requieren especificaciones tan estrictas, exige solo una blancura y brillo superiores al 83% y el cemento que en muchos casos requiere sólo que al quemar se obtenga un producto blanco (A. Cabrera La Rosa, 1965).

Al definir blancura del caolín, se debe hacer referencia a dos escenarios: una blancura después de quema; normalmente a temperaturas mayores de 800°C aproximadamente, cuando la caolinita desprende el agua de composición, y una blancura sin quema.

La blancura de caolinita después de quema se define por el grado de átomos substitutos de impureza de algunos elementos cromóforos en la matriz cristalina; como hierro en sustitución isomórfica con el aluminio octaédrico, cromo, etc, (Jepson, 1998, Chandrasekhar, 1996).

Por otro lado, la blancura del Caolín sin quema, es controlada por la adsorción de minerales coloidales y nanométricos sobre la superficie de la arcilla, lo que implica que estos últimos existan como especie mineralógica independiente de la arcilla (Ospina y Blanco, 1994), los casos más reconocidos son la adsorción de compuestos de elementos (Ti/Fe) (Tabla 4-2).

Tabla 4-2: Minerales típicos aportantes de color en muestras de caolín

Mineral	Estructura
<b>Anatasa</b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>
<b>Goetita</b>	<b>FeO (OH)</b>
<b>Hematita</b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>
<b>Ilmenita</b>	<b>FeTiO<sub>3</sub></b>
<b>Magnetita titanífera</b>	<b>Fe<sub>3-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>4</sub></b>
<b>Biotita</b>	<b>K<sub>2</sub>[Mg, Fe<sup>2+</sup>]<sub>0-2</sub>[Si<sub>6-5</sub>Al<sub>2-3</sub>O<sub>20</sub>](OH, F)<sub>4</sub></b>
<b>Esmectita Ferrosa</b>	<b>([K<sub>0.41</sub>Na<sub>0.45</sub>Ca<sub>0.14</sub>](Fe<sub>1.32</sub>Al<sub>1.61</sub>Ti<sub>0.11</sub>Mg<sub>0.33</sub>, Si<sub>2.21</sub>)(AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)(OH)<sub>2</sub>·0.70H<sub>2</sub>O</b>

En general, el uso industrial de la caolinita, implica la separación de los minerales aportantes de color, adheridos sobre la superficie de la caolinita, por métodos propios de la metalurgia extractiva. (Penner, D. 2001)

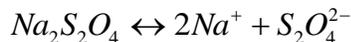
Las reacciones de disolución pueden clasificarse en Físicas y Químicas o una combinación de ambos. Los métodos físicos hacen uso de técnicas de separación de fases cristalinas en el estado sólido tales como: flotación espumante y ultraflotación; además de, separación magnética de alta intensidad (HGMC) (J.A. González, 2006), mientras que los métodos químicos hacen uso generalmente de la lixiviación química, empleando agentes lixiviantes inorgánicos (S. Chandrasekhar, 2002) para producir una disolución selectiva de minerales aportantes del color.

La lixiviación química corresponde a la disolución selectiva de algunos constituyentes de interés o contaminantes de una mena o concentrado para obtener una solución acuosa conteniendo el mineral valioso y un residuo insoluble conteniendo el material sin valor, generalmente incluye una o más etapas de separación sólido-líquido para obtener una solución clara desde la cual puede precipitarse selectivamente el mineral valioso. El objetivo en todos los casos es obtener iones metálicos o complejos que puedan ser extraídos selectivamente desde la solución (Ruiz, 2006).

El blanqueo de caolines a través de la formación de complejos de hierro ferroso en solución acuosa es un proceso hidrometalúrgico de dilución selectiva de minerales de hierro ("ironbearing"), tales como Hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Goetita (FeO(OH)), Ilmenita (FeTiO<sub>2</sub>) y Biotita, y otros minerales, que se encuentran en fases

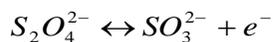
crystalinas independientes, de tamaño coloidal y nanométrico que se adsorben sobre la superficie de los caolines.

El blanqueo se logra mediante la reducción del hierro en medio de pH fuertemente ácido y empleando agentes reductores como es el caso del sulfito de sodio (p.e.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ); entre otras sales, el cual se disuelve en medio acuoso (Ver ecuación (4-1)). (L. Zoraida, 1994).

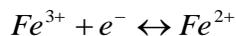


**(4-1)**

Clásicamente se ha concebido el proceso, como una lixiviación de Hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y/o Gohetita mediante una imposición de pH del sistema y la posterior reducción del hierro férrico con la adición de sulfito de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ), según la ecuación 1, lo que implica dos procesos uno anódico y otro catódico, (ver ecuaciones (4-2), (4-3)).



**(4-2)**



**(4-3)**

Las reacciones de óxido-reducción en la ecuación 2 y 3, o bien procesos catódicos y procesos anódicos acoplados; admiten la formación de complejos de hierro ferroso en solución acuosa, lo que ubica estos procesos de metalurgia extractiva en el área de la electrometalurgia.

#### **4.4. Fuerzas de interacción entre partículas coloidales**

Crítico entender como las propiedades de una suspensión pueden ser manipuladas para lograr un comportamiento adecuado para un proceso reológico o de blanqueo de caolines. La habilidad de controlar y manipular las interacciones entre partículas representa el primer paso para optimizar un proceso en donde partículas de tamaños coloidales y nanométricos están presentes, como lo es en una suspensión de caolín. (Bergstrom, L. 2001).

Las fuerzas de interacción entre partículas en la mayoría de suspensiones cerámicas están dominadas por las fuerzas de Van der Waals, las fuerzas electrostáticas y las estéricas, cada una de

estas depende de las propiedades superficiales de las partículas, estas propiedades se dan en función de muchos factores incluyendo la composición química, la naturaleza de los átomos, la carga superficial y el tipo de intercambio catiónico. (Bergaya F., et al., 2006).

Las propiedades superficiales de la caolinita, por su estructura basada en una hoja de que contiene tetraedros de SiO<sub>4</sub>, formando una capa de composición (Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sup>2-</sup> y unida a través de oxígenos comunes a iones Al<sup>3+</sup>, ver figura 1, se divide en dos, propiedades asociadas a los planos basales y asociadas a los bordes, ambas dependientes de los defectos de borde y del pH. Estas propiedades están ligadas a la interacción directa del agua con la superficie del mismo, es más, muchas de las interacciones que se establecen entre el agua y la superficie del caolín son visibles en un microscopio incluyendo la absorción de agua, la plasticidad y catálisis. (Bergaya F., et al., 2006)

Además los minerales caoliníticos son minerales complejos, compuestos de mezclas de otros minerales arcillosos, las interfaces entre estos minerales y el agua controlan las propiedades globales de los mismos. (Kawamura K., et al. 2001).

#### 4.4.1. Fuerzas electrostáticas (EL)

Cuando se crea una suspensión de materiales cerámicos, como el caolín, con un líquido polar como el agua, generalmente se crea en la interface liquido-sólido una carga, resultado de la adsorción o desorción de especies iónicas en solución. Dicha carga se conoce como la fuerza de la doble capa eléctrica. La doble capa eléctrica es un sistema en el cual, existe una separación de carga eléctrica en una interface, esto es, hay una capa de carga positiva y otra de carga negativa (Ver ecuación (4-4)). (Bergaya F., et al., 2006).

$$\Delta G^{EL} : 0.5\varepsilon R\gamma_0 Ln[1 + \exp(-kl)]$$

(4-4)

#### 4.4.2. Fuerzas apolares de Lifshitz-van der Waals (LW)

Todas las suspensiones de caolín coloidales experimentan las fuerzas de Van der Waals, las cuales son fuerzas electrodinámicas que se originan desde la interacción entre las fuerzas de dipolos

y el medio en el que interactúan (Ver ecuación (4-5). (Bergaya F., et al., 2006).

$$\Delta G^{LW} : \Delta G_{l_0}^{LW} (Rl_0) / 12l$$

(4-5)

### 4.4.3. Fuerzas polares (AB)

La teoría DLVO sugiere que la estabilidad de un sistema coloidal está determinada por la suma de las fuerzas atractivas de van der Waals (LW) y las fuerzas repulsivas de doble capa eléctrica (EL) que existen entre las partículas y que aparecen al aproximarse unas con otras debido al movimiento Browniano bajo el cual viajan. Sin embargo se tiene evidencia (COSTELLO, B.A. de L., LUCKHAM, P.F. and TADROS, Th.F, 1992) de distorsiones de los balances de fuerza en la interfaces, lo que hace necesario considerar la teoría DLVO extendida, para mantener equilibradas las fuerzas, lo cual hace necesario considerar este tipo de fuerzas, las cuales emergen a partir de interacciones ácido-base, estéricas y fuerzas hidrodinámicas (Ver ecuación (4-6)).

$$\Delta G^{AB} : \pi R \lambda \Delta G_{l_0}^{AB} e^{(l_0-1)/\gamma}$$

(4-6)

## 4.5. Teoría DLVO y DLVO extendida

La teoría DLVO, propuesta por Dejarguin y Landau (1941) y por Verwey and Overbeek (1948), sugiere que la estabilidad de una partícula en solución es dependiente de la función de energía potencial total VT. Esta teoría reconoce que VT es el balance de diferentes contribuciones que intervienen (Ver ecuación (4-7)):

$$V_T = V_A + V_R + V_S$$

(4-7)

Donde VS es la energía potencial debido al solvente, este usualmente sólo realiza una contribución marginal a la energía potencial total sobre los últimos pocos nanómetros de separación. Mucho más importante es el balance entre VA y VR, las cuales son las contribuciones atractivas y repulsivas, respectivamente. Estas

fuerzas son más grandes potencialmente y operan sobre una distancia mucho más grande (Ver ecuaciones (4-8), (4-9)):

$$V_A = \frac{-A}{12\pi D^2}$$

(4-8)

Donde A es la constante de Hamaker y D es la separación inter-partícula. El potencial repulsivo VR es una función compleja (Ver ecuación (4-8)).

$$V_R = 2\pi\epsilon a \xi^2 \exp(-kD)$$

(4-9)

Donde a es el radio de la partícula,  $\pi$  es la permeabilidad del solvente,  $\kappa$  es una función de la composición iónica y  $\xi$  es el potencial zeta (Ver ecuación (4-9)).

La teoría DLVO sugiere que la estabilidad de un sistema coloidal está determinada por la suma de las fuerzas atractivas de van der Waals (VA) y las fuerzas repulsivas de doble capa eléctrica (VR) que existen entre las partículas y que aparecen al aproximarse unas con otras debido al movimiento Browniano bajo el cual viajan. Esta teoría propone que una barrera de energía resultante a partir de las fuerzas repulsivas previene la aproximación además de su adherencia. Pero si dos partículas coloidales con suficiente energía sobrepasan dicha barrera, la fuerza atractiva podría jalarlas al contacto donde ellas se adhieren fuerte e irreversiblemente. Por consiguiente si las partículas poseen una repulsión suficientemente alta, la dispersión resistirá la floculación y el sistema coloidal será estable. Sin embargo si no existe un mecanismo de repulsión entonces la floculación ó coagulación eventualmente tendrá lugar.

Sin embargo, también se tiene evidencia (COSTELLO, B.A. de L., LUCKHAM, P.F. and TADROS, Th.F,1992) de distorsiones de los balances de fuerza en la interfaces, lo que hace necesario considerar la teoría DLVO extendida, para mantener equilibradas las fuerzas y finalmente la reología de las pastas y su disposición a ser sometida a procesos de blanqueo.

La teoría DLVO describe las interacciones interfaciales partícula-substrato en medios acuosos. Dicha teoría tiene en cuenta las

interacciones atractivas de van der Waals y las interacciones repulsivas de la doble capa electrostática. Mientras que la teoría DLVO extendida provee una amplia explicación para la estabilidad de coloides liofóbicos, existen innumerables discrepancias reportadas entre las predicciones teóricas y las observaciones experimentales de estabilidad particular, depositación y adhesión en sistemas dirigidos y naturales. Con el objeto de superar estas discrepancias, algunos investigadores consideran interacciones no-DLVO que emergen a partir de interacciones ácido-base, estéricas y fuerzas hidrodinámicas. Adicional a las interacciones no-DLVO, de van der Waals e interacciones electrostáticas se puede referir a una aproximación "DLVO extendida" (XDLVO) (Hoek&Agarwal, 2006).

La teoría DLVO fue desarrollada para dos tipos de interacciones: las fuerzas de repulsión en la doble capa eléctrica y las fuerzas de atracción de Van der Waals. Discrepancias posteriores con la teoría DLVO han permitido explicar mediante fuerzas de naturaleza estructural el reordenamiento de las moléculas de agua cerca a la interface.

## 4.6. Tamaños característicos y Número de Peclet

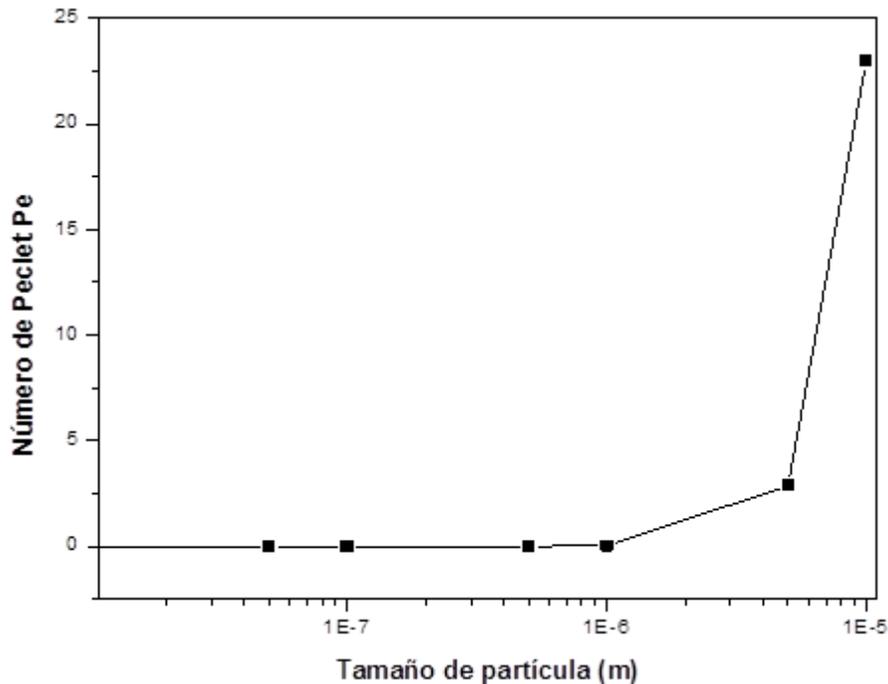
**Bustamante definió el número de Peclet (Pe) como (Ver ecuación (4-10) :**

$$Pe = \frac{x^3 \dot{\gamma}}{D} = 3\pi\mu_f \frac{\dot{\gamma} x^3}{kT}$$

(4-10)

Donde x es un tamaño característico,  $\dot{\gamma}$  es la tasa de cizalladura y K la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta y D un coeficiente de difusión tipo Browniano definido por D. LEIGHTON& A. ACRIVOS (Ver Figura 4-2)).

