



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y
MATERIALES
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

«Estudio Sistemático de la Purificación de Caolín Mediante Técnicas Electroquímicas»



Tesis de carácter Profesional que para obtener el
Grado de Doctor en Ciencias de los Materiales presenta:

Ing. Ind. Juan Carlos Flores Segura

Bajo la dirección única de:
Dr. Víctor Esteban Reyes Cruz



Mineral de la Reforma, Hidalgo, Noviembre de 2014

Acta de revisión



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
DIRECCIÓN

M. en A. Julio César Leines Medécigo

Director de Administración Escolar

PRESENTE

Por este conducto le comunico que el jurado asignado a la pasante, del Doctorado en Ciencias de los Materiales, **C. Juan Carlos Flores Segura**, con número de cuenta 143178, quien presenta el trabajo de tesis titulado "Estudio Sistemático de la Purificación de Caolín Mediante Técnicas Electroquímicas", después de revisar el trabajo en reunión de sinodales, ha decidido autorizar la impresión del mismo una vez realizadas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación se anotan las firmas de conformidad de los integrantes del jurado.

PRESIDENTE: Dra. María Aurora Veloz Rodríguez

SECRETARIO: Dr. Felipe Legorreta García

VOCAL: Dr. Víctor Esteban Reyes Cruz

SUPLENTE: Dra. Marissa Vargas Ramírez

Sin otro particular, reitero a Usted la seguridad de mi atenta consideración.

ATENTAMENTE

"Amor, Orden y Progreso"

Mineral de la Reforma, Hgo. a 12 de agosto del 2014.

Dr. Orlando Ávila Páez
Director del ICBI



Ciudad Universitaria Carretera Pachuca-Tulancingo
Km. 4.5. s/n Col. Carboneras C.P. 42184
Mineral de la Reforma, Hidalgo, México.
Tel: (771)7172000 ext. 2230 , 2231



Agradecimientos

Agradezco infinitamente todos los dones recibidos durante la realización de esta tesis, todas las enseñanzas y los sinsabores, todos los triunfos y sobre todo los problemas (que no fueron pocos), porque gracias a esas experiencias he crecido y ahora puedo dar un paso hacia adelante.

*Agradezco primeramente a mi Familia, ya que han creído en mí y me han apoyado en la realización de mis sueños. En especial agradezco a mi Madre, **Laura Segura**, por su gran apoyo en los tiempos no fáciles. A mi papá Juan Flores, mis hermanos Gustavo y Daniel, a mis sobrinas Karla, Ilian y Daniela y mi cuñada Mónica.*

*Agradezco a la **Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo** por permitirme utilizar su infraestructura y recursos los cuales fueron la principal sustento para realizar esta investigación.*

*Agradezco a **Conacyt** por la beca de estudios de posgrado en el país y por la beca mixta otorgada para realizar la estancia de investigación en el extranjero. También agradezco a la **Dirección de intercambio Académico** y al **Patronato Universitario** por el gran apoyo recibido para realizar dicha estancia.*

*Agradezco al **Dr. Víctor Reyes** su guía y sus enseñanzas y aunque no fui uno de sus mejores alumnos, aprendí mucho de él no solo para el desarrollo profesional, sino para la vida.*

*Agradezco especialmente a las **Doctoras Ana María Herrera y Marisa Vargas** por su invaluable ayuda y sabios consejos, por ser un ejemplo de honestidad, rectitud y profesionalismo académico y por ser fieles a sus ideales.
Doctoras: cuando sea grande en verdad quiero ser como ustedes.*

*Agradezco a **todos los Doctores y todos los que laboran en el AACTyM**, porque en general, me ayudaron directa o indirectamente en la realización de este trabajo de investigación, ya sea apoyándome con un análisis, un espacio de trabajo, un equipo, una "tacita de ácido", una asesoría o un buen consejo, muchas gracias a todos sin excepción.*

*Agradezco al **Dr. Savadogo** todo su apoyo durante mi estancia en **L'École Polytechnique de Montréal** y también al Dr. Kentaro Oishi por su apoyo en los análisis.*

*A **Daniel Blackburn**, por su gran amistad y por prestarme a su familia cuando estuve lejos de la mía, Muchas Gracias querido amigo.*

*Agradezco a mis amigos **Luis A. Roldán, Josué González, Moisés Sánchez, Edith Hernández, Ronan Brogard, Evan Hoel, Elsa Velley, Yoaan Pérès, Isabelle Blackburn, Olwen Chorlay, Eduardo Melo, Paulina E.** y todos los demás, por su apoyo, compañía y por compartir un espacio de su vida, Gracias.*

*Agradezco a todos mis compañeros de doctorado por haber compartido un breve momento de su desarrollo profesional conmigo. En especial agradezco a **Antonio Azpeitia** gran amigo y compañero dedicado al desarrollo de la ciencia como pocos. A **Pedro Alberto** por introducirme en este mundo de la electroquímica. A Marlem, Gilgamesh, Antonio Cruz, Armando, Isa, Liliana, Uriel, Iván, Paola, Sixto, Martín y demás. Gracias compañeros.*

*Agradezco especial e infinitamente a mi querida Maestra **Gawa** y a todos los compañeros del CMK-YTK por su apoyo, pero sobre todo, por ayudarme a seguir en momentos donde no podía solo.*

En fin, muchas Gracias a todos...

¡GRACIAS!

Aclaración

El desarrollo del proyecto de la presente tesis doctoral se realizó con recursos y en instalaciones de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, así como recursos propios del estudiante y director de tesis.

Asimismo, para la asistencia a algunos congresos se contó con el apoyo de los proyectos PIFI y PROMEP a través de los miembros del comité tutorial.

Se agradece el apoyo de \$25,500.00 para la asistencia al 65th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry en Lausana Suiza al Proyecto Fondos Mixtos Hidalgo (FOMIX-HGO) del CONACYT, convocatoria: M0009-2012-1 y clave 192265, el desarrollo del presente trabajo de investigación nunca perteneció ni fue parte del proyecto antes mencionado.

También se agradece a la coordinación del Doctorado en Ciencias de los Materiales por las facilidades y la ayuda económica para asistir al mencionado evento en Lausana.

