

ANÁLISIS TERMODINÁMICO DE LA REMOCIÓN DE HIERRO EN CAOLÍN EMPLEANDO ÁCIDOS ORGÁNICOS

Carlos Ocampo-López¹, Margarita E. Ramírez-Carmona, Ederley Vélez-Ortiz

Universidad Pontificia Bolivariana. Facultad de Ingeniería Química. CIBIOT

¹Circular 1ª No 70-01 Bloque 11 Campus Laureles, Medellín - Colombia. Tel: (574)
4488388 Ext 14051. carlos.ocampo@upb.edu.co

Resumen

La representación gráfica de la estabilidad global para un sistema o diagrama de Pourbaix se construyó para realizar un estudio termodinámico de la remoción del hierro en caolín empleando ácido oxálico como oxidante. Para ello se calcularon las energías libres de formación de los complejos oxalato de dicho sistema, y se encontró que la especie más estable es el $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$, con una energía libre de formación calculada de -3753.88 kcal/mol. Se construyó un diagrama de estabilidad global, el cual mostró que esta especie es el único oxalato en equilibrio con las demás de compuestos hierro asociados a la remoción de hierro en caolín.

Palabras claves: caolín, remoción de hierro, estudio termodinámico, ácidos orgánicos

INTRODUCCIÓN

Los ácidos más empleados en los procesos tradicionales de remoción de Hierro en el caolín a escala industrial son el ácido sulfúrico y el fosfórico (1-4). Otros autores reportan estudios experimentales de remoción de Hierro donde se emplean ácidos orgánicos como el ácido oxálico y el ascórbico (5,6). Sin embargo se considera que el ácido oxálico presenta mayor potencial de remoción de las especies de hierro, dado su comportamiento acomplejate y su selectividad (7).

Estudios presentados por Lema (8), Cameselle (9) y Mesquita (10), sugieren que la utilización de ácidos orgánicos como agentes oxidantes para la remoción de hierro en el caolín son selectivos, presentando eficiencias superiores al 30% y utilizando diferentes condiciones operacionales de pH, temperatura, y densidad de pulpa. (11,12).

Los aspectos termodinámicos de la remoción de Hierro en el caolín se han estudiado en forma limitada, y son aplicados comúnmente a condiciones ideales, dado que no se tienen datos de referencia para el cálculo de las estabilidades globales de las especies involucradas en el proceso de remoción de hierro y la cantidad de interacciones fisicoquímicas que ocurren entre las variables del proceso (13,14).

Para simplificar los análisis y generar una comprensión rápida sobre el comportamiento de los sistemas de remoción de metales como el hierro en minerales como el caolín se emplean tradicionalmente diagramas de Pourbaix, los cuales se pueden construir en forma teórica mediante el cálculo de la estabilidad global tal como lo expone Fishtick (15-17).

El presente artículo muestra un estudio sobre el cálculo de la estabilidad y la formulación de un diagrama de Pourbaix de las especies involucradas en la remoción de hierro en caolín empleando ácido oxálico

MATERIALES Y MÉTODOS

Construcción de diagramas de estabilidad para las especies de Hierro involucradas en el blanqueo

Para el estudio termodinámico del proceso de remoción de Hierro en caolín se estableció el diagrama de fases teórico de las especies relacionadas en el proceso, o diagrama de Pourbaix (E_h - pH); empleado para ello el potencial de oxidación-reducción, E_h , y el pH de los sistemas hidrometalúrgicos. Se propuso una rutina de cálculo para la predicción de las estabilidades termodinámicas de los compuestos basado en las energías de Gibbs en sistemas matriciales siguiendo la metodología propuesta inicialmente por Fishtik (15).

En dicha metodología se consideró un sistema formado por n especies químicas B_i ($i = 1, 2, \dots, n$) a una temperatura fija $T(^{\circ}C)$ y una presión constante $P(kPa)$. Cada especie con un coeficiente de actividad a_i ($i = 1, 2, \dots, n$). Se definió $\bar{G}_i(T, P, a_1, \dots, a_n)$ como la energía libre de Gibbs parcial de las especies. Si se define un elemento matricial ϵ_{ij} ($i = 1, \dots, n$; $j = 1, \dots, s$) como el número de elementos E_j ($j = 1, \dots, s$) en la especie B_i , se generaron los vectores siguientes:

$$\mathbf{B} = (B_1, B_2, \dots, B_n)^T \quad (\text{A})$$

$$\mathbf{E} = (E_1, E_2, \dots, E_n)^T \quad (\text{B})$$

$$\bar{\mathbf{G}} = (\bar{G}_1, \bar{G}_2, \dots, \bar{G}_n)^T \quad (\text{C})$$

$$\text{Donde } \mathbf{B} = \epsilon \mathbf{E} \quad (\text{D})$$

$$\text{Sea } \boldsymbol{\rho} = \nu \mathbf{B} = 0 \quad (\text{E})$$

un vector de reacciones químicas formado por la combinación lineal de una matriz de coeficientes estequiométricos ν , de dimensiones $n \times m$, y el vector de especies \mathbf{B} previamente descrito; de tal forma que:

$$\boldsymbol{\rho} = (\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_m)^T \quad (\text{F})$$