Figura 4-2: Numero de Peclet vs tamaño característico



Puede notarse que para tamaños menores a un micrón, el número de Pe tiende a cero, lo que implica que las fuerzas de difusión tipo Brownianas poseen órdenes de magnitud más grandes que las fuerzas convectivas generadas por el momentum a través de la velocidad  $v$ .

Bajo este escenario, para sistemas particulados, los tamaños menores de un micrón, generan comportamientos reológicos y de difusión en las dispersiones que controlan las reacciones químicas, entre las que se encuentran las reacciones de blanqueo.

## 4.7. Técnicas de caracterización

Mediante estas técnicas se busca identificar los contenidos de diferentes elementos químicos presentes en cada una de las muestras analizadas, determinar y cuantificar las diferentes fases cristalinas presentes, características morfológicas, el estado de oxidación y número de coordinación de las especies de hierro antes y después del proceso de lixiviación y finalmente los índices de blancura antes y después del proceso de blanqueo tanto para la muestra de caolín con y sin fracciones finas.

### 4.7.1. Difracción de rayos X (DRX)

Esta técnica fue con el objeto de determinar y cuantificar las fases cristalinas presentes en cada muestra.

La interferencia de las dispersiones individuales de cada uno de los átomos con el que tropieza un frente de onda se le denomina difracción. Puesto que algunas de las longitudes de onda de los rayos X son aproximadamente iguales a la distancia interplanar en sólidos cristalinos, se producen picos de difracción de intensidades variables cuando un haz de rayos X incide sobre un sólido cristalino.

En 1913, W. H. Bragg y su hijo W. L. Bragg desarrollaron una manera sencilla para entender y predecir fenómenos de difracción de un cristal. Cuando un haz incidente de rayos X monocromático de longitud de onda incide sobre un conjunto de planos a un ángulo tal que las ondas que abandonan los diferentes planos no están en fase, no se produce un reforzamiento del haz. Si las ondas reflejadas en los diferentes planos están en fase, tiene lugar un reforzamiento del haz o interferencias constructivas.

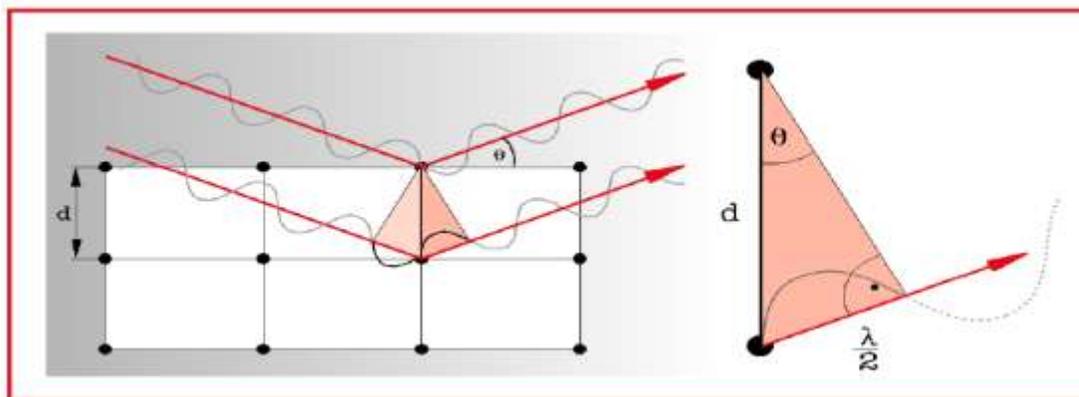
La condición para interferencia constructiva tiene que ser (Ver ecuación (4-11)):

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

(4-11)

Esta ecuación se conoce como ley de Bragg donde  $n$  es el orden de difracción,  $d_{hkl}$  es el espaciamiento o distancia interplanar de los planos de cristal de índices  $(hkl)$ ,  $\lambda$  es la longitud de onda de los Rayos X incidentes y  $\theta$  es el ángulo de Bragg o ángulo de incidencia (R. Jenkins et al, 1996). Esta ley se expresa gráficamente en la figura 3 (Ver Figura 4-3)).

Figura 4-3: Difracción de Bragg.

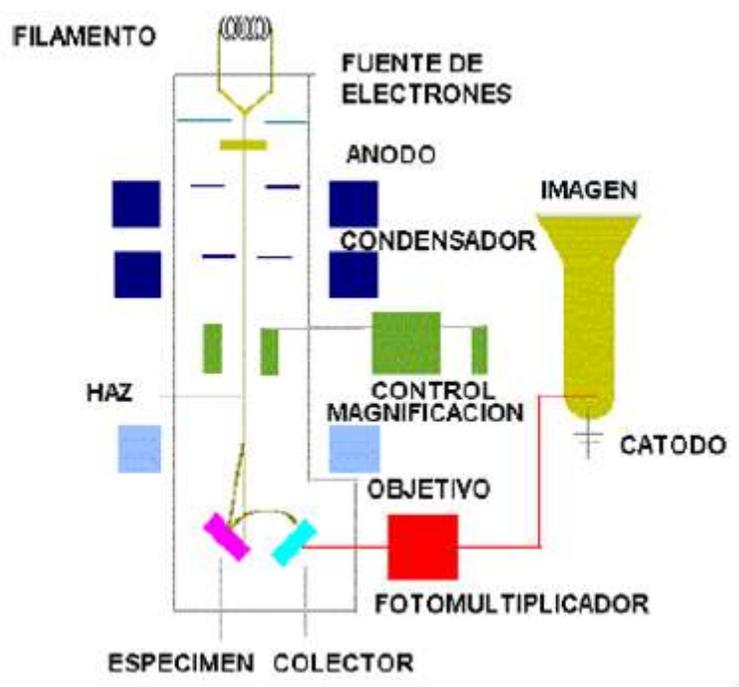


Las técnicas de difracción de rayos X brindan una gran información sobre las estructuras cristalinas de los materiales, como las fases presentes, tamaño del cristalito, microtensiones, parámetro de red, distancian entre planos. Esto es posible ya que algunas de las longitudes de onda de los rayos X son de la misma longitud de onda que la distancia interplanar de la red cristalina en cuestión.

#### **4.7.2. Microscopia de barrido electrónico (SEM)**

El microscopio de barrido electrónico es una herramienta utilizada ampliamente para observar y caracterizar las superficies de los materiales, entregando información adicional de la morfología del mismo. La emisión de electrones del cátodo se da por efecto Schottky o emisión de campo y emisión termoiónica. Los electrones son acelerados a una diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo que puede ser tan bajo como 0.1 KeV o tan alto como 50 KeV. Un haz de electrones consiste en un flujo colimado de electrones libres dotados de una velocidad elevada. La carga eléctrica de los electrones permite la aceleración de los mismos mediante campos electrostáticos, lo cual permite una gran estabilidad y control de los parámetros esenciales. La velocidad de los electrones aumenta linealmente con la tensión de aceleración hasta un límite relativista, por otro lado en determinadas aplicaciones es necesario conseguir un haz de sección muy fina, por lo que la divergencia inherente del haz debe ser corregida (Ipohorski, 2003) (Ver Figura 4-4)).

Figura 4-4: Esquema de funcionamiento SEM



La naturaleza eléctrica de los electrones facilita la modificación de la energía externa del haz, en principio divergente y rectilíneo, mediante campos electromagnéticos. De esta forma es posible concentrar el haz mediante un elemento, denominado lente electromagnética.

Mediante esta técnica se espera encontrar características morfológicas de las fracciones finas asociadas a la matriz de caolín y caracterizar de manera puntual, la mineralogía asociada a estas partículas finas.

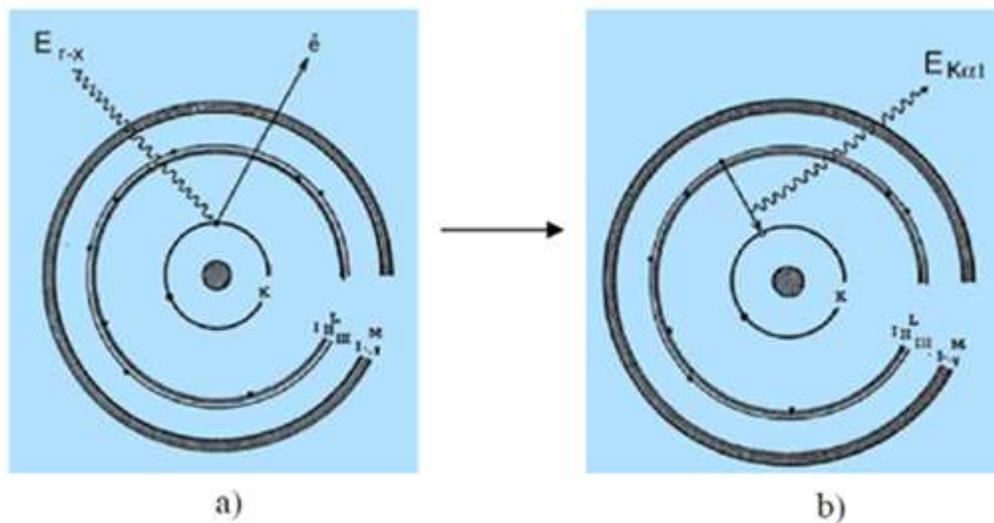
### 4.7.3. Espectrometría de fluorescencia de rayos X (XRF)

La espectrometría de rayos X, es un método de análisis elemental cualitativo y cuantitativo no destructivo, basado en la medición de longitudes de onda o energía de rayos X, emitidas por la muestra después de ser bombardeada por una radiación primaria (E. Zapata C et al, 2006).

La fluorescencia de rayos X (XRF) es una técnica espectroscópica que utiliza la emisión secundaria o fluorescente de radiación X generada al excitar una muestra con una fuente de radiación X. La energía absorbida por los átomos de la muestra genera la

producción de rayos X secundarios emitidos por la muestra. Estos rayos X secundarios tienen una intensidad proporcional a la concentración de cada elemento de la muestra, por ello, al cuantificar esta radiación se determina la cantidad de cada elemento presente en la muestra. Ello se debe a que la radiación X incidente o primaria expulsa electrones de capas interiores del átomo. Los electrones de capas más externas ocupan los lugares vacantes, el exceso energético resultante de esta transición se disipa en forma de fotones (radiación X fluorescente o secundaria), con una longitud de onda característica que depende del gradiente energético entre los orbitales electrónicos implicados y una intensidad directamente relacionada con la concentración del elemento en la muestra. (Ver Figura 4-5)).

Figura 4-5: Fotoefecto en el átomo. (a) Generación de vacante en la órbita K del átomo; (b) emisión de fotones por el átomo en la capa  $K\alpha$



El bombardeo de los átomos con fotones de energía suficientemente alta hace que los electrones de las órbitas internas de los átomos salten al exterior tal como se muestra en la figura 5 (a). Este proceso se llama efecto fotoeléctrico y genera la formación de un ión positivo atómico. Los electrones de las orbitas externas de este ión se desplazan a ocupar la vacante en orbitas internas, así el exceso de energía se libera en forma de un fotón de rayos X secundario. De esta manera se inicia una serie de desplazamientos de electrones de las órbitas externas a las internas.

La emisión de fotones de series K se presenta en la figura 5 (b). Los detectores de rayos X recogen todos los fotones emitidos por muestra y analizan sus energías. La energía de fotones secundarios emitidos por la muestra es única para los átomos que la componen. Al ser energías de los distintos niveles electrónicos características para cada tipo de átomos, la radiación X emitida será característica para cada elemento, y, en principio, no dependerá de la sustancia química en la que se encuentre, ya que, en general, estas radiaciones están originadas por transiciones entre los niveles electrónicos internos, cuyas energías no se ven afectadas por el tipo de enlace existente. Analizando la intensidad de diferentes líneas presentes en espectro de rayos X emitidos por muestra se puede identificar la composición atómica de la muestra (D. Martínez B et al, 2006).

#### **4.7.4. Colorimetría**

La luz visible solo ocupa un pequeño rango del espectro electromagnético, entre 400 nm y 700 nm y es la responsable del color que emiten los sólidos. Cuando la luz incide en un cuerpo parte de esta se absorbe, se transmite o se refleja. Es decir, un determinado color es el resultado de la absorción de una radiación con una longitud de onda característica y a su vez, del reflejo de otra longitud de onda característica de un color complementario. Los colores absorbidos por los cuerpos producen los colores de las mezclas sustractivas. La mezcla aditiva se observa en una pantalla blanca, la cual refleja todas las radiaciones, al separar parte de la radiación antes de entrar en contacto con la pantalla y dejar mezclar el resto de radiaciones (E. López P).