**«Estudio Sistemático de la
Purificación de Caolín Mediante
Técnicas Electroquímicas»**

Índice

Relación de cuadros, gráficas e ilustraciones	2
Resumen	6
Abstract	6
INTRODUCCIÓN	8
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES	16
Arcillas	16
El Caolín	16
Principales Usos Del Caolín Y Producción A Nivel Mundial	19
Procedimiento Estándar De Beneficio Del Caolín	21
Revisión Bibliográfica	23
Artículos	24
Patentes	26
Planteamiento del problema y justificación	27
Objetivos	28
Objetivo General	28
Objetivos Específicos	29
Hipótesis	29
CAPÍTULO 2. EXPERIMENTAL	31
Estrategia experimental	31
Materiales, Equipos y Métodos	33
Materiales	33
Métodos	34
Equipos y métodos de análisis	35
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS.	44
Estudios de Caracterización del Mineral	44
Estudio de Preparación Mecánica	54
Estudio de Dispersión	55
Estudio de Especiación y Microelectrólisis	65
Estudios de Macroelectrólisis	74
Variación de Parámetros durante la macroelectrólisis con electrodo en forma de Disco Rotatorio (Velocidad de Rotación, tiempo de electrodeposición, exposición ultrasónica)	82
Escalamiento	89

Evaluación de Figuras de Mérito	99
Tecnología de Procesamiento de Caolín por técnicas electroquímicas.	102
Balance de Masa durante la aplicación de la tecnología de procesamiento electroquímico.	102
Caracterización Final	105
CONCLUSIONES	112
PERSPECTIVAS, RECOMENDACIONES Y SUGERENCIAS	114
ANEXOS.	119
Anexo 1	119
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	122

Relación de cuadros, gráficas e ilustraciones

Índice de Figuras

Figura 1. Gráfico del comportamiento en la producción minera mexicana entre 2002 y 2012. Fuente INEGI y Servicio Geológico Mexicano. (2013).....	10
Figura 2. Gráfico del comportamiento en la producción minera mexicana por grupo de mineral en 2012. Fuente INEGI y Servicio Geológico Mexicano. (2013).....	11
Figura 3. Diagrama esquemático de una hoja tetraédrica. Murray (2008).	17
Figura 4. Diagrama esquemático de una hoja octaédrica. Murray (2008).	18
Figura 5. Estructura cristalina de la caolinita (Brindley and Nakahira, 1958).	18
Figura 6. Diagrama del procesamiento de purificación que se lleva a cabo en algunos países.....	23
Figura 7. Diagrama esquemático de la metodología utilizada para llevar a cabo el estudio sistemático de la purificación del caolín mediante técnicas electroquímicas.	32
Figura 8. Espectrofotómetro FTIR marca Perkin-Elmer, modelo Spectrum GX®.....	36
Figura 9. Equipo de potencial Z marca Malvern, modelo 3000 HSA.	36
Figura 10. Microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo 6300.	37
Figura 11. Recubrimiento de las muestras con oro mediante sputtering.	38
Figura 12. Equipo de XRD marca Inel Modelo Equinox 2000.....	39
Figura 13. Espectrofotómetro marca Gretag Macbeth, modelo ColorEye® XTS.	39
Figura 14. Analizador de tamaño de partícula por difracción de rayo láser marca Beckman Coulter, modelo LS13320	40
Figura 15. Espectrómetro marca Perkin Elmer, modelo Optima 8300 ICP-OES.....	41
Figura 16. Baño ultrasónico utilizado durante el tratamiento.	41
Figura 17. Celda electroquímica típica utilizada durante el desarrollo de la investigación.	42
Figura 18. Pantalla del Software Power Suite 3.2 en la que se observa una voltamperometría cíclica.	43
Figura 19. Resultados de difracción de rayos X de las muestras BGK y PK (K=Caolinita; Q=Cuarzo; TF=Óxidos de titanio-férreos; y F=Óxido de hierro).....	45
Figura 20. Potencial ζ de las muestras de caolín en función del pH.	46
Figura 21. Microfotografías de las muestras BGK y PK obtenidas mediante MEB.....	48
Figura 22. Gráficos de la distribución de tamaño de partícula para la de caolín BGK.....	49
Figura 23. FTIR de las muestras de BGK y PK.....	50
Figura 24. Gráfico del análisis termo-gravimétrico realizado sobre la muestra BGK.....	51
Figura 25. Difractogramas de caolín BGK a distintas temperaturas de tratamiento (K=Caolinita; Q=Cuarzo; m=Mullita).	52
Figura 26. Voltamperogramas obtenidos en la solución de caolín con poliacrilato de sodio como dispersante a una velocidad de barrido de 25 mv /s cuando se inicia el barrido en dirección catódica.....	58
Figura 27. Voltamperogramas obtenidos en la solución de caolín con hexametáfosfato de sodio como dispersante a una velocidad de barrido de 25 mv /s cuando se inicia el barrido en dirección catódica.	59

Figura 28. Voltamperogramas obtenidos en las soluciones preparadas con hidróxido de sodio como dispersante a una velocidad de barrido de 25 mv /s.....	61
Figura 29. Voltamperogramas obtenidos en la solución de caolín con hidróxido de calcio como dispersante a una velocidad de barrido de 25 mv /s.	62
Figura 30. Diagrama tipo Pourbaix de hierro en medio acuoso a 25 °C y Fe 2.35 mM (E vs. SHE).....	65
Figura 31. Voltamperometrías obtenidas a partir de las soluciones de caolín preparadas con Ca (OH) ₂ y NaOH, a una velocidad de barrido de 25 mV s ⁻¹	67
Figura 32. Voltamperometrías obtenidas a partir de las soluciones de caolín preparadas con Poliacrilato de sodio y hexametáfosfato de sodio, a una velocidad de barrido de 25 mV s ⁻¹	68
Figura 33. Voltamperometrías obtenidas a partir de la solución de caolín preparada con poliacrilato de sodio y con ajuste de pH, a una velocidad de barrido de 25 mV s ⁻¹	70
Figura 34. Voltamperogramas obtenidos sobre la solución de caolín (BGK), el medio dispersor (MED) y el medio dispersor contaminado con Fe ₂ O ₃ (FE), a una velocidad de barrido de 25 mv/s E vs. SCE.	72
Figura 35. Transitorio cronopotenciométrico de la solución BGK, el cual se llevó a cabo durante 1800 segundos utilizando un arreglo de 3 electrodos con una corriente de -0.09 A.	73
Figura 36. Celda electroquímica con arreglo típico de 3 electrodos sobre la cual se realizó el tratamiento de macroelectrólisis por 24 horas.	75
Figura 37. Solución de caolín después del tratamiento de macroelectrólisis.	75
Figura 38. Ilustración de la distribución de la carga en la molécula de la caolinita.	76
Figura 39. Fotografía del contraelectrodo después del tratamiento electroquímico.....	77
Figura 40. Fotografías de la evolución del blanqueamiento de caolín beige con un volumen de 250 ml.....	78
Figura 41. Fotografía del electrodo en forma de alambre después de realizar el experimento en un volumen de 2500 ml por 24 horas.	79
Figura 42. Fotografías de la evolución del proceso de blanqueo.....	80
Figura 43. Voltamperometrías cíclicas de los diferentes tipos de electrodos: Placa, Disco y alambre.	81
Figura 44. Espectros EDS de la superficie de los electrodos a distintas velocidades de rotación.	84
Figura 45. Gráfico de la cantidad de hierro depositada con respecto a la velocidad de rotación del electrodo.	84
Figura 46. Gráfico de la cantidad de hierro depositada a 2500rpm, variando el tiempo de electrodeposición.	85
Figura 47. Micrografía y mapeo de aluminio (AlKa), silicio (SiKa) y hierro (FeKa) del depósito de hierro sobre la superficie del electrodo.	86
Figura 48. Micrografía de la superficie del electrodo después de una hora de electrólisis a 2500 rpm con 30 minutos de ultrasonido como tratamiento previo.	88
Figura 49. Micrografía de la superficie del electrodo después de una hora de electrólisis a 2500 rpm con 60 minutos de ultrasonido como tratamiento previo.	89
Figura 50. Celda electroquímica de 50ml.....	91
Figura 51. Celda electroquímica de 250ml.....	91