Donde m representa el número de reacciones químicas independientes entre las especies del sistema.

De acuerdo a la termodinámica química, los cambios en la energía libre de un sistema termodinámico con reacciones químicas se evaluó mediante la expresión:

$$\Delta G = v\bar{G} \quad (G)$$

Donde, para cada reacción ρ_m , el cambio de la energía de libre de Gibbs venía dada por

$$\Delta G_j = \Delta G_j^0(T, P) + RT \ln \prod_{i=1}^n a_i^{v_{ij}} = 0 \quad (H)$$

La cual es una función implícita del pH y del potencial de oxido-reducción E_h , dada la relación funcional del coeficiente de actividad con los iones H^+ y los electrones transferidos durante el avance de todas las reacciones ρ_m .

Se definió la estabilidad termodinámica global, para cada sustancia involucrada en el proceso, como un vector de n componentes de la forma:

$$\Sigma = v^T(vv^T)^{-1} \Delta G \quad (I)$$

$$\text{Con } \Sigma = \Sigma(T, P, \text{pH}, E_h) \quad (J)$$

Los valores de pH y E_h a temperatura ("T") y presión ("P") constantes que minimizaban el vector Σ , representaron puntos de estabilidad termodinámica, los cuales son graficados en un plano permitieron establecer las regiones de estabilidad, generando un diagrama de estabilidad para un proceso blanqueo sobre especies de Hierro.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se construyó un diagrama de estabilidad termodinámica para estudiar el comportamiento del proceso de remoción de Hierro en caolín empleando Ácido Oxálico, como se mencionó previamente. Se seleccionó un conjunto de especies relevantes para el proceso, empleando para ello lo reportado en la literatura sobre

las reacciones de remoción de Hierro con Ácido Oxálico (3,7-9,16,18,19), Dichas especies, junto con sus respectivas energías libres de formación, se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Especies seleccionadas para la construcción del diagrama de estabilidad termodinámica para el sistema Ácido Oxálico – Hierro – Agua

Espece	ΔG_f° (kcal/mol)	Referencia
Fe	0.00	(16)
Fe^{+2}	-21.88	(16)
Fe^{+3}	-4.11	(16)
FeC_2O_4	-1407.51	(20)
$Fe(C_2O_4)_2^{2-}$	-2308.38	(20)
$Fe(C_2O_4)_2^{1-}$	-3068.89	(20)
$Fe(C_2O_4)_3^{3-}$	-3753.88	(20)
$FeOOH$	-117.07	(21)
$Fe(OH)_2$	-116.39	(16)
Fe_3O_4	-242.65	(16)
$C_2O_4^{-2}$	+7281.06	(22)
$HC_2O_4^-$	+1541.17	(22)
$H_2C_2O_4$	-166.52	(22)
e^-	0.00	(16)
H^+	0.00	(16)
H_2O	-56.58	(16)

Dado que no se conoce la estequiometría global del proceso de blanqueo, la cual comprende las reacciones que ocurren entre las especies mostradas en la Tabla 1, y dado que el sistema de estabilidad termodinámica a estudiar es de carácter matricial, como se mostró en las Ecuaciones (A-J), se desarrolló un software bajo MATLAB (Mathworks), como herramienta de cálculo para resolver las ecuaciones.

Los elementos obtenidos en la matriz ϵ_j , ó matriz atómica del sistema se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Matriz atómica obtenida para el sistema Hierro, Ácido Oxálico y Oxalatos en solución acuosa

Especie	Número de especie (B_i)	e^-	H	O	Fe	C_2O_4
Fe	1	1	0	0	0	0
Fe^{+2}	2	-1	1	0	0	0
Fe^{+3}	3	0	2	1	0	0
FeC_2O_4	4	0	0	0	1	0
$Fe(C_2O_4)_2^{2-}$	5	0	2	0	0	1
$Fe(C_2O_4)_2^{1-}$	6	-2	0	0	1	0
$Fe(C_2O_4)_3^{3-}$	7	-3	0	0	1	0
$FeOOH$	8	0	0	0	1	1
$Fe(OH)_2$	9	2	0	0	1	2
Fe_3O_4	10	1	0	0	1	2
$C_2O_4^{2-}$	11	3	0	0	1	3
$HC_2O_4^-$	12	0	1	2	1	0
$H_2C_2O_4$	13	0	2	2	1	0
e^-	14	0	0	4	3	0
H^+	15	2	0	0	0	1
H_2O	16	1	1	0	0	1