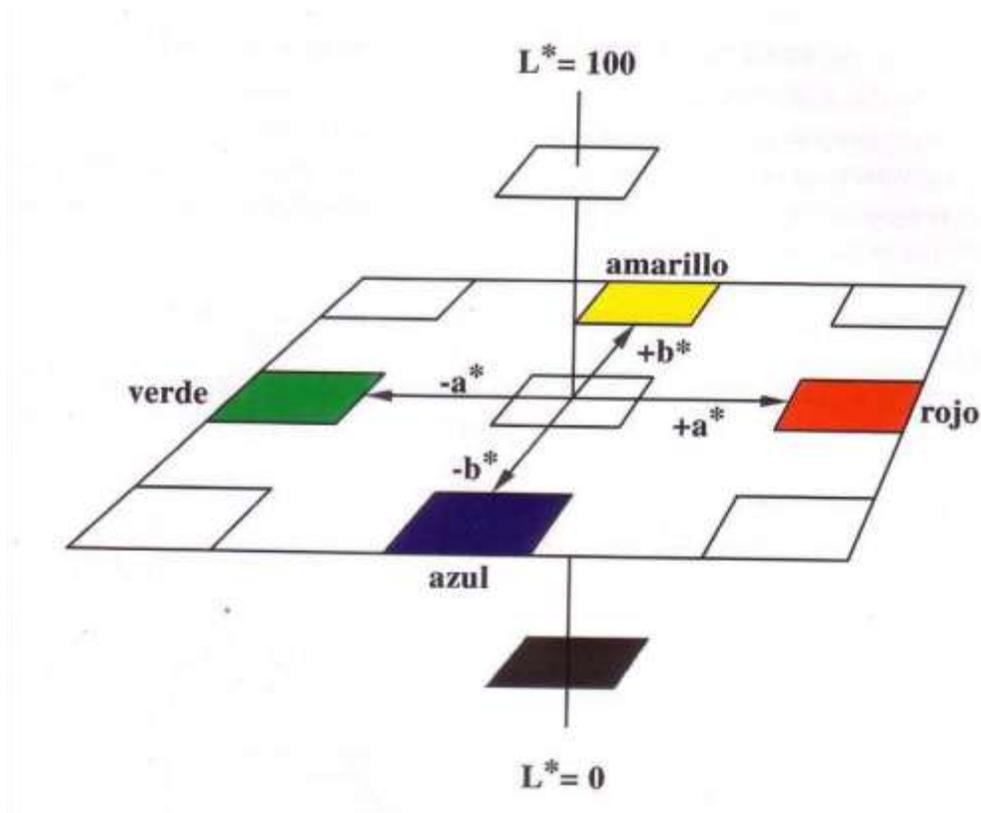
El color obedece a una fuente de radiación (no necesariamente constituida por longitudes de onda del visible), a estructuras que absorben o capturan la luz en alguna longitud de onda y la reflejan en algún modo selectivo, además posee varias definiciones dependiendo de la rama del conocimiento que la estudie. Medir la sensación del color consiste en determinar las tres grandezas que corresponden a las respuestas de los receptores del ojo humano. La sensación del color se produce cuando se ilumina el objeto con una fuente luminosa. Las características de la fuente influyen en el color desarrollado por el objeto. Cuando un objeto se ilumina presenta color y parte de esa radiación es absorbida y otra reflejada.

Cuando la energía luminosa llega al ojo, esta se transforma por los receptores sensibles en señales que provocan en el cerebro la

sensación del color. La comisión internacional de iluminación (CIE - Comisión internacional de L'Éclairage) determinó tres zonas de sensibilidad espectral diferentes, el azul, el verde y el rojo.

El sistema CIE-L\*a\*b nació en 1976 cuando la CIE desarrolló un sistema donde el espacio de color es un sistema coordenado cartesiano definido por tres coordenadas calorimétricas  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , (Ver Figura 4-6)).

Figura 4-6: Distribución espacial del sistema CIE-L\*a\*b\*



Como se observa en la figura anterior, los valores positivos y negativos de  $L^*$ ,  $b^*$  y  $a^*$  quedan determinados así:

- Valores negativos de  $b^*$  ( $-b^*$ ) predomina el azul y valores positivos de  $b^*$  ( $+b^*$ ) predomina el amarillo.
- Valores negativos  $a^*$  ( $-a^*$ ) predomina el verde y valores positivos de  $a^*$  ( $+a^*$ ) predomina el rojo.
- Valores de cero de  $L^*$  predomina el negro y valores de 0 a 100 de  $L^*$  ( $+L^*$ ) predomina el blanco.



## 5. Materiales y Métodos

Con el fin de evaluar el efecto de las fracciones finas sobre el blanqueo de caolines se requiere un conocimiento profundo sobre el material de trabajo y el protocolo convencional utilizado por la empresa Minerales Industriales, para lo cual se realizaron diferentes visitas industriales a la empresa, ubicada en el municipio de la Unión, Antioquia y una caracterización mineralógica y fisicoquímica del material. Con base en estos precedentes se proponen, mediante diseños de experimentos factoriales, diferentes protocolos alternativos para el proceso de blanqueo con resultados óptimos en función del porcentaje de blancura y dosificación de reactivos.

### 5.1. Blanqueo de caolines tradicional

El blanqueo de caolines realizado por la empresa Minerales Industriales se resume en tres grandes bloques, preparación de la muestra, blanqueo y lavado.

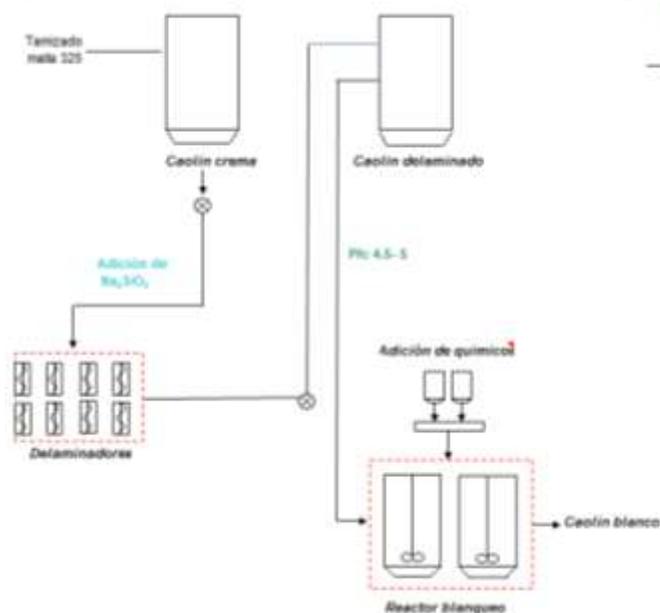
Después de que el caolín pasa por el proceso de preparación de la muestra (clasificación por tamaños, se procede a blanquear, de acuerdo a la siguiente secuencia:

- El mineral clasificado se bombea hasta un tanque contenedor de Crema Tamizada, nombre del material proveniente del proceso de clasificación el cual fue tamizado por la malla 325.
- El tanque contenedor de la Crema Tamizada, alimenta a los 8 delaminadores en donde se le adiciona antes de su entrada a los mismos, Silicato de Sodio, el cual cumple la función de dispersante.
- Inmediatamente después de que el material es delaminado, Crema Delaminada, se mide el pH y se procede a calcular la dosificación de reactivos ( $\text{NaClO}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) a utilizar.
- La Crema Delaminada es bombeada hasta el tanque en donde se adicionaran los reactivos, primero se adiciona el Hipoclorito de sodio ( $\text{NaClO}$ ), se deja actuar por 10 minutos y se procede a adicionar el Ácido Sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) y se deja actuar en un periodo de 5 minutos para finalmente adicionar el Hidrosulfito de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ), el cual se deja actuar por 20 minutos, finalmente para producir el producto que comúnmente se llama Blanco Delaminado.

- El Blanco Delaminado, se almacena en un tanque, en donde el material se almacena al 15% sólidos y con un pH: 2.3-2.5 y previamente es bombeado hasta el espesador, en donde además Blanco Delaminado se adicionan 3 partes de agua por una de material y un polímetro natural (silicato).
- El material proveniente del espesador, sale con un porcentaje de sólidos entre el 15-22% y es bombeado hasta un tanque en donde se acondiciona para el proceso de filtración, en este tanque se adiciona Carbonato de Calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) con el fin de aumentar el pH que inicialmente llega en 2.3 hasta valores de 4.5-6.0.

El diagrama de bloques que representa la secuencia se muestra a continuación en la Figura 5-1

**Figura 5-1:** Diagrama de bloques secuencia de blanqueo



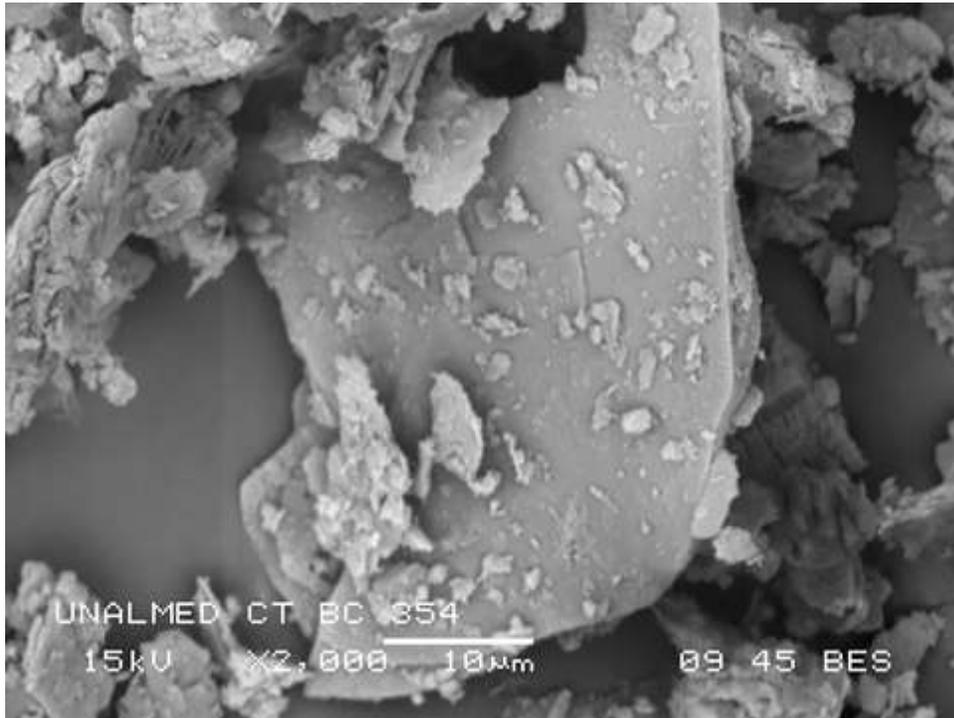
## 5.2. Material de estudio

Del proceso anterior se pueden extraer 4 muestras de caolín diferentes, de acuerdo a diferentes operaciones unitarias, sin embargo, para el objeto de estudio solo se analizarán dos de ellas, Caolín Delaminado (KD) y Caolín de Difícil Blanqueo (KDF) y sus diferentes fracciones finas.

El caolín proveniente del municipio de la Unión, Antioquia, es un mineral de silicato de aluminio hidratado, producto de la descomposición de rocas feldespáticas y micas presentes en pegmatitas y esquistos micáceos, en la que predomina el mineral Caolinita, aunque suele estar acompañado también de otros

minerales tales como cuarzo, sulfuros, feldespatos, micas y óxidos de hierro y titanio, así como de otros minerales de arcilla como la Montmorillonita, Illita, Esmeclita o una posible combinación de estas, ver Figura 5-2.

**Figura 5-2:** Micrografías de SEM de caolinita de La Unión



Como se observa en la figura 8, los tamaños de las partículas de caolinita tienen como tamaño máximo 10 micras y la presencia de minerales de tamaños coloidales y nanométricos es evidente y está relacionada a fuertes distorsiones en el comportamiento del material al momento de ser blanqueado.

El objeto del presente estudio es caracterizar y evaluar el comportamiento de estos minerales que dominan la región de tamaños aproximados a 0.3  $\mu\text{m}$ , los cuales son también aluminosilicatos hidratados que pertenecen a la familia de las arcillas y óxidos de hierro, pero que varían substancialmente en su cristalografía, su tamaño de grano y las razones de aspecto y proponer un mecanismo alternativo que contrarreste su efecto.

El término caolín se denota a las arcillas en las que predomina el mineral caolinita, como el objetivo final del proyecto es evaluar el efecto de las fracciones de tamaños coloidales y nanométricos en una suspensión de caolín, los resultados se analizarán con muestras de caolín con y sin esos tamaños finos, extraídas del

municipio de la Unión, Antioquia, en la empresa Minerales Industriales, para lo cual se define la siguiente nomenclatura de muestras, ver tabla 3.

**Tabla 5-1:** Muestras utilizadas en la secuencia experimental

Muestra	Nomenclatura
Caolín delaminado con finos	K1
Caolín delaminado sin finos	K2
Finos caolín delaminado	K3
Caolín de difícil blanqueo con finos	K4
Caolín de difícil blanqueo sin finos	K5
Finos caolín de difícil blanqueo	K6

### 5.3. Diseño experimental

Se aplicó un diseño factorial completo de tres factores como herramienta de apoyo para analizar y evaluar las pruebas experimentales de blanqueo con el procedimiento tradicional y varios alternativos con el fin de optimizar el porcentaje de blancura tanto para los minerales que se dejan someter al proceso de blanqueo (KD) como para los que no (KDB). Adicionalmente se utilizó el software Minitab 15 para realizar el análisis estadístico de las pruebas.

### 5.4. Condiciones operacionales

Las condiciones operacionales de las pruebas desarrolladas se listan a continuación:

- Suspensión de caolín muestra KD y KDB entre el 15 y el 20% en peso de sólidos, lo que representa un densidad de pulpa aproximada de 1130 g/l
- Velocidad de agitación, no mayor a 200 rpm, para evitar el ingreso de oxígeno al sistema
- Acondicionamiento a pH de trabajo (1.6 a 2) con ácido sulfúrico,  $H_2SO_4$

- Agente reductor, Ditionito de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) en concentración variable; 0.0021, 0.0032, 0.0045, 0.0058, 0.0071 y 0.0082M
- Temperatura ambiente y presión atmosférica
- Lecturas de Eh y pH, antes y después de la adición de cada uno de los reactivos
- Las muestras al final de cada ensayo fueron filtradas y secadas a una temperatura no mayor a  $100^\circ\text{C}$ , para luego analizar su índice de blancura en función de las coordenadas de color, mediante el equipo DatacolorMicroplast.

Las medida combinada del potencial termodinámico (Eh) y el potencial de hidrogeniones (pH) se realizan con el fin de caracterizar la ruta termodinámica que sigue el proceso de lixiviación de hierro adherido al caolín mediante los diagramas de Pourbaix realizados en función de estas dos variables.

La secuencia experimental se realizó teniendo en cuenta los siguientes parámetros operacionales, ver figura 9:

- Tiempo de Acondicionamiento de reactivos: 5 a 10 minutos
- La concentración del agente oxidante, NaClO, vario entre 0.0 a 2.0% calculado sobre la base del sólido seco.
- La concentración del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entre 0.0 a 1.0 % calculado sobre la base del sólido seco.
- La concentración del agente reducto usado,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , entre 0.12 a 0.36 % calculado sobre la base del sólido seco.