Figura 52. Celda electroquímica de 1000ml.	92
Figura 53. Celda electroquímica de 2500ml.	92
Figura 54. Electrodo de 7.5 mm de diámetro en el cual se observa un depósito después del tratamiento electroquímico en la arcilla de caolín.....	94
Figura 55. Electrodo de 23 mm de diámetro en el cual se observa un depósito después del tratamiento electroquímico en la arcilla de caolín.	94
Figura 56. Electrodo de 7.5 mm de diámetro en el cual se observa un depósito después del tratamiento electroquímico en la arcilla de caolín.....	95
Figura 57. Micrografías del electrodo de 7.5 mm de diámetro en el cual se observa un depósito después del tratamiento electroquímico en la arcilla de caolín.	96
Figura 58. EDS del Electrodo de 7.5 mm de diámetro después del tratamiento electroquímico en la arcilla de caolín.	96
Figura 59. Micrografías obtenidas del electrodo de 23 mm de después del tratamiento electroquímico en la arcilla de caolín.	97
Figura 60. Figura esquemática de la metodología propuesta para blanquear el Caolín mediante técnicas electroquímicas.	102
Figura 61. Diagrama de flujo del balance de materia durante la aplicación de la tecnología de blanqueo propuesta.....	104
Figura 62. Difractogramas del Caolín tratado electroquímicamente y denominado "producto" y de las demás etapas de tratamiento.....	107
Figura 63. Gráfico de los tamaños de partículas de la solución de caolín durante el tratamiento electroquímico.....	109
Figura 64. Difractograma comparativo de las muestras de caolín antes y después del tratamiento electroquímico.....	111
Figura 65. Micrografías de la arcilla gris de primera calidad.....	116
Figura 66. Cristales de cuarzo hallados en el yacimiento de Arcilla Gris.	116
Figura 67. Forma de onda típica del potencial aplicado en una voltamperometría.	119
Figura 68. Forma de onda del potencial aplicado en una voltamperometría cíclica.	120
Figura 69. Forma de onda del potencial aplicado una cronopotenciometría.....	120
Figura 70. Diagrama típico de una cronoamperometría.	121

Índice de Tablas

Tabla 1. Producción de Caolín a nivel mundial. FUENTE: Mineral Commodity Summaries, U.S. Geological Survey, E.U.A. y Dirección General de Minas, Secretaría de Economía, (para el caso de México).	21
Tabla 2. Sustancias de grado analítico utilizadas.	33
Tabla 3. Otras sustancias utilizadas.....	33
Tabla 4. Composición química de las muestras de caolín de mina (BGK) y del caolín de grado alimentario (PK).....	45
Tabla 5. Índices de blancura medidos en las muestras de caolín.....	53
Tabla 6. Conductividad y pH de las soluciones preparadas con arcilla de caolín a 22°C..	56
Tabla 7. Velocidad de rotación de los electrodos según su diámetro.	93
Tabla 8. Análisis químico del caolín tratado electroquímicamente y de las etapas del procesamiento.....	105

Tabla 9. Análisis químico de caolín antes y después del tratamiento realizado con FRX.
..... 110

Resumen

En el presente trabajo de investigación se llevó a cabo el estudio sistemático de la purificación de caolín mediante el uso de técnicas electroquímicas. Dicho estudio llevó a la invención de una metodología de procesamiento de arcillas del tipo del caolín que no existía. Los estudios de caracterización del mineral se llevaron a cabo por diversas técnicas como difracción de rayos X, Análisis de tamaño de partícula, estudios de comportamiento térmico, infrarrojo, etc. Por otra parte, los estudios electroquímicos se realizaron con el uso de las técnicas de Voltamperometría Cíclica, cronoamperometría y cronopotenciometría. Los estudios para el escalamiento se realizaron en reactores tipo batch con las condiciones energéticas planteadas y utilizando principalmente electrodos de trabajo en forma de disco rotatorio.

Los resultados obtenidos de la caracterización, corroboraron la presencia de caolinita como fase mayoritaria de la arcilla estudiada, además de contener diversos óxidos metálicos como impureza y cuarzo en varias fases. También estos estudios, corroboraron que la arcilla presenta las características comunes de las arcillas de caolín utilizadas industrialmente. Así mismo se comprobó que la etapa de dispersión es indispensable para realizar el tratamiento, y que tiene una relación directa con el tamaño de partícula deseado. Por otro lado, se reveló que la reducción de las especies oxidadas, se lleva a cabo de manera efectiva en un rango de potencial de entre -0.5V a -2.5V. Para obtener estos resultados es necesaria la aplicación de potencial y no de corriente, con un electrodo de trabajo en forma de disco rotatorio. La ingeniería del Reactor es un factor importante para realizar el escalamiento. La reducción de óxidos de hierro fue de más de 58% con una pérdida mínima menor al 2% durante el tratamiento electroquímico.

Abstract

In the present research a systematic study of purification of kaolin clays was carried out using electrochemical techniques. These studies led to invention of a processing method to purify kaolin and other clays that did not exist. The methodological

invention was achieved through various studies conducted. The mineral characterization studies were performed by various techniques such as X-ray diffraction, particle size analysis, studies of thermal behavior, infrared, etc. Moreover, the electrochemical studies were conducted using techniques such as cyclic voltammetry, chronoamperometry, and chronopotentiometry. Studies were performed for scaling in a batch type reactor with raised energy conditions and using mainly working electrodes as rotating disk electrode.

The characterization results obtained confirmed the presence of kaolinite as a majority phase, besides containing various metal oxides as impurities and quartz in different phases. These studies also corroborated the clay presents the common characteristics of industrial kaolin clays. It also was confirmed that the dispersing step is essential for the treatment and which has a direct relation to the particle size. Furthermore it was revealed that the reduction of oxidized species is carried out effectively in a range of potentials from -0.5V to -2.5V. To obtain these results requires imposition of potential and not current with a working electrode as a rotating disk. Reactor engineering is an important factor for scaling. The reduction of iron oxides was more than 58% with minimal loss, less than 2% during the electrochemical treatment.