El sistema de reacciones independientes que representa la estequiometría del sistema de remoción de Hierro en caolín se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3. Estequiometria obtenida para el sistema de remoción de Hierro en caolín

Reacción Independiente (ρ_i)	Estequiometria
1	$Fe \rightarrow Fe^{+2} + 2e^-$
2	$Fe \rightarrow Fe^{+3} + 3e^-$
3	$Fe^{+2} + C_2O_4^{-2} \rightarrow FeC_2O_4$
4	$Fe^{+2} + 2C_2O_4^{-2} \rightarrow Fe(C_2O_4)_2^{2-}$
5	$Fe^{+3} + 2C_2O_4^{-2} \rightarrow Fe(C_2O_4)_2^{1-}$
6	$Fe^{+3} + 3C_2O_4^{-2} \rightarrow Fe(C_2O_4)_3^{3-}$
7	$Fe + 2H_2O \rightarrow FeOOH + 3H^+ + 3e^-$
8	$Fe + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + 2H^+ + 2e^-$
9	$3Fe + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 8H^+ + 8e^-$
10	$H_2C_2O_4 \rightarrow H^+ + HC_2O_4^-$
11	$HC_2O_4^- \rightarrow H^+ + C_2O_4^{-2}$

Como se observa en la Tabla 3, se obtuvieron 11 reacciones independientes que explican ya sea la formación o la interacción de cada una de las especies involucradas en el proceso. Las reacciones 1 - 3 y 7 - 11 coinciden con resultados previos encontrados en la literatura revisada (3,7-9,16,18,19), sin embargo, al expresar un sistema netamente estequiométrico e independiente, no es necesario que las 11 reacciones coincidan con los mecanismos de reacción que ocurren en la realidad experimental de este proceso, puesto que los cambios en la energía libre resultarán iguales, dada la conservación de la materia (15-17).

Para cada una de las especies se calculó la estabilidad termodinámica global (Σ_i), como función del pH y del potencial redox E_h , empleando para ello el software desarrollado en MATLAB y aplicando la expresión matricial que se mostró en la Ecuación 11. Dichos cálculos suponen solución líquida cercana a la idealidad, la cual es una buena aproximación a estos sistemas, en virtud de las concentración de Hierro en solución luego de la remoción, tal como se mostró en los diseños de experimentos. La estabilidad termodinámica se reportará como una función lineal en tres parámetros a , b , c ; tal como se muestra en la Ecuación (K).

$$\Sigma_i = a(\text{pH}) + b(E_h) + c \quad (\text{K})$$

Los resultados obtenidos en el cálculo de dichos parámetros de estabilidad global para cada especie se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Cálculo de los parámetros de estabilidad global para cada especie

Especie	a	b	C
<i>Fe</i>	0.1167	2.3964	4.5059
<i>Fe⁺²</i>	0.1167	0.3964	3.5571
<i>Fe⁺³</i>	0.1167	-0.6036	4.3276
<i>FeC₂O₄</i>	0.0615	0.5200	-2.3316
<i>Fe(C₂O₄)₂²⁻</i>	0.0615	0.5200	-41.3973
<i>Fe(C₂O₄)₂¹⁻</i>	0.0062	-0.3564	-20.1779
<i>Fe(C₂O₄)₃³⁻</i>	-0.0490	-0.2327	4.3163
<i>FeOOH</i>	-0.0606	-0.6036	4.3450
<i>Fe(OH)₂</i>	-0.0015	0.3964	4.3745
<i>Fe₃O₄</i>	-0.1227	-0.8109	12.8268
<i>C₂O₄⁻²</i>	-0.0552	0.1236	23.9049
<i>HC₂O₄⁻</i>	0.0039	0.1236	23.6525
<i>H₂C₂O₄</i>	0.0630	0.1236	23.5784

Con el cálculo de las funciones estabilidad es posible estimar un diagrama de estabilidad termodinámica global para las especies seleccionadas. Según Fishtik (16), una especie se considera estable si su estabilidad global es negativa. En el caso de dos o inclusive tres especies en equilibrio, sus estabilidades globales, según la teoría termodinámica, deben ser iguales, negativas e inferiores al de las demás especies a un pH y Eh definidos (16), guardando relación con la minimización de las energías libres de cada una de las reacciones descritas previamente en la Tabla 2.