## 5.5. Separación de tamaños ultrafinos, menores a $0,5 \mu\text{m}$

Con el fin de evaluar el efecto de los caolines de tamaños finos, la separación de los mismos de la suspensión se realizó mediante concentración gravimétrica en centrifugas de laboratorio, definiendo un tamaño de corte de  $0,5 \mu\text{m}$ , de acuerdo al siguiente protocolo:

- Preparación de pulpa al 15% en peso de sólidos.
- Acondicionamiento de la pulpa a 200 rpm de 15 minutos.
- Extracción de muestras para el proceso la separación por tamaños en una centrifuga, en tubos de ensayo de 16ml.
- Concentración gravimétrica en una centrifuga a 2000 rpm en un periodo de 15 minutos.
- Separación del sobrenadante y el lodo
- Secado del sobrenadante en un horno a  $40^\circ\text{C}$

## 5.6. Equipos utilizados en la secuencia experimental

- Ionómetro, dotado con electrodo de pH y electrodo metálico combinado de platino (Pt) , doble salida de señal, marca MetrOm, modelo 692
- pH metro , dotado con electrodo de pH y potencial, una sola salida, marca Schott
- Termómetro digital marca Schott
- Espectrofotómetro de Absorción atómica, Marca TermoElement, modelo iCE 3000 empleando lámparas Fe, Ti. Siguiendo los protocolos del Laboratorio de Análisis Químicos del Instituto de Minerales - CIMEX
- DatacolorMicroplast, como medidor de coordenadas de color.
- CentrifugaK-Series Centrifuges, Harmonic Series

## 5.7. Reactivos empleados

- H<sub>2</sub>O, desmineralizada.
- Agente oxidante, Hipoclorito de sodio, NaClO, grado comercial.
- Ácido Sulfúrico, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, grado comercial
- Agente reductor, Ditionito de Sodio, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, grado comercial.

Figura 5-3: Montaje experimental



## 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 6.1. Caracterización fisicoquímica

Para la caracterización de los materiales utilizados como materia prima, en las diferentes pruebas de blanqueo, se realizaron análisis de distribución de tamaño de partícula (DTP), potencial Z (PZ), difracción de rayos X (DRX), fluorescencia de rayos X (XRF), microscopia electrónica de barrido (SEM) y análisis de coordenadas de color.

### 6.2. Distribución tamaño de partícula (DTP)

A continuación se muestran las distribuciones de tamaño de partícula de las materias primas utilizadas en las pruebas de blanqueo con y sin sus fracciones de ultrafinos

**Figura 6-1:** DTP muestras K1 Y K2

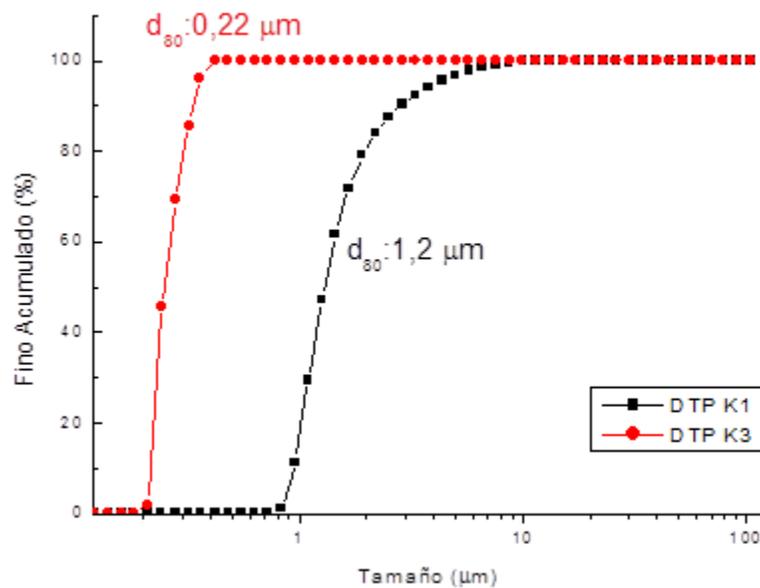
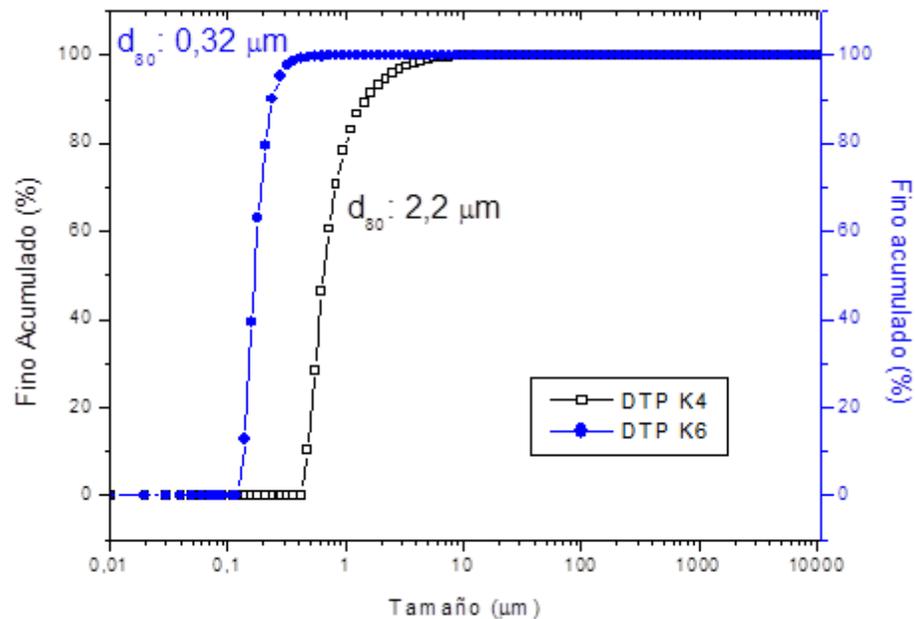


Figura 6-2: DTP muestras K4 Y K6



Efectivamente se demuestra el efecto de separación mediante concentración gravimétrica, ya que para ambas muestras los tamaños de finos están por debajo del tamaño de corte que es 0,5 $\mu\text{m}$ .

### 6.2.1. Potencial Z (PZ)

Con el fin de caracterizar la suspensión de caolín, cuyos tamaños de partícula son muy finos, en función del potencial superficial de cada partícula y las fuerzas de repulsión entre las partículas cuyos tamaños se encuentran por debajo de 0,5 $\mu\text{m}$  se realizaron medidas de potencial Z a cada una de las muestras, ver Tabla 6-1.

Tabla 6-1: Valores de Potencial Z

Muestra	Potencial Z (mv)
K1	-14,4
K3	-26,7
K4	-17,8
K6	-32,5

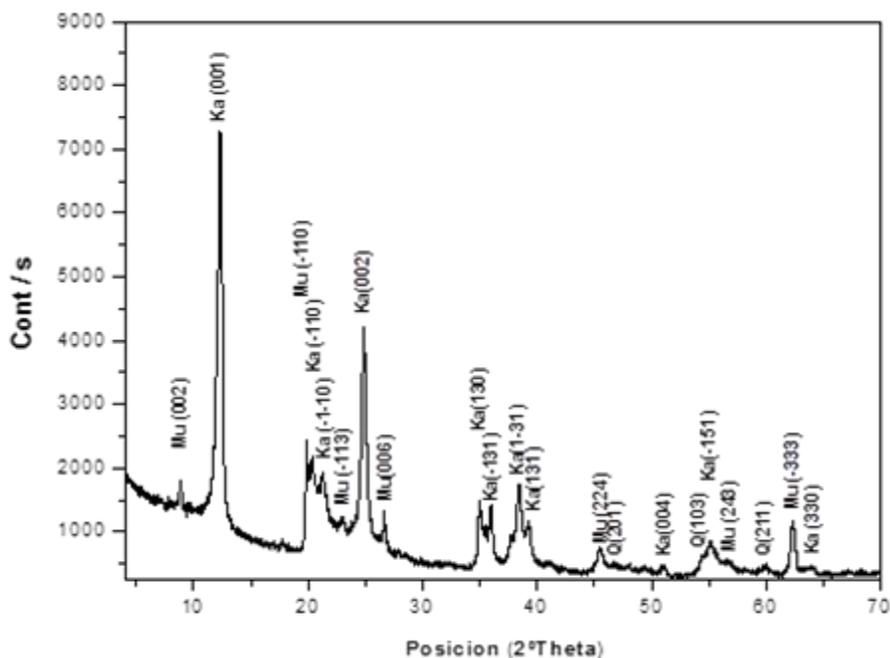
Cada una de estas medidas se realizaron en un Zetasizer Nano ZS, al pH natural de la suspensión de caolín (pH: 5,5)

Es clara la diferencia entre el material con y sin sus fracciones finas, la suspensión de K5 reporta el valor máximo de potencial Z de -32,5 mv, lo cual revela la máxima repulsión electrostática entre las partículas con fracciones de tamaños coloidales que representan la muestra de caolín de difícil blanqueo.

### 6.2.2. Difracción de Rayos X (DRX)

Con el objeto de determinar y cuantificar las diferentes fases cristalinas presentes en la muestra de caolín con tamaños coloidales y nanométricos y sin ellos, se realizaron análisis de DRX a cada muestra, ver Figura 6-3, Figura 6-4 y Figura 6-5.

Figura 6-3: Difractograma K1





mineral principal, moscovita y cuarzo, ver Tabla 6-2, sin embargo si se analiza la muestra de finos del caolín que no logra niveles de blancura aceptables a nivel industrial (K6), se identifican óxidos de hierro como la hematita y la goethita, los cuales en los difractogramas anteriores (Figura 6-3, Figura 6-4 y Figura 6-5), se encontraban apantallados por la presencia de la caolinita y la moscovita.

Para las muestras analizadas no se determinó en los difractogramas bandas asociadas a mala cristalinidad de minerales ultrafinos, que permitieran deducir la presencia de alófanos. Por otro lado, tampoco se detectó en la muestra analizada porcentajes significativos de anatasa y esmectitas o minerales del grupo de la montmorillonita.

**Tabla 6-2:** Especies identificadas por DRX

Símbolo en el espectro	Nombre	Formula química
Ka	Kaolinite	$Al_2Si_2O_5 ( OH )_4$
Mu	Muscovite	$KAl_3Si_3O_{10} ( OH )_2$
Q	Quartz	SiO <sub>2</sub>
He	Hematita	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Bar	Barrerita	Na <sub>9.76</sub> Si <sub>72</sub> O <sub>148.88</sub> ( H <sub>2</sub> O ) <sub>53.68</sub>

### 6.2.3. Fluorescencia de Rayos X (FRX)

Empleando un equipo X - RaySpectrometer marca PHILIPS PW 2400 de fluorescencia de rayos X fue posible determinar el porcentaje en peso de los óxidos presentes en la matriz de caolín, ver tabla 6.

**Tabla 6-3:** Cuantificación óxidos presentes por FRX

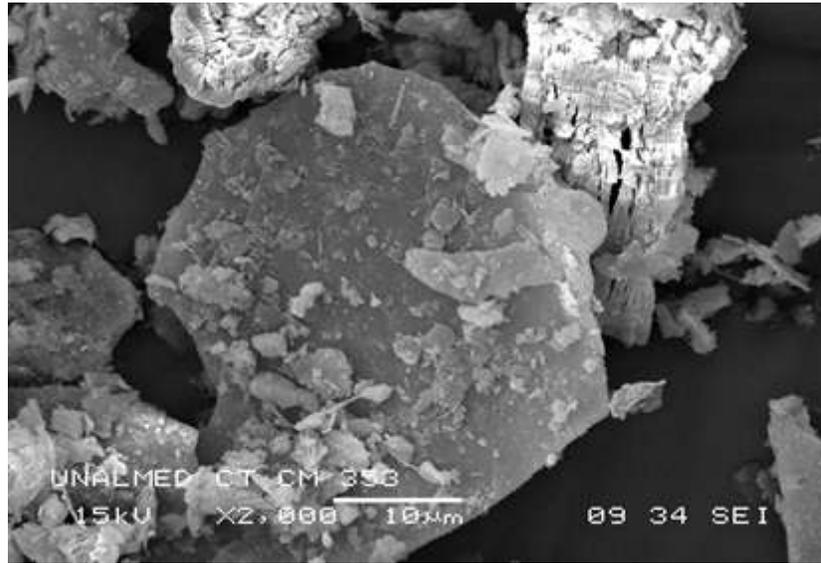
	K1	K3	K4	K6
SiO <sub>2</sub>	45,8	45,9	46,9	46,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37,6	37,7	36,8	37,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,2	1,36	1,3	1,38
TiO <sub>2</sub>	0,5	0,39	0,4	0,56
CaO	0,002	0,002	0,009	0,002
MgO	0,1	0,2	0,1	0,23
Na <sub>2</sub> O	0	0	0,03	0,01
K <sub>2</sub> O	0,4	0,39	0,4	0,45
SO <sub>3</sub>	0,3	0,26	0,1	0,05
BaO	0	0	0	0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,02	0,012	0,01	0,35
PPI de 100°C a 1000°C	14,2	13,2	13,2	13,9

Se identifican diferencias apreciables entre las 4 muestras, en función del contenido de hierro, en donde la muestra K6 presenta el mayor contenido (1.38%) y la muestra K1 presenta la menor concentración del mismo, lo cual era de esperarse por el aspecto físico de ambas, mientras que la muestra K1 tiene un color blanco, la K5 es de color crema, producto de los óxidos de hierro de tamaño coloidal presente. Por otro lado no se identifican diferencias apreciables en cuanto a los contenidos de sílice, alúmina y otros óxidos identificados.