INTRODUCCIÓN

En el ritmo de vida que experimentamos en la actualidad, parece imprescindible la utilización de una infinidad de productos y artículos que van desde los más simples, como productos de limpieza, hasta sofisticados aparatos “inteligentes”.

En los últimos siglos de nuestra historia, el crecimiento poblacional ha estado aunado a la mejora de las tecnologías de fabricación y obtención de recursos a partir de la naturaleza. Todavía el siglo pasado, las empresas extractoras de todo tipo de recursos, se enfocaron principalmente en la extracción de materias primas puras (como metales, maderas, arcillas, pigmentos, alimentos, joyas, etc.). Sin embargo, la sobreexplotación de recursos y escasez de los mismos, ha orillado a la humanidad a cambiar las formas de obtener los recursos.

En la actualidad, los métodos de obtención de recursos han sido modificados sobremanera, tanto es así que hoy en día buscamos materiales, para ser reutilizados, en los basureros y desechos de las tecnologías del siglo pasado. En nuestros días es común escuchar palabras como “reciclaje”, “purificación”, “química verde”, “procesos sustentables”, “reutilización de recursos”, “recuperación”, etc., los cuales denotan que la humanidad ha cambiado su visión sobre la obtención y aprovechamiento de recursos.

Para el logro de estos objetivos las ciencias han jugado un papel sumamente importante. A raíz de la industrialización de procesos artesanales, se ha observado que las tecnologías van de la mano de las ciencias. En este sentido, los países desarrollados invierten grandes cantidades de recursos a la investigación de nuevas tecnologías, en pro de mejorar la calidad de vida, el nivel de consumo y los recursos monetarios.

Esto último ha sido un éxito para países como Estados Unidos, El Reino Unido, La unión Europea, China y algunos otros. En estos países, se tiene la visión de producir menos y ganar más, o dicho en otras palabras, aumentar lo más posible el “valor agregado” de sus productos. En este caso, el *valor agregado* se entiende como el valor económico adicional que adquieren los bienes y servicios al ser transformados

durante el proceso productivo. En otras palabras, el valor económico que un determinado proceso productivo añade al que suponen las materias primas utilizadas en su producción. También puede entenderse como el grado de tecnología aplicado para aumentar las propiedades, rendimiento, consumo, beneficio y características que requieren los consumidores. Así pues, según lo que observamos en nuestros días, un kilo de tecnología vale un considerable número de veces más que un kilo de materia prima.

No obstante, para el caso de México, la visión de la tecnología va más ligada al consumo que a la creación, a pesar de los esfuerzos de diversas entidades y sobre todo de los científicos mexicanos, todavía no se cuenta con diversas tecnologías para aumentar el valor agregado de las materias primas, tecnologías que son aplicadas desde hace algunos años en países desarrollados.

El adelanto de nuevas tecnologías, sigue siendo un tema de interés para la comunidad científica mexicana y de hecho el presente trabajo se ha desarrollado en ese sentido. México, tiene una importante producción de diversas materias primas, entre las cuales destacan las industrias petrolera y minera. Estas industrias, debido a la falta de desarrollo tecnológico, han optado por la participación privada de empresas de origen europeo, canadiense o estadounidense.

A pesar de todo, la industria minera mexicana ha tenido un crecimiento considerable. Esto se observa en las estadísticas mineras, que en 2013, arrojaron una producción minera total por 291 100 millones de pesos (MINERÍA, 2013) y que ha presentado crecimiento año tras año como se puede observar en la Figura 1.

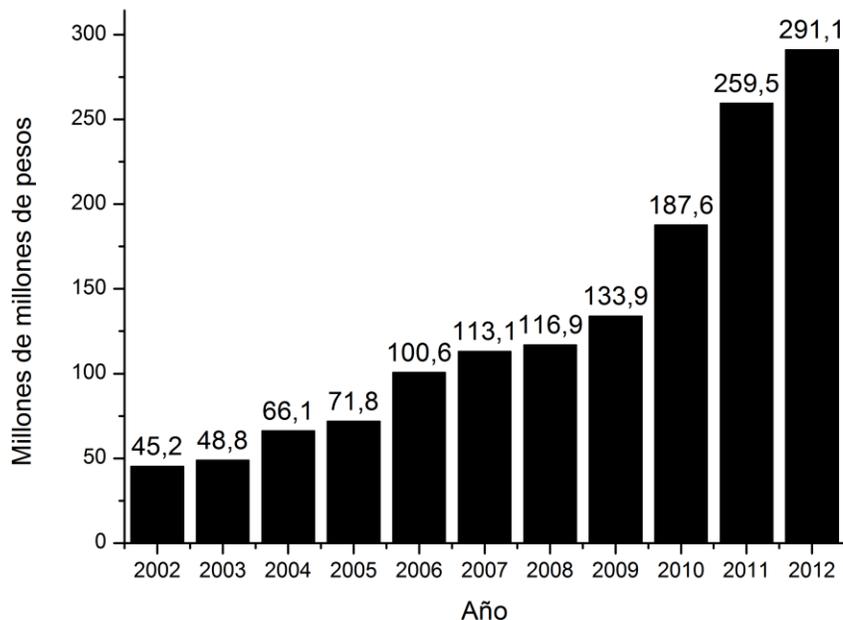


Figura 1. Gráfico del comportamiento en la producción minera mexicana entre 2002 y 2012. Fuente INEGI y Servicio Geológico Mexicano. (2013)

Estas cifras aunque son positivas y denotan crecimiento, no son del todo benéficas; el saldo en la balanza comercial minera por grupo de mineral de 2012 (Figura 2), indica que la mayor producción minera se obtiene de los metales preciosos. Por otro lado, con respecto a los metales industriales, también se presenta la cifra con un superávit considerable, aunque mínimo en comparación con el anterior, y ni qué decir de los minerales no metálicos, ya que en este rubro se observa un déficit de alrededor de -1500 millones de pesos.