Empleando el software desarrollado en MATLAB, y siguiendo dicho criterio de estabilidad, se construyó el diagrama de estabilidad termodinámica global para el sistema Ácido Oxálico – Hierro en solución acuosa. Dicho diagrama se muestra en la Figura 1.

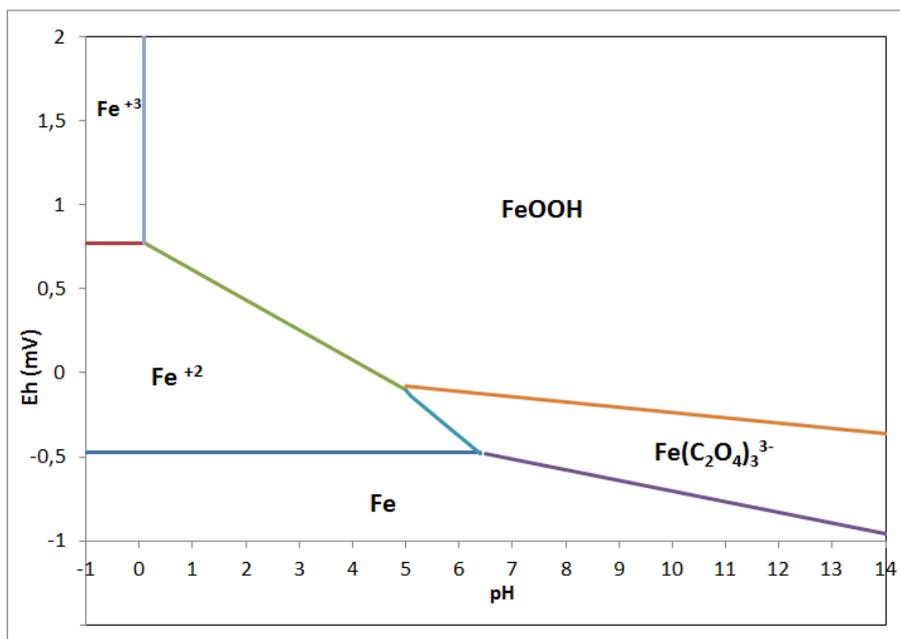


Figura 1. Diagrama de estabilidad termodinámica global obtenido para el sistema Ácido Oxálico – Hierro – Agua.

Como se observa en la Figura 1, el diagrama de estabilidad termodinámico obtenido muestra como la especie más estable en el proceso de remoción de Hierro en el caolín es el oxalato soluble $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$, lo cual concuerda con los resultados experimentales encontrados por Lema (8), el Fe^{+3} solo es estable a niveles de pH bajos, que comprenden niveles desde -1 hasta 0, por lo que se concluye que no es probable encontrar esta especie libre en el sistema de remoción de Hierro, y que lo más probable es que esté ligado a un trioxalato, formando una estructura estable tal como se discutió previamente, luego de realizar los cálculos de energía de formación de diferentes complejos de oxalato de Hierro. No se encuentra en dicho diagrama una región estable para otras especies de oxalato de Hierro, como las de Fe^{+2} , e inclusive se verifica la baja probabilidad de que se formen especies como el oxalato insoluble FeC_2O_4 .

La ausencia de las especies de Ácido Oxálico, $H_2C_2O_4$, $HC_2O_4^-$, y $C_2O_4^{2-}$, demuestra que estas solo son críticas para los procesos de disolución, al aportar iones H^+ y se vuelven relevantes al formar un complejo con las especies de Hierro, lo que concuerda con el mecanismo de disolución de Hierro presentado por Panias (7).

CONCLUSIONES

La especie más estable de los complejos oxalato solubles del hierro es el $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$, con una energía libre de formación calculada de -3753.88 kcal/mol. La evaluación de la estabilidad global mostró que esta especie es el único oxalato en equilibrio con las demás de compuestos hierro asociados a la remoción de hierro en caolín.