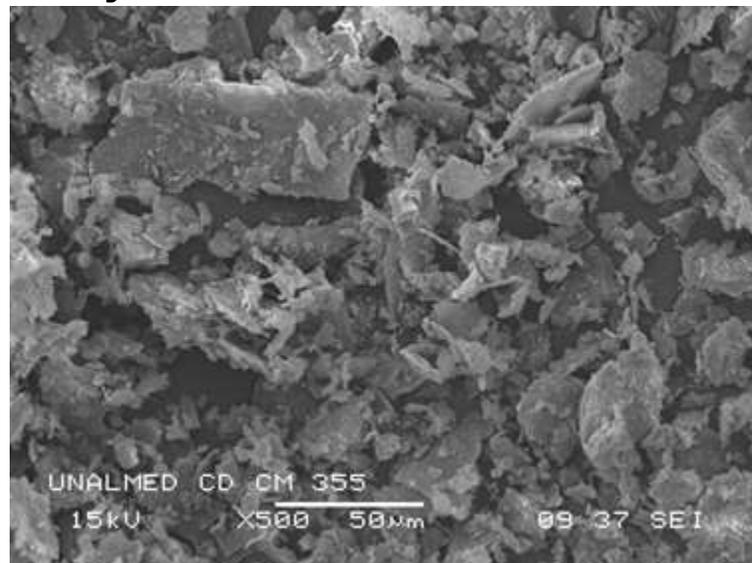
#### 6.2.4. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

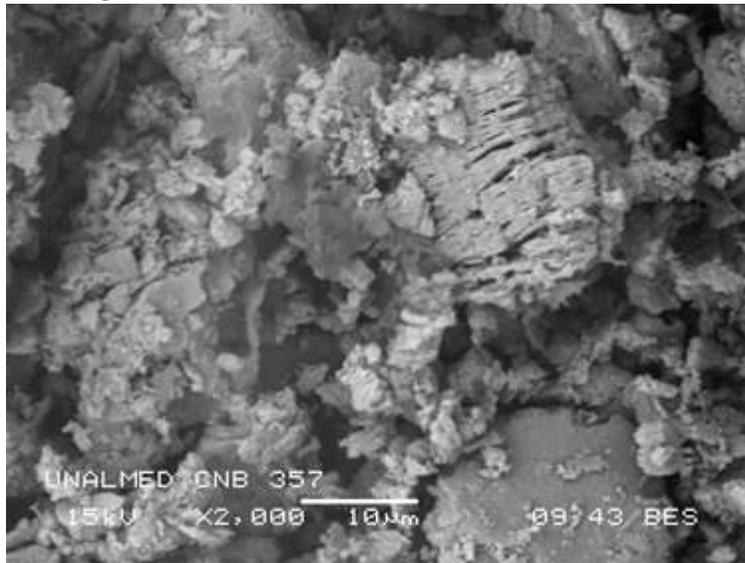
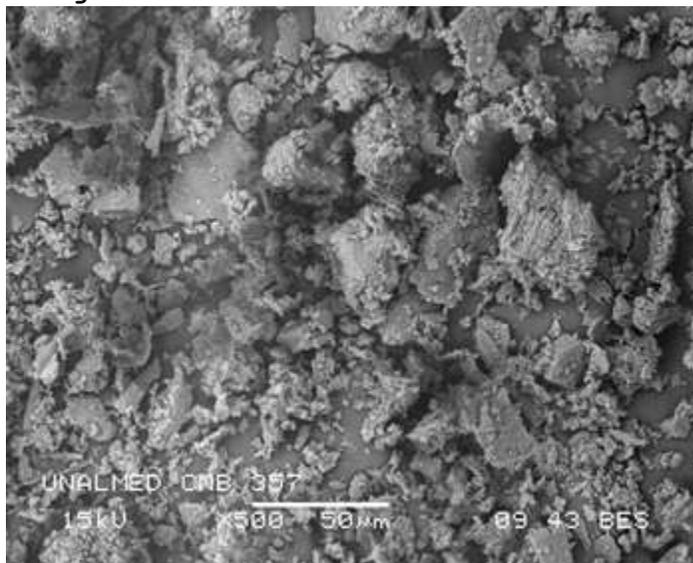
Buscando determinar las características morfológicas y composicionales de cada una de las muestras, considerando compuestos cristalinos y amorfos, se realizaron análisis SEM a cada una de ellas, ver Figura 6-6, Figura 6-7, Figura 6-8 y Figura 6-9.

**Figura 6-6: Micrografía SEM K1**



**Figura 6-7: Micrografía SEM K2**



**Figura 6-8: Micrografía SEM K4****Figura 6-9: Micrografía SEM K5**

En las muestras K1 y K4 es clara la presencia de "coating" producto de la adsorción de partículas finas sobre la superficie del caolín, las cuales controlan la capacidad de interacción con su entorno y la disposición de este material, a procesos metalúrgicos como el blanqueo de caolines. Estas partículas finas son identificadas en las muestras K3 y K5.

### 6.2.5. Colorimetría

Este tipo de análisis permite el análisis de cuatro parámetros, el porcentaje de blancura (W), como variable respuesta en este estudio, pureza del color (L), nivel de rojo (a) y nivel de amarillo (b), ver Tabla 6-4.

**Tabla 6-4:** Índice de blancura materias primas

Muestra	Whiteness	L*	a*	b*
K1	43,98	93,65	0,26	7,79
K2	67,43	94,47	-0,15	3,56
K3	43,40	93,12	0,26	7,76
K4	33,80	92,09	0,86	9,39
K5	66,00	38,63	5,32	14,12
K6	44,80	30,47	7,33	11,94

Es claro que la presencia de finos en las muestras K1 y K4, disminuye el índice de blancura casi un 50%, lo cual hace que las muestras de caolín sin ningún tipo de proceso, solo la remoción de estas fracciones finas, alcancen índices de blancura de 66 y 67%, índices alcanzados a nivel industrial después del proceso de blanqueo y lavado. Se debe resaltar que la muestra K4, la cual no alcanza niveles de blancura aceptables a nivel industrial, solo con la remoción de estas fracciones finas alcanza excelentes niveles de blancura, lo cual comprueba la hipótesis inicial de este estudio

### 6.2.6. Espectroscopia Mossbauer

Buscando determinar el estado de oxidación y número de coordinación de las especies de hierro asociadas a la muestra K4, se analizaron los espectros de la muestra con finos (K4) y los finos de esta misma muestra (K6), ver Figura 6-10 y Figura 6-11.

Figura 6-10: Espectro Mossbauer K4

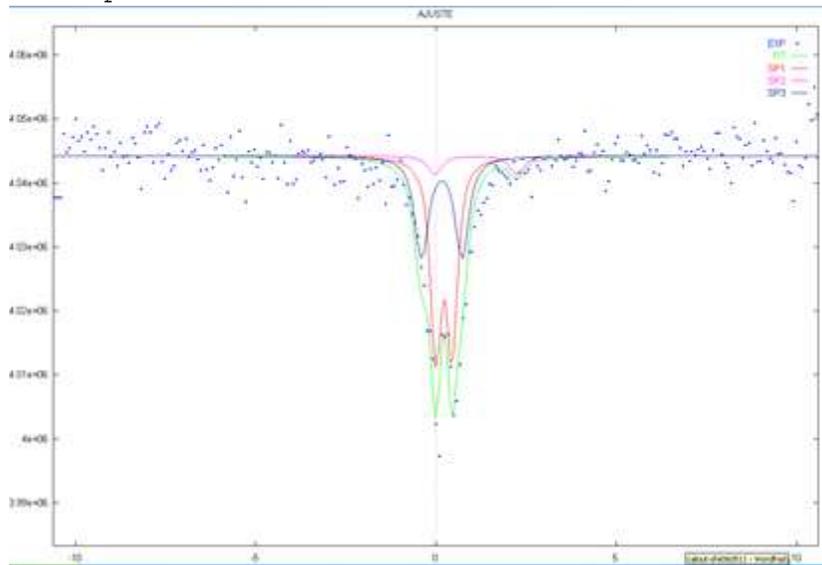
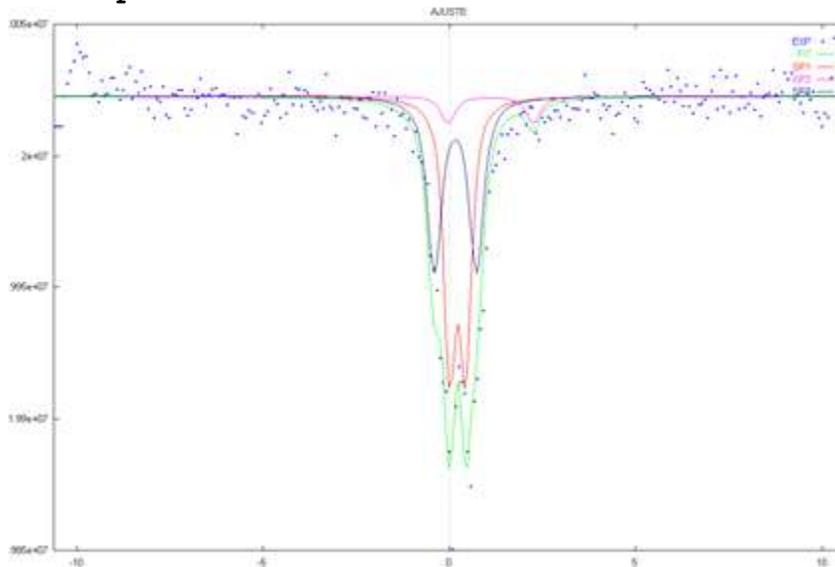


Figura 6-11: Espectro Mossbauer K6



Ambos espectros, identifican dos picos perfectamente definidos, un primer doblete paramagnético de  $\text{Fe}^{3+}$ , el cual se puede asociar a sitios tetraédricos en la hematita y/o goethita, de acuerdo a análisis de DRX y FRX, en el segundo pico se identifica un doblete de  $\text{Fe}^{2+}$ , asociado a especies como la montmorillonita, illita y/o caolinita.

### 6.3. Blanqueo de caolines por métodos alternativos

Se diseñaron dos métodos experimentales correspondientes a los dos tipos de muestra (K1 y K4), utilizando el método factorial para el análisis estadístico de los resultados.

Con el objeto de optimizar el nivel de blancura, que es la variable de respuesta del diseño experimental, y con los conocimientos adquiridos en el proceso de blanqueo se plantearon 3 factores principales para ser modificados en la secuencia experimental:

- Porcentaje del agente reductor
- Porcentaje de partículas ultrafinas
- Porcentaje de presión de vacío

A continuación, se presenta el plan de experimentación diseñado para medir el porcentaje de blancura en cada una de las corridas experimentales. Se debe indicar, que el orden aleatorio de experimentación, se obtiene de crear un diseño factorial en Minitab 15 de tres factores 3x3x2 con dos replicas, es decir, 36 corridas experimentales para cada diseño.

#### 6.3.1. Secuencia experimental para caolín de difícil blanqueo (K4)

Como se indicó anteriormente y con base en la caracterización fisicoquímica de este material, se decidió modificar los factores en los siguientes niveles, ver Tabla 6-5.

**Tabla 6-5:** Factores y niveles del diseño de experimentos de K4

Factores	Niveles		
Porcentaje del agente reductor	0,16	0,26	0,36
Porcentaje de partículas ultrafinas	0	50	100
Porcentaje de presión de vacío	0	100	

De acuerdo con estos factores y niveles se diseñó la matriz experimental, con la ayuda del software Minitab 15, ver Tabla 6-6.

Tabla 6-6: Matriz experimental para K4.

	% Finos	% Sulfito	% Vacío
1	50	0,16	100
2	100	0,36	100
3	50	0,26	100
4	50	0,36	0
5	50	0,26	0
6	100	0,16	100
7	100	0,16	100
8	50	0,16	0
9	0	0,26	0
10	50	0,16	0
11	50	0,36	0
12	0	0,16	100
13	0	0,36	0
14	100	0,16	0
15	100	0,36	100
16	50	0,26	0
17	0	0,36	0
18	0	0,36	100
19	100	0,26	100
20	0	0,36	100
21	100	0,16	0
22	100	0,26	0
23	0	0,16	0

	% Finos	% Sulfito	% Vacío
24	0	0,16	0
25	50	0,36	100
26	100	0,26	100
27	100	0,36	0
28	0	0,26	100
29	0	0,26	0
30	0	0,16	100
31	50	0,26	100
32	50	0,36	100
33	100	0,36	0
34	0	0,26	100
35	100	0,26	0
36	50	0,16	100

Una vez ejecutado el diseño factorial de tres factores 3x3x2 y obtenidos los datos de las corridas experimentales, se procede a su análisis estadístico con el software Minitab 15, con el fin de optimizar el índice de blancura en función de los factores y sus niveles.

Con el fin de identificar qué factores y cuales interacciones entre factores se deben considerar para optimizar el porcentaje de blancura se analizan los resultados del diseño factorial para K4, teniendo como criterio de rechazo el valor P, el cual, se compara respecto a una significancia o error de  $\alpha=0.05$ , ver tabla 10.

Tabla 6-7: Análisis de varianza para blanqueo de K4

**General Linear Model: % Blancura versus % Finos; % Sulfito; % Vacío**

Factor	Type	Levels	Values
% Finos	fixed	3	0; 50; 100
% Sulfito	fixed	3	0,16; 0,26; 0,36
% Vacío	fixed	2	0; 100

## Analysis of Variance for % Blancura, using Adjusted SS for Tests

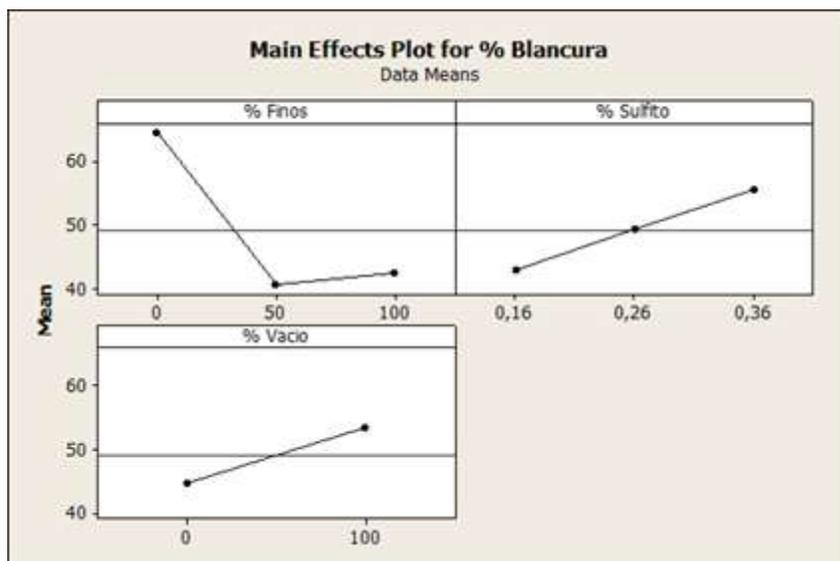
Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
% Finos	2	4268,92	4268,92	2134,46	199,90	0,000
% Sulfito	2	964,34	964,34	482,17	45,16	0,000
% Vacío	1	687,49	687,49	687,49	64,39	0,000
% Finos*% Sulfito	4	341,04	341,04	85,26	7,99	0,001
% Finos*% Vacío	2	119,76	119,76	59,88	5,61	0,013
% Sulfito*% Vacío	2	62,31	62,31	31,15	2,92	0,080
% Finos*% Sulfito*% Vacío	4	309,71	309,71	77,43	7,25	0,001
Error	18	192,20	192,20	10,68		
Total	35	6945,77				

$$F = 3,26765 \quad R-Sq = 97,23\% \quad R-Sq(adj) = 94,62\%$$

De los datos arrojados por el ANOVA, se identifica que el valor p de los efectos principales en general son menores a  $\alpha=0.05$ , por lo cual se concluye, estadísticamente, que los tres factores elegidos tienen una influencia significativa sobre el porcentaje de blancura.