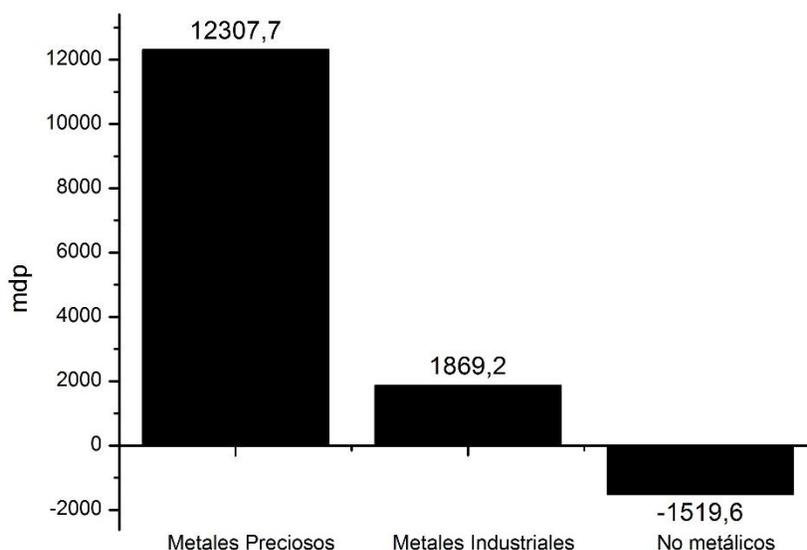


Figura 2. Gráfico del comportamiento en la producción minera mexicana por grupo de mineral en 2012. Fuente INEGI y Servicio Geológico Mexicano. (2013)

En palabras simples, la realidad de México es que produce una gran cantidad de materia prima bruta, sin agregar valor con la tecnología.

Esto se observa claramente en la producción de minerales no metálicos. Al presentar un déficit, indica que se está comprando mucho más de lo que se produce. Esto no significa que en México no existan los diversos materiales no metálicos necesarios para la producción de *comodities* esenciales para la vida de actualidad. De hecho México cuenta con un extenso surtido de este tipo de materiales. Según el anuario estadístico minero 2013 (MINERÍA, 2013), la producción de minerales no metálicos de ese año fue mayoritariamente de: Azufre, Barita, Caolín, Celestita, diatomita, dolomita, feldespato, fluorita, fosforita, grafito, sal, sílice, sulfato de magnesio, sulfato de sodio, wollastonita, yeso y algunos otros.

Entonces, si México cuenta con minas de este tipo de materiales, ¿Por qué la balanza comercial es deficitaria en este rubro?

La respuesta es simple, debido a la falta de desarrollo tecnológico, y al alta demanda de productos, se hace necesario consumir una gran cantidad de materias primas. No obstante, la gran mayoría de minerales no metálicos que existen en México no

se encuentran en estado puro, y al no contar con tecnologías de beneficio y purificación, la única opción viable es comprar a países desarrollados las materias primas, lo cual causa el déficit en la balanza comercial año tras año.

Para subsanar el déficit en la balanza comercial se necesita producir las materias primas necesarias dentro del país. Esto sólo puede lograrse con la inversión en investigación y aplicación de tecnologías que transformen los materiales no utilizables en utilizables.

Al observar lo antes mencionado y buscando oportunidades de investigación, en 2009 se comenzó a trabajar en el proyecto de tesis de licenciatura “caracterización y beneficio del caolín que se produce en el municipio de agua blanca: una nueva alternativa para su purificación” (Flores-Segura, 2010) como parte del proyecto a FOMIX Hidalgo “caracterización y nuevas propuestas de procesamiento de caolín que se produce en el municipio de agua blanca en el estado de hidalgo: viabilidad del incremento de su valor agregado” clave 97367, en la cual el objetivo fue buscar una nueva tecnología para el tratamiento de caolín, que fuera de bajo costo y aplicable para industrias subdesarrolladas como lo son las industrias mineras de no metálicas hidalguenses.

Cabe destacar que el caolín es un mineral abundante en el país y particularmente en el estado de Hidalgo. Dentro de las diferentes materias primas no metálicas, el caolín destaca por poseer más de mil aplicaciones y se utiliza frecuentemente en la fabricación de productos de uso cotidiano (Murray, 2000).

Hablando de la minería de Hidalgo, en la región del municipio de Agua Blanca de Iturbide, al oriente del Estado, se encuentran un yacimiento de caolín que se extiende hasta el municipio de Huayacocotla (CGM, 2011), en el Estado de Veracruz. Dicho yacimiento es el más grande de la región y contiene una gran cantidad de arcillas caoliníticas.

La explotación de este tipo de arcillas consiste en su extracción, pero no en su beneficio. Esto es, las arcillas después de ser extraídas rara vez son tratadas para

aumentar su valor agregado, después de ser extraídas únicamente se clasifican por color para su comercialización.

Actualmente su aplicación principal se encuentra en fabricación de cerámicos y cemento, debido a que la arcilla natural se presenta de forma muy heterogénea, es decir, con gran cantidad de arena de sílice (CGM, 2011), además de otras impurezas como distintos óxidos metálicos.

En general se dice que el caolín de esta región es muy arenoso, aunque la caolinita se presenta en una cantidad importante, aún está en proceso de caolinización (Cravero et al., 1997; Santos Jr and Rossetti, 2008; W. D. Keller et al., 1980).

Debido a la presencia de impurezas, la caracterización, el beneficio y purificación de caolín ha sido ampliamente investigado a nivel mundial. Existen numerosos trabajos que estudian distintas técnicas de purificación, en donde uno de los principales objetivos es la reducción de óxidos de hierro (1964; Abercrombie and Price, 1974; ASMATULU, 2002; Au and Leong, 2013; Bertolino et al., 2010; Cameselle et al., 1997; Cvetković et al., 2008; de Mesquita et al., 1996; Dondi et al., 2008; Flores Segura et al., 2012; Franco et al., 2004; Ghorbel and Samet, 2013; González and del C. Ruiz, 2006; Guo et al., 2010; Li et al., 1999; Luz et al., 2000; Murray, 2000; Murray, 2006a; Sultanovich and Karmazin, 1993; Tang et al., 2010; Xia et al., 2012; Zegeye et al., 2013; Zhou et al., 2014).

Las técnicas que se utilizan más ampliamente son: separación magnética de alta intensidad, lixiviación, flotación, floculación (Harif and Adin, 2011; Li et al., 1999; Luz et al., 2000; Sultanovich and Karmazin, 1993). Minoritariamente se han estudiado el uso de técnicas no convencionales, tales como la electroremediación, bioremediación y biolixiviación (Cameselle et al., 1997; de Mesquita et al., 1996; Guo et al., 2010; Musiał et al., 2011; Sanjay et al., 2003), las cuales presentan resultados interesantes pero no concluyentes, ya que estas técnicas tienen una baja eficiencia en sus procesos, y en ocasiones es necesario realizar post-tratamientos a la arcilla para poder ser utilizable, por lo cual es necesario profundizar en estos estudios antes de poder ser propuestos como técnicas de purificación aplicables a nivel industrial.

En este sentido, en 2010 el trabajo de tesis de licenciatura de Flores Segura (Flores-Segura, 2010), propuso el uso de una técnica no convencional para la purificación de caolín, que particularmente fue la electrólisis, la cual debido a su selectividad es utilizada ampliamente en la reducción y depósito de especies metálicas oxidadas.