REFERENCIAS

1. Colina FG, Esplugas S, Costa J. High-Temperature Reaction of Kaolin with Sulfuric Acid. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2002 (17):4168-4173.
2. Roskill Information Services. *THE ECONOMICS OF KAOLIN*. London: 2006.
3. Veglio F. Factorial experiments in the development of a kaolin bleaching process using thiourea in sulphuric acid solutions. *Hydrometallurgy* . 1997 May; 45(1-2):181-197.
4. Önal M, Sarıkaya Y. Some physicochemical properties of a clay containing smectite and palygorskite. *Applied Clay Science* . 2009 Apr [cited 2011 Jan 18];44(1-2):161-165.
5. Veglió F, Beolchini F. Development of an Iron Removal Process from Kaolin by Thiourea Leaching: Kinetic and Related Statistical Analysis. In: P M, editor. *XXI International Mineral Processing Congress*. Rome: Elsevier Inc. 2000. p. 36-42.
6. Lee S, Tran T, Park Y, Kim S, Kim M. Study on the kinetics of iron oxide leaching by oxalic acid. *International Journal of Mineral Processing* . 2006 Sep [cited 2011 Jan 18];80(2-4):144-152.
7. Panias D. Mechanisms of dissolution of iron oxides in aqueous oxalic acid solutions. *Hydrometallurgy* . 1996 Sep;42(2):257-265.
8. Lema JM, Cameselle C, Ricart MT, Nu MJ. Iron removal from kaolin . Comparison between “ in situ ” and “ two-stage ” bioleaching processes. 2003;68:97 - 105.

9. Cameselle C, José Núñez M, Lema JM, Pais J. Leaching of iron from kaolins by a spent fermentation liquor: Influence of temperature, pH, agitation and citric acid concentration. *Journal of Industrial Microbiology* . 1995 Mar;14(3-4):288-292.
10. Mesquita LMSD, Rodrigues T, Gomes SS. BLEACHING OF BRAZILIAN KAOLINS USING ORGANIC ACIDS AND FERMENTED MEDIUM. *Minerals Engineering*. 1996;9(9):965-971.
11. Hosseini M, Pazouki M, Ranjbar M, Habibian M. Bioleaching of iron from highly contaminated Kaolin clay by *Aspergillus niger*. *Applied Clay Science* . 2007 37(3-4):251-257.
12. Aghaie E, Pazouki M, Hosseini MR, Ranjbar M, Ghavipankeh F. Response surface methodology (RSM) analysis of organic acid production for Kaolin beneficiation by *Aspergillus niger*. *Chemical Engineering Journal* . 2009
13. Bhattacharyya KG, Gupta SS. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review. *Advances in colloid and interface science* . 2008 Aug [cited 2011 Jan 18];140(2):114-31.
14. Jiang M-qin, Wang Q-ping, Jin X-ying, Chen Z-liang. Removal of Pb(II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay. *Journal of hazardous materials* . 2009 Oct [cited 2011 Jan 18];170(1):332-9.
15. Fishtik I. Thermodynamic stability of chemical species in multiple reaction systems. *The journal of physical chemistry. B* . 2005 Mar 10;109(9):3851-9.
16. Fishtik I. Thermodynamic stability relations in redox systems. *Environmental science & technology* . 2006 Mar 15;40(6):1902-10.
17. Fishtik I, Datta R. A General Thermodynamic and Stoichiometric Theory of Stability of Chemical Species. *Society*. 2004;:5727-5739.
18. Panias D. Dissolution of hematite in acidic oxalate solutions: the effect of ferrous ions addition. *Hydrometallurgy* . 1996 Nov;43(1-3):219-230.
19. Lee S, Tran T, Jung B, Kim S, Kim M. Dissolution of iron oxide using oxalic acid. *Hydrometallurgy* . 2007 Jul [cited 2010 Dec 22];87(3-4):91-99.

20. Ocampo López C. Estudio Termodinámico de la Remoción de Hierro Presente en Caolín. 2011; Tesis (Doctorado en Ingeniería) - Universidad Pontificia Bolivariana. 141.
21. Perry RH, Green DW. Perry's Chemical Engineers' Handbook. In: 1. USA: Mc Graw Hill; 1997. p. 370.
22. Uchimiya M, Stone a. Redox reactions between iron and quinones: Thermodynamic constraints. Geochimica et Cosmochimica Acta . 2006 Mar 15 [cited 2011 Sep 13];70(6):1388-1401.

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF IRON REMOVAL FROM KAOLIN BY USING ORGANIC ACIDS

ABSTRACT

The graphical representation of global stability for a system or Pourbaix diagram was constructed to perform a thermodynamic study of iron removal from kaolin using oxalic acid as an oxidant. To do this the free energies of formation of the oxalate complex the system was calculated, and it was found that the more stable specie is $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$ with a calculated free energy of formation of -3753.88 kcal / mol. A global stability diagram was obtained and it showed that this specie is the only oxalate in equilibrium with other iron compounds associated with the removal of iron in kaolin.

Keywords: kaolin, iron removal, organic acids, thermodynamic study