Lo anterior se corrobora y explica en las siguientes graficas:

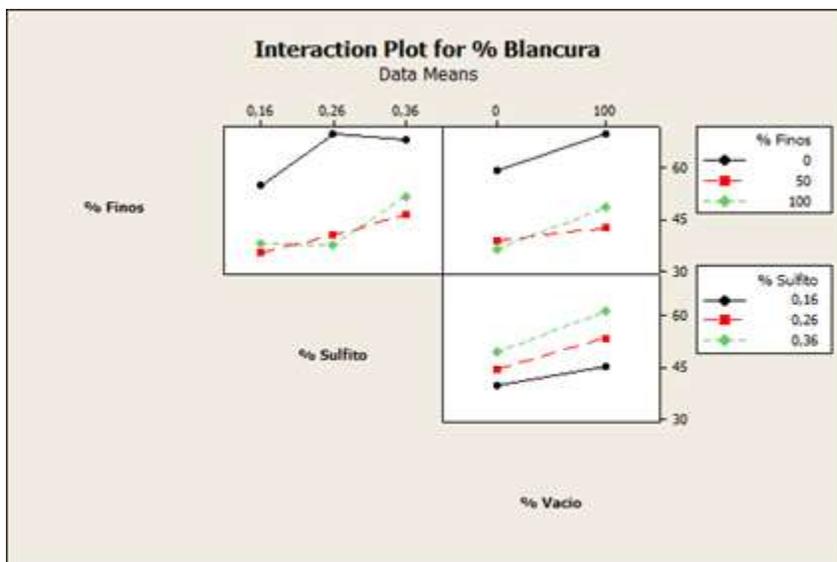
Figura 6-12: Gráfica de efectos principales para porcentaje de blancura K4



En el orden de ideas anteriores y según lo concluido por el ANOVA, se puede indicar que, estadísticamente el factor principal que influye con mayor significancia sobre la variable respuesta es el porcentaje de finos.

Con el fin de verificar el efecto que tienen los efectos dobles sobre la variable respuesta y con base en el análisis del ANOVA, se analizan por medio de la Figura 6-13: Gráfica de interacciones dobles para porcentaje de blancura K4, la influencia de los mismos.

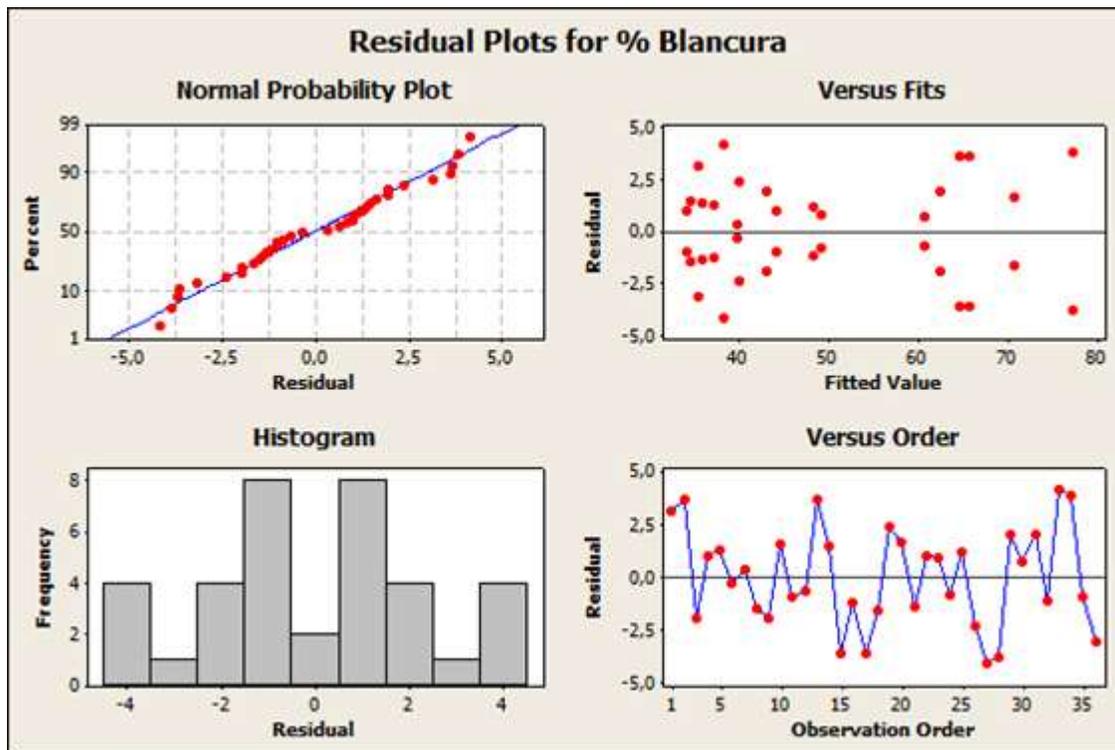
Figura 6-13: Gráfica de interacciones dobles para porcentaje de blancura K4



De la gráfica anterior podemos deducir que la mejor combinación de los factores que optimizan la variable de respuesta, es la extracción total de los finos, presión de vacío al máximo y un porcentaje en peso de 0,36% del agente reductor, alcanzando índices de blancura de 82%, para caolines que a nivel industrial no alcanzaban valores mayores a un 40% de blancura.

Finalmente con el objeto de garantizar la validez de los resultados del presente ANOVA, y para apoyar las decisiones que permitan optimizar los niveles de blancura, se probarán los supuestos de normalidad, varianza constante e independencia sobre los errores de las observaciones del modelo (eijk), mediante técnicas gráficas suministradas por Minitab 15, ver figura 23.

Figura 6-14: Gráfica de residuos para K4



De la gráfica anterior se puede concluir que los puntos se distribuyen normalmente sobre la línea recta, en cuanto a la varianza constante se observa que los datos tienden a dispersarse con un patrón aleatorio y finalmente no se identifican patrones fuertes definidos a la hora de analizar la independendencia, por lo cual se validan estadísticamente el análisis y las conclusiones de esta secuencia experimental.

### 6.3.2. Secuencia experimental para caolín delaminado (K1)

Para evaluar la influencia de cada uno de los factores analizados, se analizan los resultados de la secuencia experimental mediante el análisis ANOVA para el material K1, teniendo como criterio de rechazo el valor  $p$ , el cual, se compara respecto a una significancia o error de  $\alpha=0.05$ , ver tabla 11.

Tabla 6-8: Análisis de varianza para blanqueo de K1.

**General Linear Model: %Blanco versus %Finos; %Vacio; %Sulfito**

Factor	Type	Levels	Values
%Finos	fixed	3	0; 50; 100
%Vacio	fixed	2	0; 100
%Sulfito	fixed	3	0,16; 0,26; 0,36

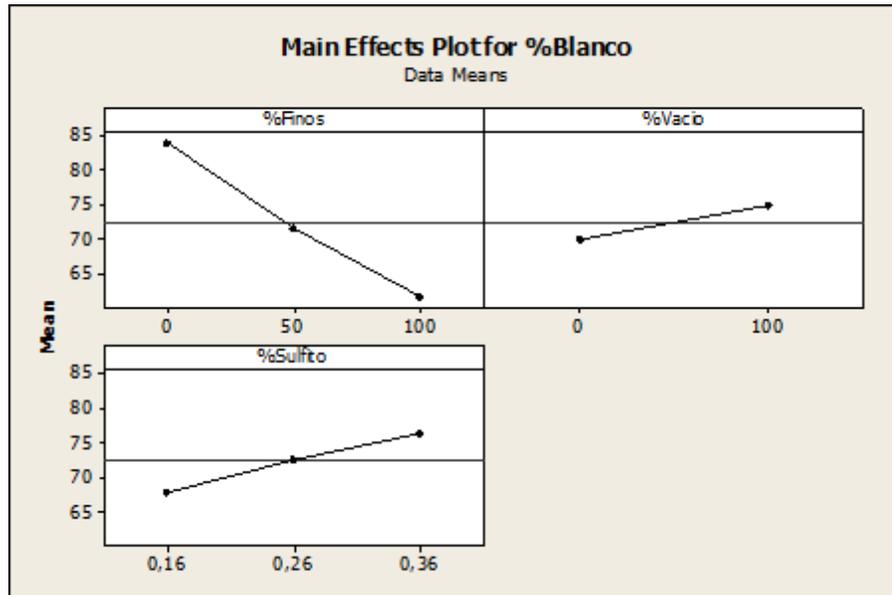
Analysis of Variance for %Blanco, using Adjusted SS for Tests

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
%Finos	2	2913,39	2913,39	1456,69	277,47	0,000
%Vacio	1	220,03	220,03	220,03	41,91	0,000
%Sulfito	2	434,89	434,89	217,44	41,42	0,000
%Finos*%Vacio	2	2,39	2,39	1,19	0,23	0,799
%Finos*%Sulfito	4	148,61	148,61	37,15	7,08	0,001
%Vacio*%Sulfito	2	40,22	40,22	20,11	3,83	0,041
%Finos*%Vacio*%Sulfito	4	77,61	77,61	19,40	3,70	0,023
Error	16	94,50	94,50	5,25		
Total	35	3931,64				

S = 2,29129 R-Sq = 97,60% R-Sq(adj) = 95,33%

De los datos arrojados por el ANOVA, se identifica que el valor p de los tres factores principales son menores a  $\alpha=0.05$ , por lo cual se concluye estadísticamente que los tres factores elegidos tienen una influencia significativa sobre el porcentaje de blancura, además se identifica una interacción triple de gran importancia sobre la variable respuesta, para explicar mejor la influencia de los factores sobre la variable de respuesta, se presentan las gráficas de efectos individuales y sus interacciones, ver Figura 6-15: Gráfica de efectos principales para porcentaje de blancura K1.

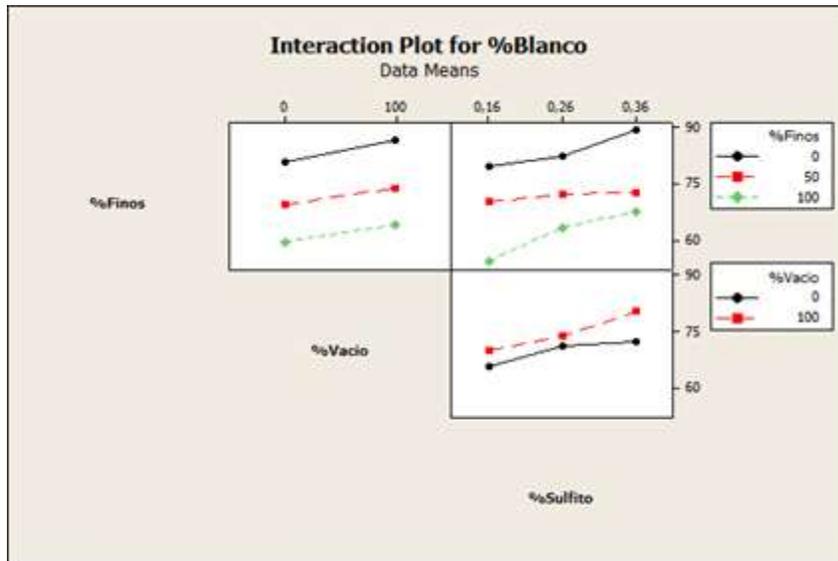
Figura 6-15: Gráfica de efectos principales para porcentaje de blancura K1



La grafica anterior valida lo probado en el ANOVA, en donde los tres factores son parámetros definitivos a la hora de modificar el porcentaje de blancura.

Por otro lado con el objeto de verificar el efecto que tienen las interacciones de los factores sobre la variable respuesta y con base en el análisis del ANOVA, se analizan por medio de la siguiente gráfica, la influencia de los mismos.

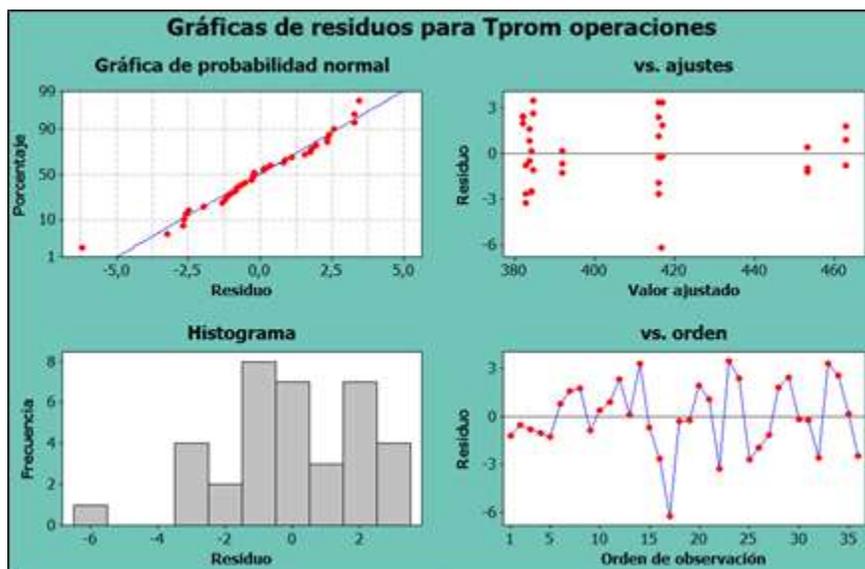
Figura 6-16: Gráfica de interacciones dobles para porcentaje de blancura K1



De la gráfica anterior se concluye que la mejor combinación entre los tres factores para alcanzar índices de blancura mayores a 90%, es 0% de finos en la matriz de caolín, un porcentaje de 0,36% del agente reductor y realizar el proceso de blanqueo sometiendo la suspensión de caolín al vacío, con el fin de evitar reversibilidad del proceso.

Para garantizar la validez de los resultados experimentales y proponer parámetros de trabajo que mejoren el porcentaje de blancura para el caolín K1, se probarán los supuestos de normalidad, varianza constante e independencia sobre los errores de las observaciones del modelo (eijk), mediante técnicas gráficas suministradas por Minitab 15, ver figura 26.

Figura 6-17: Gráfica de residuos para K1



De acuerdo al análisis de verificación de supuestos de los residuos de los gráficos, se identifica que los puntos se distribuyen normalmente sobre la línea recta, en cuanto a la varianza constante, se observa que los datos tienden a dispersarse con un patrón aleatorio y finalmente no se identifican patrones fuertes definidos a la hora de analizar la independencia, por lo cual se valida el análisis de los resultados y conclusiones.

## 6.4. Estudio termodinámico del blanqueo de caolines

### 6.4.1. Medida de parámetros termodinámicos en el proceso de blanqueo

Las medida combinada del potencial termodinámico ( $Eh$ ) y el potencial de hidrogeniones ( $pH$ ) se realizan con el fin de caracterizar la ruta termodinámica que sigue el proceso de lixiviación de hierro adherido al caolín mediante los diagramas de Pourbaix realizados en función de estas dos variables.

A continuación se presentan los diagramas de variaciones de  $Eh$  en el tiempo, de las pruebas de las dos muestras de estudio.