Sin embargo en dicha investigación, aun con la propuesta de aplicación de este proceso, no se contó con datos suficientes para que la técnica fuera aplicada sistemáticamente. Es por ello que, continuando con esa línea de investigación, el presente trabajo que se titula “Estudio Sistemático de la Purificación de Caolín Mediante Técnicas Electroquímicas” y que como se verá más adelante incorpora diversos estudios para poder proponer esta técnica para su uso a nivel industrial.

El presente trabajo de tesis se divide en tres capítulos, sus conclusiones y un apartado de perspectivas, recomendaciones y sugerencias.

En el primer capítulo se incluyen los antecedentes necesarios para comprender la dirección del desarrollo de la investigación, datos como qué es el caolín, como se estructura, sus propiedades y utilización actual, así como la revisión bibliográfica y de patentes sobre este interesante tema. Además también incluye los objetivos y alcances de la investigación y la hipótesis a comprobar. El segundo capítulo es el capítulo experimental, en donde se incluye la estrategia utilizada para hacer frente a los objetivos y comprobar la hipótesis planteada, además como los materiales, equipos y métodos empleados para desarrollar la estrategia experimental. En el tercer capítulo se presentan los resultados y análisis, incluye los datos de las técnicas utilizadas de caracterización, preparación y tratamiento del mineral, así como un análisis de lo que sucede con la arcilla durante el tratamiento. Las conclusiones presentan lo más relevante hallado durante el desarrollo de la estrategia, y finalmente, las perspectivas, recomendaciones y sugerencias incluyen todo aquello que se realizó durante el trabajo de tesis y que aun que son resultados relevantes, no estaban encaminados en el desarrollo de los objetivos planteados, pero que abren la puerta al desarrollo de investigaciones por personal realmente experto en el área.

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

Arcillas

Desde tiempos inmemorables los seres humanos han utilizado toda clase de arcillas para la fabricación de diversos artículos que van desde figuras representativas de barro, hasta herramientas y utensilios sofisticados. Esto se debe a que las arcillas representan una materia prima natural a las cuales se le pueden dar más de mil usos y aplicaciones (Murray, 2006a). Murray en su libro Applied Clay Mineralogy define un material arcilloso como cualquier material con tamaño de grano fino, natural, terroso. También menciona que las arcillas están esencialmente compuestas por un grupo de partículas cristalinas extremadamente pequeñas de uno o más miembros de un grupo de minerales en particular.(Murray, 2006a)

Con el paso del tiempo se observó que no todas las arcillas poseen las mismas características y gracias al avance de la ciencia, hoy en día se tienen estudios muy profundos acerca de los diferentes tipos de arcillas que hay. En general las arcillas se clasifican en: Caolinitas, arcillas de bola, arcillas refractarias y arcillas diversas (Murray, 2006a).

El Caolín

Dentro de la clasificación de arcillas, la del tipo caolinita tiene especial importancia, ya que su coloración blanca le da un interés particular. Esta propiedad provee de una singular belleza a los artículos cerámicos, además de que se puede colorear fácilmente ofreciendo una amplia gama de aplicaciones (Harvey and Murray, 1997).

Pero, ¿Qué significa Caolinita y Caolín?; el origen de esta palabra se remonta a la antigua china, caolinita y caolín es una corrupción de la palabra china *Kauling* que significa “alta colina” (Grim, 1968) haciendo referencia a un lugar geográfico en donde se podía encontrar esta arcilla. Sin embargo, estudios recientes han encontrado que la arcilla que se encuentra en la región de Kauling es en realidad una mezcla de caolín plano y caolín vermicular (o alargado)(W. D. Keller et al., 1980).

El término caolín, se refiere a la región donde fue extraído el mineral en la antigua China. Pero actualmente este término tiene otra connotación. Según el Diccionario de la Real Academia de la Lengua Española la definición de caolín es la siguiente:

Caolín. 1. m. Arcilla blanca muy pura que se emplea en la fabricación de porcelanas, aprestos y medicamentos. (Española, 2009)

Nótese que la definición hace alusión a la coloración blanca de la arcilla de caolín. Cabe aclarar que existen diversos términos que hacen referencia al caolín, por lo que se establece que en el presente trabajo los términos caolín, mineral de caolín y arcilla de caolín, se refiere a arcillas en las cuales su fase mayoritaria es la caolinita. El término caolinita se refiere a la estructura cristalina que provee a las arcillas de caolín sus propiedades físicas y químicas. La estructura cristalina de la caolinita, está formada por una hoja de una sola capa tetraédrica (Figura 3) y una hoja octaédrica única (Figura 4).

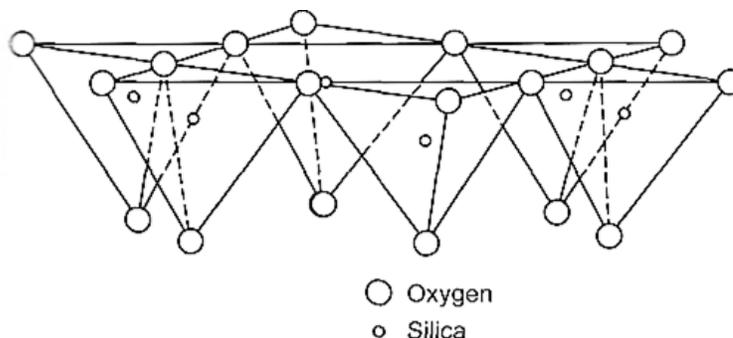


Figura 3. Diagrama esquemático de una hoja tetraédrica. Murray (2008).

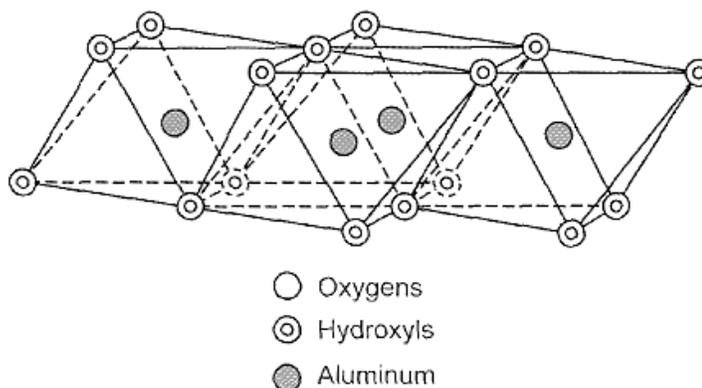


Figura 4. Diagrama esquemático de una hoja octaédrica. Murray (2008).

Estas dos hojas se combinan para formar una unidad con un espesor de 7.13 Å, en forma de platos planos (Figura 5), en la que las puntas de los tetraedros de sílice están unidos con la hoja octaédrica. La fórmula estructural de caolinita es $2\text{H}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ y la composición química teórica es SiO_2 , 46.54%; Al_2O_3 , 39.50%; y H_2O , 1.96%. (Murray, 2006a)

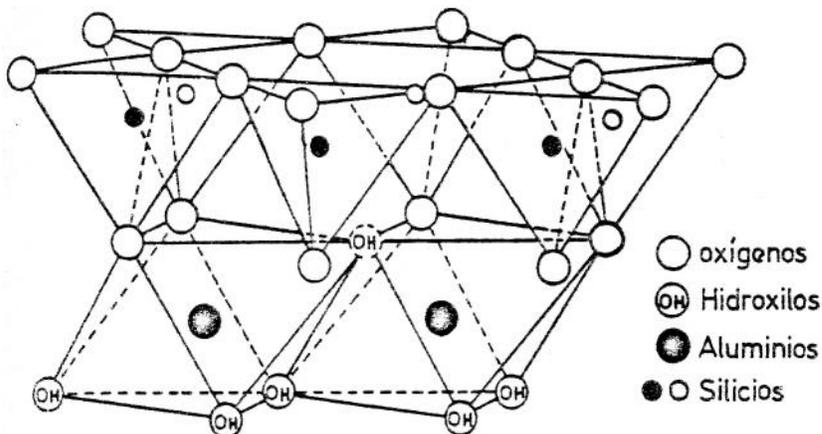


Figura 5. Estructura cristalina de la caolinita (Brindley and Nakahira, 1958).

Así mismo Murray menciona que las propiedades físicas más importantes de la arcilla de caolín son las siguientes:

- ✓ Estructura cristalina de capas 1:1, una capa octaédrica por una capa tetraédrica.

- ✓ Coloración blanca o cercana a la blancura.
- ✓ Limitada sustitución en la estructura cristalina, en referencia a los átomos de aluminio que pueden ser sustituidos por otros átomos metálicos como el hierro.
- ✓ Carga eléctrica superficial mínima.
- ✓ Baja capacidad de intercambio catiónico.
- ✓ Partículas en forma plana pseudo-hexagonal con la capacidad de apilarse unas sobre otras.
- ✓ Baja capacidad de absorción.
- ✓ Buena reología si se dispersa en agua
- ✓ Es un material plástico, fácilmente moldeable y con alta manejabilidad por su resistencia en verde.
- ✓ Es un material refractario.

Estas propiedades son las que hacen de este mineral una materia prima muy versátil (Murray, 2006a). Como se ha mencionado, tiene diversas aplicaciones de las cuales las más importantes se mencionan a continuación.

Principales Usos Del Caolín Y Producción A Nivel Mundial

El caolín ha sido empleado desde hace mucho como materia prima, de hecho durante un largo periodo de tiempo la antigua porcelana china, cuya belleza debida a su blancura adquirió fama internacional en los mercados antiguos. La porcelana fue elaborada con caolín de alta pureza, siendo éste el secreto de su blancura. Aunque diversas culturas intentaban elaborar porcelana de la misma calidad, no utilizaban esta materia prima por lo que no pudieron igualarla.

En la antigüedad prácticamente el único uso que se le daba a la arcilla de caolín era en la fabricación de utensilios cerámicos. Hoy en día debido al avanzado estudio en sus propiedades tiene una gran diversidad de aplicaciones industriales. Como menciona Harvey y Murray (Harvey and Murray, 1997; Murray, 1963) el mayor uso que se le da a la arcilla de caolín es como relleno y recubrimiento en la fabricación de papel, pinturas, plásticos, caucho y productos similares. Además de que continúa siendo una materia prima importante para la fabricación de cerámicos y refractarios.

Algunas otras aplicaciones importantes, pero menores, son en la industria de los cosméticos, farmacéuticos, y como base para producir arcillas orgánicas y diversos sistemas orgánicos para estudio.

Aunque éstas son las aplicaciones principales, se utiliza también como materia prima para la fabricación de un gran número de productos (Murray, 1963), como los que se enlistan a continuación:

<i>Tintas</i>	<i>Adhesivos</i>	<i>Insecticidas</i>
<i>Medicinas</i>	<i>Aditivos alimenticios</i>	<i>Preparación de catálisis</i>
<i>Adsorbentes</i>	<i>Cementos</i>	<i>Fertilizantes</i>
<i>Filtros</i>	<i>Productos químicos</i>	<i>Crayolas</i>
<i>Lápices</i>	<i>Detergentes</i>	<i>Accesorios de porcelana</i>
<i>Pastas de dientes</i>	<i>Fundentes</i>	<i>Textiles</i>

Debido a esta gran versatilidad de aplicación, a nivel mundial el caolín es muy cotizado, y existen grandes industrias que se dedican exclusivamente a su explotación, beneficio y comercialización.

Como se muestra en la Tabla 1, en 2012 diversos países produjeron en gran cantidad arcilla de caolín, destacando Estados Unidos como primer lugar, en este país se encuentra un gran yacimiento en la región de Georgia, en el cual se ha encontrado el caolín más puro que se conoce y en grandes cantidades (Murray, 2006c). En segundo lugar se encuentra Uzbekistán. En tercer lugar aparece Alemania, cuyos yacimientos se han agotado desde hace años, pero que sigue produciendo caolín de calidad comprando el mineral a países que, como el caso de México, sólo lo extraen y lo comercializan, sin realizarle ningún tratamiento.

Tabla 1. Producción de Caolín a nivel mundial. FUENTE: Mineral Commodity Summaries, U.S. Geological Survey, E.U.A. y Dirección General de Minas, Secretaría de Economía, (para el caso de México).

Países Productores	Miles de toneladas Métricas
Otros Países	8300
Estados Unidos	5900
Uzbekistán	5500
Alemania	4500
Republica Checa	3600
Brasil	2250
Ucrania	1300
Turquía	1000
Reino Unido	900
Italia	640
México	515
España	50

Como se ha mencionado con anterioridad, el tratamiento del caolín ha sido todo un reto para los especialistas. Sin embargo, en la actualidad es tratado para purificarlo y comercializarlo; a fin de denotar lo complejo que puede ser su tratamiento, a continuación se describe el procedimiento estándar de beneficio de caolín a nivel mundial.

Procedimiento Estándar De Beneficio Del Caolín

El caolín de alta calidad, de grado farmacéutico y alimentario, es un caolín con una baja cantidad de impurezas y es el que tiene el costo más elevado del mercado por kilogramo. Sin embargo, el caolín de este grado de pureza no se encuentra en la naturaleza y, como se mencionó con anterioridad, el proceso para purificarlo no es sencillo.

A fin de denotar la complejidad de la tecnología para purificar el caolín, se presenta el esquema estándar de beneficio que se aplica en empresas de renombre mundial,

como lo son el caso de las establecidas en Georgia, Estados Unidos, (Harvey and Murray, 1997; Murray, 1963; Murray, 2006a).