Figura 6-18: Variación del potencial termodinámico en una prueba de blanqueo de K1

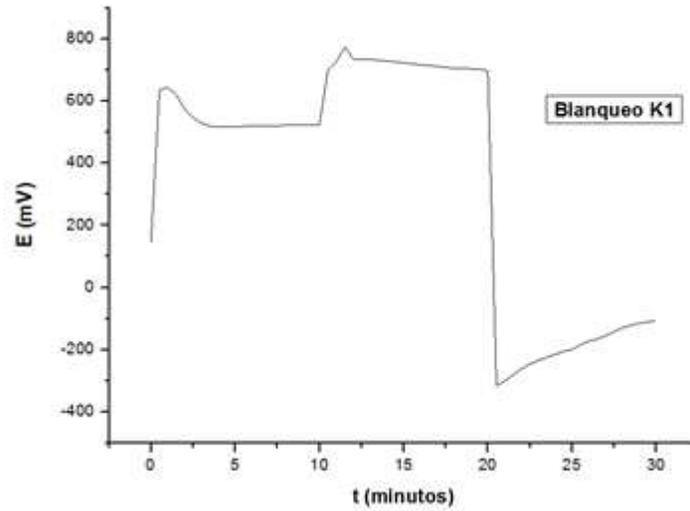
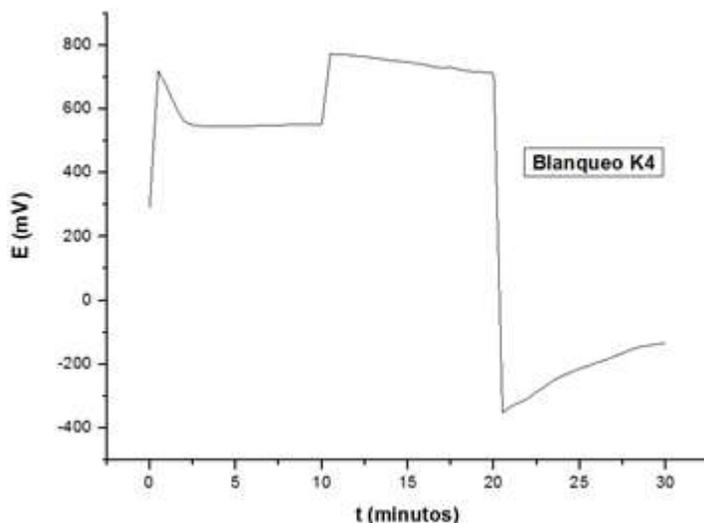


Figura 6-19: Variación del potencial termodinámico en una prueba de blanqueo de K4: Variación del potencial termodinámico en una prueba de blanqueo de K4



Estos diagramas muestran las zonas de oxidación y reducción, producto de la adición del agente oxidante (ácido sulfúrico) y el agente reductor (sulfito de sodio) y sirven como línea base en la construcción del diagrama de Pourbaix para el sistema Fe-Caolinita

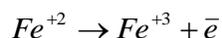
#### 6.4.2. Diagrama de Pourbaix

Los diagramas de Pourbaix, que permiten expresar el comportamiento termodinámico del caolín en términos de los dos parámetros fundamentales el pH y el Eh, se establecen conociendo la estequiometría de las reacciones y las energías libres de formación de todas las especies que participan del proceso.

La relación termodinámica que tiene en cuenta estas dos variables (Eh-pH) es conocida como la ecuación de Nerst, la cual, considerando los equilibrios electroquímicos en sentido de la reducción (Pourbaix, 1966)

Las reacciones de óxido-reducción anteriores o bien procesos catódicos y anódicos acoplados; admiten la formación de complejos de hierro ferroso en solución acuosa, lo que ubica estos procesos de metalurgia extractiva en el área de la electrometalurgia.

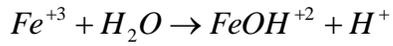
La construcción del diagrama de Pourbaix para el proceso de blanqueo de caolines, considerando las especies conocidas como "ironbearing", toma en cuenta las siguientes reacciones y su representación gráfica teórica se presenta en la figura 29.



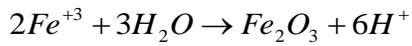
**(6-1)**



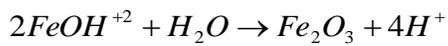
**(6-2)**



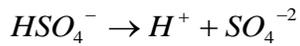
(6-3)



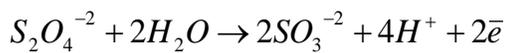
(6-4)



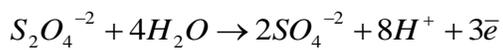
(6-5)



(6-6)



(6-7)



(6-8)



(6-9)

Figura 6-20: Diagrama Eh-pH para el sistema Fe-S-H<sub>2</sub>O



los potenciales a los cuales ocurre su oxidación y reducción, es decir, los potenciales de descomposición del agua. La descomposición comienza a ocurrir cuando la presión de oxígeno gaseoso en equilibrio con el agua excede la presión total del sistema o cuando la presión del gas hidrógeno en equilibrio con agua líquida excede la presión total del sistema. Estas líneas de estabilidad están representadas dentro del diagrama como líneas azules punteadas.

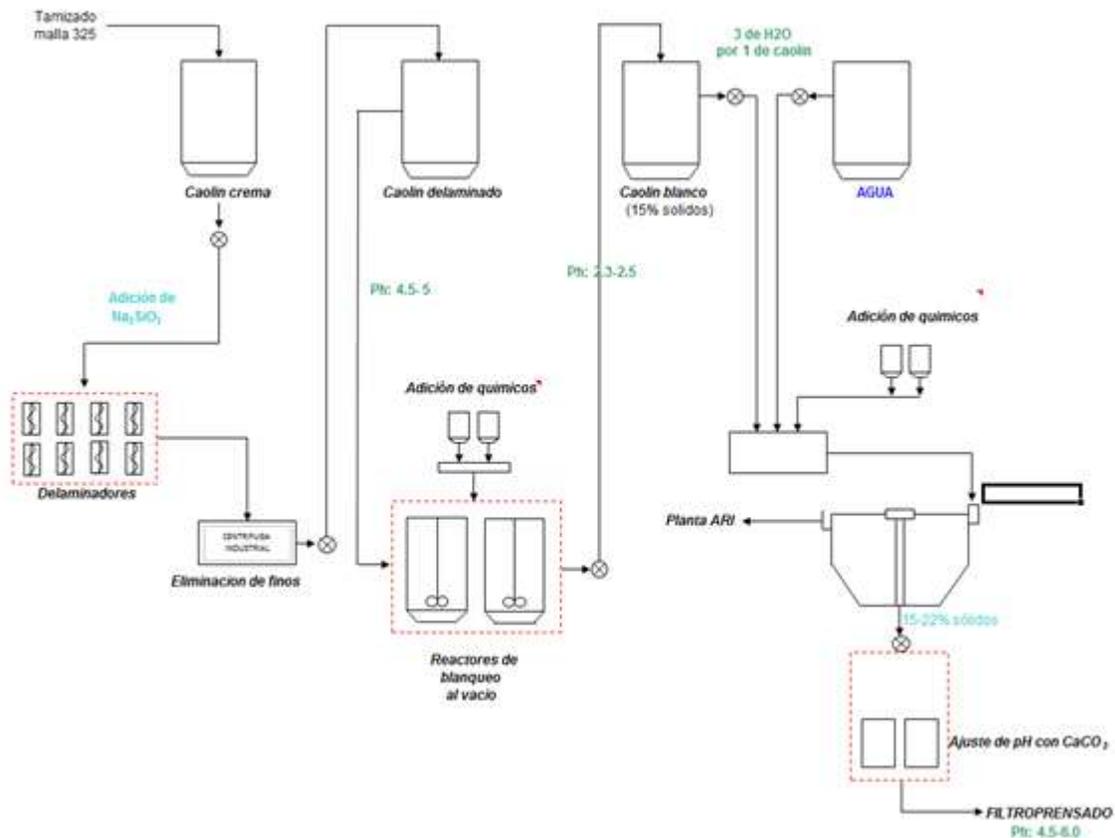
Además se destaca la existencia de especies ubicadas en una misma zona de estabilidad, como es el caso de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{SO}_4^{-2}$ , lo que podría ocasionar la formación de nuevos complejos como es el caso de sulfatos férricos, identificados por medio de la técnica de caracterización DRX, minutos después del proceso de blanqueo, complejo que a su vez puede evidenciar la reversibilidad del proceso.

## **6.5. Diseño de un diagrama de flujo alternativo para la operación de blanqueo**

Conociendo la termodinámica e identificando las sinergias asociadas a cada una de las reacciones del proceso de blanqueo del caolín y haciendo uso de las variables identificadas y su rango de variación, en cada una de las etapas descritas en la metodología experimental descritas y analizadas mediante el software Minitab, se propone el siguiente diagrama de flujo para las muestras de caolín delaminado (K1) y para las de caolín de difícil blanqueo (K4).

Del análisis de los resultados obtenidos en la secuencia experimental, se propone como mejor combinación de factores para optimizar los niveles de blancura, la extracción total de finos por medio de centrifugas industriales, un porcentaje en peso de 0,36% del agente reductor y someter la suspensión de caolín al vacío durante el proceso de blanqueo, para lo cual, se proponen como diferencias al diagrama original, ver figura 6, el diagrama mostrado en la

Figura 6-21: Propuesta diagrama de flujo planta de blanqueo



## 6.6. Teoría DLVO y DLVO extendida

Es crítico entender como las propiedades de una suspensión pueden ser manipuladas para lograr un comportamiento adecuado para un proceso determinado, como lo es el blanqueo de caolines. La habilidad de controlar y manipular las interacciones entre partículas representa un paso importante para optimizar un proceso en donde partículas de tamaños coloidales y nanométricos están presentes, como lo es en una suspensión de caolín. (Bergstrom, L. 2001)

Con el fin de lograr lo anterior, se midieron las contribuciones de las fuerzas de interacción entre las partículas del caolín de

difícil blanqueo (K4), para lo cual se realizaron medidas de potencial Z para las muestras K4, K5 y K6, ver tabla 12, con el fin de calcular las fuerzas electrostáticas y se realizaron medidas de ángulo de contacto con 5 líquidos diferentes para calcular las contribuciones de las fuerzas polares y las de van der Waals, ver Tabla 6-9, Tabla 6-10, Tabla 6-11 y Tabla 6-12.

Tabla 6-9: Medidas de potencial Z

	K4	K6	K5
Potencial Z (mv)	-17,8	-12,3	-32,5

Tabla 6-10: Medidas de ángulo de contacto con líquidos polares y apolares K4

Líquido	Angulo Contacto Observado	Error
Agua	24,1	1,86
Formamida	10,8	6,88
Glicerol	30,5	0,7
Hexano	8,1	4,9
Isooctano	7,2	7,68

Tabla 6-11: Medidas de ángulo de contacto con líquidos polares y apolares K6

Líquido	Angulo Contacto Observado	Error
Agua	35,6	1,7
Formamida	12,3	8,82
Glicerol	33,6	0,8
Hexano	15,8	3,4
Isooctano	9,9	2,77

Tabla 6-12: Medidas de ángulo de contacto con líquidos polares y apolares K5

Líquido	Angulo Contacto Observado	Error
Agua	10,1	3,5
Formamida	2,8	0,73
Glicerol	24,8	1,2
Hexano	6,4	1,9
Isooctano	10,5	3,2

El tamaño promedio de partícula medido para las partículas de las muestras de caolín K4, K5 y K6, fue de 2.2, 1.5 y 0.32 $\mu$ m, respectivamente. Las muestras de glicerol, formamida, hexano e isooctano son de grado analítico y el agua utilizada fue destilada tres veces. La tensión superficial de los líquidos usados para el ángulo de contacto fueron extraídas de tablas (Jasper, 1972).

El ángulo de contacto medido con el hexano y el isooctano fueron utilizados para calcular el valor de  $\gamma_s^{LW}$ , las medidas hechas con el agua, la formamida y el glicerol fueron utilizadas para calcular los valores de  $\gamma^+$  y de  $\gamma^-$ , ver Tabla 6-13.

$$1 + \cos \theta : 2 \sqrt{\frac{\gamma_s^{LW}}{\gamma_L}}$$

(6-10)

$$(1 + \cos \theta) \gamma_L : 2 \left( \sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_L^+} \right)$$

(6-11)

Tabla 6-13: Tensión superficial para los líquidos polares y apolares

	$\Upsilon_L$	$\Upsilon_L^{LW}$	$\Upsilon_L^-$	$\Upsilon_L^+$
Agua	72,8	21,8	25,5	25,5
Formamida	58	39	2,28	39,6
Glicerol	64	34	3,92	57,4
Hexano	18,43	18,4	0	0
Isooctano	18,77	18,77	0	0

Se calculó la energía superficial de la caolinita con base en la teoría DLVO y DLVO extendida y en función de la distancia entre superficies de las partículas, ver figuras 31 y

Figura 6-22: Energía libre superficial en función de la distancia con teoría DLVO

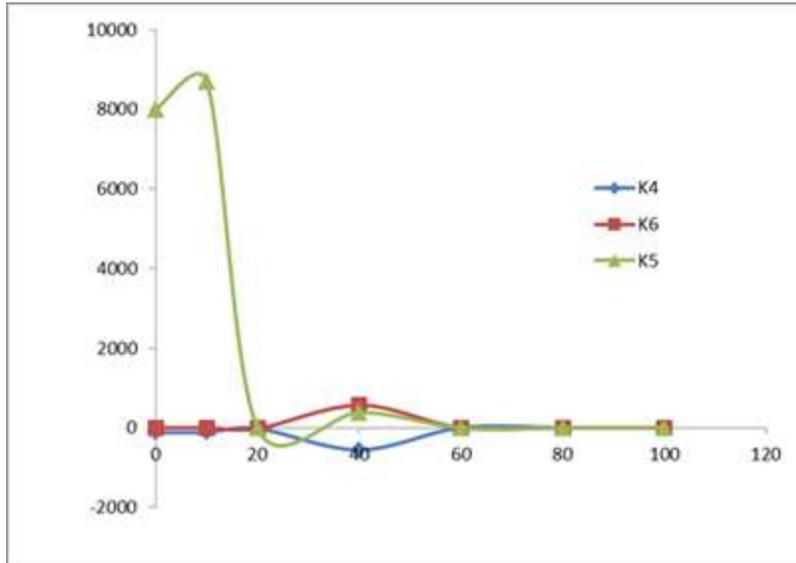
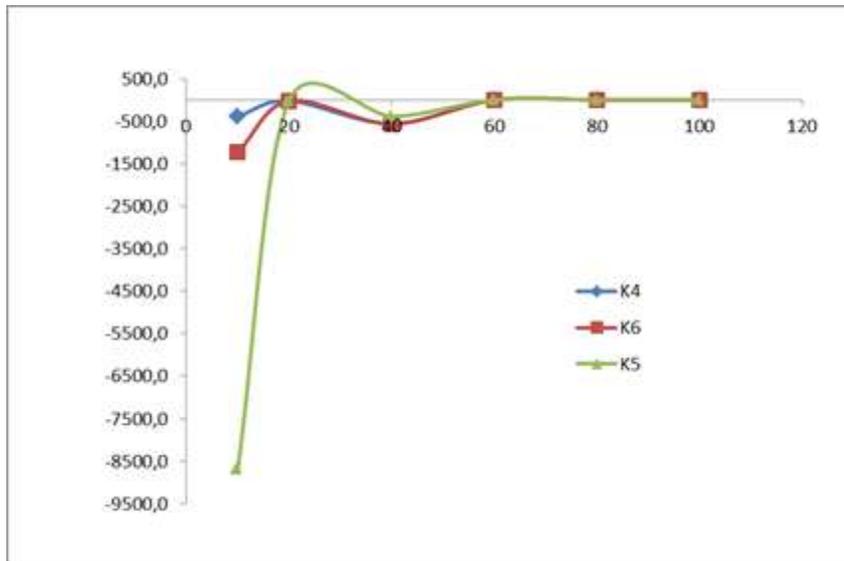


Figura 6-23: Energía libre superficial en función de la distancia con teoría DLVO extendida



De acuerdo a las figuras anteriores, la teoría clásica del DLVO, la cual solo toma las contribuciones de las fuerzas EL y LW en donde la mínima distancia de separación entre partículas fue tomada de 1.5 A. Los resultados de esta teoría predicen que la caolinita en suspensión debería ser estable, es decir, el fenómeno de floculación no debería existir para las tres fracciones del caolín, exceptuando para el caolín materia prima, el cual vence la

barrera energética necesaria para flocular y lo hace a distancias entre partículas de 40 Å, lo cual no está en acuerdo con fenómenos experimentales, ya que las tres suspensiones generadas presentan el fenómeno de floculación, debido a fuerzas atractivas entre las partículas. Por otro lado la teoría DLVO extendida, la cual tiene en cuenta además de las fuerzas EL, LW, las fuerzas polares AB, predice la floculación en las tres suspensiones, cuyo resultado está de acuerdo con los fenómenos observados experimentalmente.

## 7. CONCLUSIONES

### 7.1. Caracterización fisicoquímica

- Mediante las medidas de distribución de tamaño de partículas se demostró efectivamente el efecto de separación de los tamaños finos mediante concentración gravimétrica, a 2000RPM por un periodo de 15 minutos, en donde las fracciones finas de las dos muestras analizadas, reportan su tamaño promedio de partícula por debajo del tamaño de corte que es  $0,5\mu\text{m}$ , este hecho se verifica con las observaciones de las medidas de SEM, en donde es visible la alta concentración de partículas de tamaños finos en las muestras.
- Las medidas de potencial Z revelan la máxima repulsión electrostática entre las partículas con fracciones de tamaños finos (K3 Y K6) impidiendo la aglomeración de las partículas por predominación de las fuerzas de van der Waals y por lo tanto generando suspensiones estables.
- Por medio del análisis de los espectros realizados con la técnica DRX no se aprecian diferencias notables entre los dos tipos de caolines, sin embargo cuando se analiza el espectro de las muestras de tamaños finos es notable la presencia de óxidos de hierro en gran cantidad, lo cual no se apreciaba en las muestras K1 y K4 por la baja concentración de las mismas, hecho que se corrobora con las medidas de FRX en donde las muestras de fracciones finas revelan el porcentaje máximo de óxidos de hierro, cuyo estado de oxidación corresponde al un doblete paramagnético de  $\text{Fe}^{3+}$ , según medidas reportadas por Mossbauer.
- La presencia de finos en la matriz de caolín disminuye el índice de blancura un 50%, según medidas de coordenadas de color, producto del alto contenido de óxidos de hierro de gran área superficial. La sola remoción de estos óxidos de hierro asociadas a las fracciones de tamaños menores a  $0.5\mu\text{m}$  de los caolines que no se dejan blanquear, sin ningún tipo de proceso químico involucrado, aumenta el índice de blancura, inicialmente reportado en 34% de blancura a un 66% de blancura, resultado que también se aprecia para las muestras que se dejan blanquear a nivel industrial, en donde el valor inicial de blancura es de 44% y con la remoción de finos alcanza un 67% de blancura.

## **7.2. Blanqueo de caolines por métodos alternativos.**

- De acuerdo al análisis de resultados del diseño de experimentos, la mejor combinación de factores que afecta directamente el blanqueo de caolines que a nivel industrial llegan a un máximo de blancura de 68%, es la remoción completa de finos, someter el tanque reactor a una presión de vacío durante el proceso de blanqueo y un porcentaje en peso de 0.36% del agente reductor, logrando índices de blancura mayores a 85%.
- Se lograron índices de blancura de 80% para caolines que industrialmente no lograban niveles aceptables de blancura, removiendo la fracción de tamaños menores a  $0.5\mu\text{m}$  y la implementación del vacío, comprobando el efecto controlador fisicoquímico de los finos sobre los caolines y la disposición de este mineral al proceso de blanqueo.
- Implementando las operaciones de extracción de finos y una presión de vacío al tanque reactor de blanqueo, es posible incrementar la reservas de caolín que pueden ser blanqueadas, y que en la actualidad no alcanza valor agregado por imposibilidad de alcanzar valores de blancura deseada, este resultado impactará fuertemente en la evaluación de reservas mineras de Minerales Industriales.

## **7.3. Teoría DLVO y DLVO extendida**

- Mediante la teoría clásica del DLVO, no es posible predecir el comportamiento de una suspensión de caolín, ya que esta predice una estabilidad en términos de energías repulsivas entre las partículas, lo cual no está en acuerdo con los fenómenos experimentales en donde se observa floculación natural de las suspensiones, sin embargo añadiendo la interacción de las fuerzas polares a la teoría DLVO, se permite una mejor predicción de las fuerzas iónicas entre las superficies de las partículas, en donde el fenómeno de floculación ocurre.
- La eliminación de finos genera superficies eléctricamente más activas, mientras que los caolines con finos presentan una pasivación química superficial lo cual hace que la interacción entre partículas y reactivos químicos sea menor, disminuyendo la eficiencia del proceso, en términos del porcentaje de blancura.
- Dado que la actividad química aumenta, producto del aumento en la energía libre, para los caolines sin finos (K5), el rol del oxígeno adquiere más importancia ya que tiene más

interacción con la superficie del caolín, por lo cual se hace necesario la extracción de partículas de tamaños finos con el fin de aumentar el índice de blancura.

## Bibliografía

- [1] Aguilera, G. J. (2005). Simulación de la viscosidad de suspensiones minerales mediante el uso de redes neuronales. Tesis de Maestría, Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Minas, Maestría en Ingeniería, Área de Materiales y Procesos. Pág. 59-74. 2005.
- [2] Cabrera La Rosa A. Minerales No Metálicos I. Caolín. Ministerio de fomento y obras publicas, Instituto Nacional de Investigación y Fomento Mineros, SERIE MEMORANDUM N° 8 Lima - Perú 1965.
- [3] Bagotsky, V. S., Fundamentals of electrochemistry, second Edition. John Wiley&Sons, Inc., Hoboken, New Jersey 2006
- [4] Bartolomé, J. F. El Caolín: composición, estructura, génesis y aplicaciones. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. 36. Pág. 7-19. 1997.
- [5] Bergaya F., et al. Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science. Elsevier. Pagxix-xxi. 2006.
- [6] Bustamante, O., Barrientos, A. Fine Effects Addition Over Rheological Behaviour in Suspension Minerals, XXI Min. Proc. Congress, ROMA. -Italia. 2000.
- [7] Bustamante, O., Gaviria, A. y Vanegas, Informe de Mejoramiento de la Reología de Caolines, Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín, Facultad de Minas - COLCIENCIAS. 2004.
- [8] Bustamante, O. Modelación matemática del tensor de esfuerzo y de la viscosidad de una suspensión mineral. Tesis Doctoral. Universidad de Concepción. Chile. 2002.
- [9] Chandrasekhar, S., Ramaswamy, S. Influence of mineral impurities on the properties of kaolin and its thermally treated products. Instituto de investigaciones en tecnología química, Universidad Nacional de San Luis-CONICET, 2006.
- [10] Conle. R. F., Golding. H. J., Taranto, M. W., Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop. 3, 183 (1964).

- [11] Cornelius, H. Manual de mineralogía de DANA. Editorial Reverté S.A. Pág 491-492, España. 1978.
- [12] Costello B.A, Luckham P. Investigations of the properties of aqueous sterically stabilized dispersions. Journal of Colloid and Interface Science Volume 152, Issue 1. 1992
- [13] D. Martínez B, O. D. Gil Novoa, A. J. Barón González. Espectrometría de fluorescencia de rayos X. REVISTA COLOMBIANA DE FÍSICA, VOL. 38, No. 2 2006.
- [14] Edith Zapata C., Raúl Herrera B., y Estela Ramírez M. Calificación de operación de un espectrómetro de fluorescencia de rayos X. Simposio de Metrología, México, 25 al 27 de Octubre de 2006
- [15] Escribano López P, Carda Castelló J. Cardoncillo Cardoncillo E. Enciclopedia cerámica. Tomo I Esmaltes y pigmentos cerámicos. Ed Faenza. Capítulo V pigmentos cerámicos páginas 189-243.
- [16] García-Portillo, C., Bastida, J., Pardo, P., Rodríguez-López, G., Lacruz, M., Vila R, M Y Lázaro, A. Influencia de Características Microestructurales de Caolinita en las Propiedades de sus Pastas de Colaje. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 44 [4] 239-244 pp. 2005.
- [17] Giese R., Van Oss C., Colloid and surface properties of clays and related minerals. University of New York Buffalo, 2002.
- [18] Gupta V, Miller J. Surface force measurements at the basal planes of ordered kaolinite particles. Journal of Colloid and Interface Science Volume 344, Issue 2. 2010.
- [19] Holmberg K., et al. Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry. Chalmers University of Technology, Goteborg, Sweden. Volume 1, Chapter 9. Pag 201-217. 2001
- [20] HU, Y. and LIU, X. Chemical Composition and Surface Property of Kaolins. Minerals Engineering 16, 1279-1284. 2003.
- [21] J.A. González and M. Del C. Ruiz, Bleaching Of Kaolins and Clays by Chlorination of Iron and Titanium, Applied Clay Science 33, Pág 219-229. 2006.
- [22] Jepson, W., Kaolins: Their Properties and Uses. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences. 1984.
- [23] Jepson, W. Structural iron in kaolinites and in associated ancillary minerals. In Stucki, J.W., et al. (Eds.), Iron in Soils and Clay Minerals. D. Reidel, Dordrecht, 1198, pp. 467-536, 1996.

- [24] J.LAmorós, A. Barba, V. Beltran. Estructuras cristalinas de los silicatos y óxidos de las materias primas cerámicas. Instituto de tecnología cerámica, pág 85-96, 1994.
- [25] Kawamura K., Ichikawa Y. Physical properties of clay minerals and water. University of Tokyo. Department of earth and planetary science. Vol 76. Pag 311-320. 2001.
- [26] Kelly Ferguson, "Kaolin utilization in paper and paperboard grows beyond traditional U.S., U.K Deposits", Pulp & Paper; Sep 2003; 77, 9; ABI/INFORM Global pág 34.
- [27] Kunsong M. and Alain C. Pierre. Effect of interaction between clay particles and Fe<sup>3+</sup> ions on colloidal properties of kaolinite suspensions. Clays and Clay Minerals, Vol. 45, No. 5, Pág 733-744. 1997.
- [28] Kunsong M. and Pierre A. Clay Sediment-Structure Formation in Aqueous Kaolinite Suspensions. Clays and Clay Minerals, Vol. 47, No. 4 1999.
- [29] D. Leighton & A. Acrivos (1987). Shear induced migration on concentrated suspensions, J. Fluid Mech. 415-439
- [30] Lopez, Zoraida. Obtención de zeolitas a partir de arcillas. Medellín, 1994, 121p. Trabajo Dirigido de Grado (Ingeniero de Minas y Metalurgia). Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Minas.
- [31] Ludwig Reimer. Scanning Electron Microscopy, Physics of Image Formation and Microanalysis. Segunda edición. Springer- Verlag. 1998.
- [32] Macosko, C. Rheology, principles, measurements and applications. USA. Pág 449-470. 1994.
- [33] Muñoz, A. Blanqueo de caolines de La Unión Antioquia usando métodos Hidro-electrometalúrgico. Tesis de Maestría, Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Minas, Maestría en Ingeniería, Área de Materiales y Procesos. 2010.
- [34] Nestor, K., & Udo, S. The 5-M-NaOH concentration treatment for iron oxides in soils. Clay and Clay Minerals Vol 30-6. Pp 401-408. 1982.
- [35] Ospina A., Blanco E. Análisis bibliográfico del blanqueo de caolín. Trabajo dirigido de grado (Ingeniero Químico), Pág. 103. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Minas. 1994.

- [36] Penner, D. & Lagaly, G. Influence of Anions on the Rheological Properties of Clay Mineral Dispersions. *Applied Clay Science*, 19: 131-142; Sandkühler, 2001.
- [37] Ruiz María Cristina. Hidrometalurgia, Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Concepción, Pag 5-11. 2006.
- [38] Sandkühler, P, et.al. Further Insights Into the Universality of colloidal Aggregation. *Advances in Colloid and Interface Science*, 113: 65-83, ELSEVIER, 2005.
- [39] Truesdell, C. Termodinámica Racional. Editorial Reverté, 1973.
- [40] Wark, Kenneth. Termodinámica. Mac Graw-Hill, 1991.
- [41] Yuan, Jun & Murray, Haydn. The Importance of Crystal Morphology on the Viscosity of Concentrated Suspensions of Kaolins. *Applied Clay Science* 12 (1997) 209-219. ELSEVIER, 1997.
- [42] Zaman, A., Demir, F. & Finch, E. Effects of Process Variables and Their Interactions on Solubility of Metal Ions from crude Kaolin Particles: Results of a Statistical Design of Experiments. *Applied Clay Science*, 22: 237-250; ELSEVIER, 2003.
- [43] Zaman, A. & Mathur S. Influence of Dispersing Agents and Solution Conditions on the Solubility of Crude Kaolin. *Journal of Colloid and Interface Science*, 271: 124-130, ELSEVIER, 2004.