Como puede observarse en la Figura 6 el proceso de beneficio para caolín purificado es muy complejo, algunas etapas requieren un procesamiento especial del mineral para poder ser aplicado, por lo que es necesario agregar diversos reactivos y agentes a fin de preparar el mineral para cada etapa, esto genera que el proceso sea costoso y complejo de aplicar en países con escasos recursos tecnológicos.

Debido a esto, el establecimiento de empresas que beneficien el caolín mexicano ha sido un gran reto ya que las técnicas que incluye no son aisladas, sino que tienen que aplicarse en conjunto para que sean efectivas. Esto aumenta el costo del caolín considerablemente causando una diferencia abismal entre el caolín puro y el caolín que se produce en México.

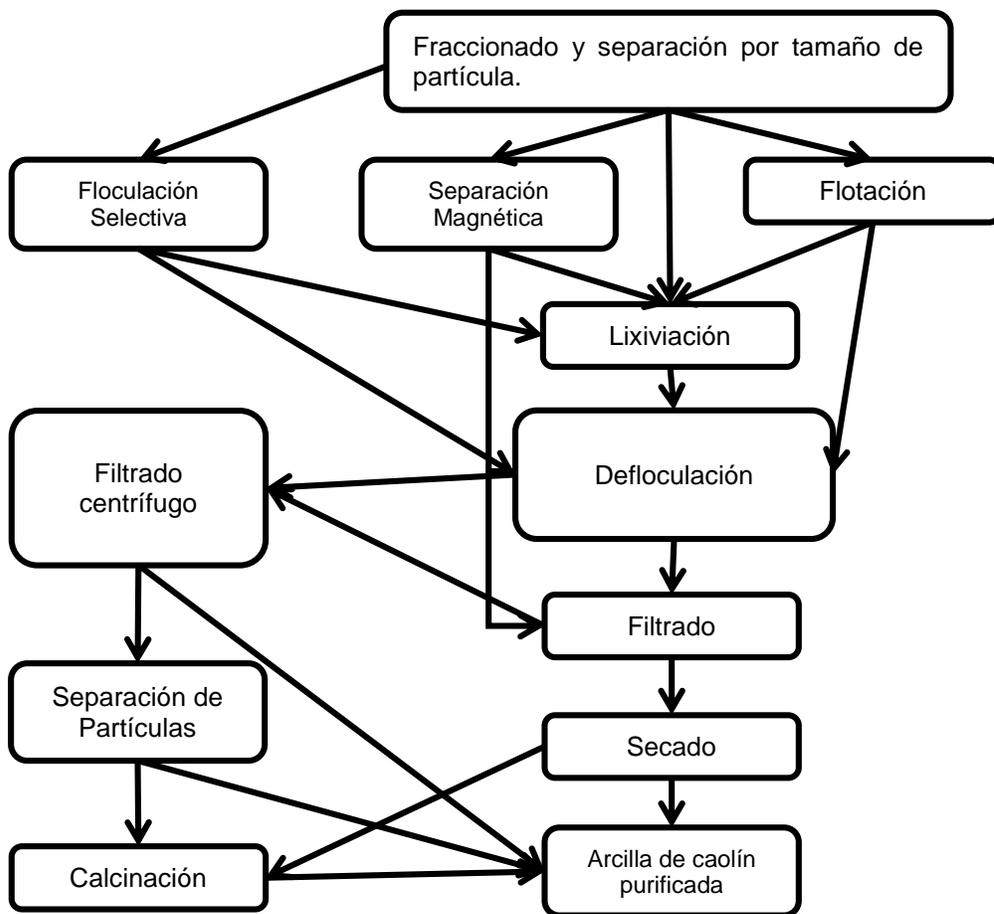


Figura 6. Diagrama del procesamiento de purificación que se lleva a cabo en algunos países.

El caolín de grado farmacéutico o alimentario tiene un costo superior a los \$5,500.00 pesos mexicanos por kilo, mientras que el caolín que se produce y comercializa en la región de Agua Blanca de Iturbide, apenas llega a un costo de \$200.00 pesos mexicanos por tonelada, lo que representa un costo de 20¢ por kilo.

En relación a esto y para fundamentar la complejidad de este procesamiento se presenta una revisión bibliográfica en la siguiente sección.

Revisión Bibliográfica

A fin de fundamentar la novedad del presente trabajo de investigación y contrastarla con las técnicas mencionadas en la Figura 6, se presenta una breve descripción de algunos trabajos científicos sobre las técnicas de purificación utilizadas

comúnmente en la industria. Así mismo, se incluye una revisión sobre las técnicas y patentes que más se acercan a la del método que se propone en el presente trabajo de investigación.

Artículos

P. Rahavan y colaboradores en 1997, estudiaron la extracción de óxidos de hierro y titanio presentes en el caolín disperso mediante el uso de separadores magnéticos de alta intensidad, logrando la recuperación de cerca del 41% del total de óxidos de hierro presentes y 27% de óxidos de titanio, con un campo magnético del orden de 2.5 T (teslas), incrementando su brillo de un 81.0% a 83.9%.

N.J. Saikia y Colaboradores en 2003, realizaron estudios de caracterización y utilización de caolinita de Assam, India, encontrando que el mineral contiene impurezas como óxidos de hierro, titanio, calcio y magnesio; encontrando que al procesarlo en húmedo, con separación magnética de alta intensidad, se puede lograr reducir de 2.86% a 1.10% del contenido de óxido de hierro y de 0.89% a 0.70% los óxidos de titanio, en una muestras con tamaño de partícula menor a 53 μ m. Posteriormente mediante un proceso de lixiviación con ácido oxálico, se logra remover hasta un 3.63% del total de óxidos presentes en la muestra dejando el caolín con una pureza aceptable para la elaboración de cerámicos según la norma de ese país. Además, observaron que los contenidos de óxidos titano-férreos presentes en el caolín alteran las propiedades del mineral.

A. B. Luz y A. Middea en 2004 estudiaron la floculación selectiva de los óxidos presentes en el caolín en donde encontraron, que para hacer una floculación efectiva, deben agregar hasta 5 agentes químicos, entre dispersantes, reguladores de pH y floculantes. Encontraron que realizando distintas combinaciones de ellos pueden lograr hasta un 80% en la remoción de óxidos de hierro, y titanio.

Ramazan Asmatulu en 2002 realizó el procesamiento de caolín mediante separación magnética de alto gradiente, flotación, floculación selectiva, lixiviación y deshidratación. En su investigación Asmatulu mostró que después del tratamiento

de las muestras su brillo puede aumentar a más del 91% con el 72.6% de recuperación en peso del mineral después del tratamiento; además de que el proceso de deshidratación puede decrementar significativamente el contenido de humedad del caolín.

Claudio Cameselle y colaboradores en 2012 encontraron que la aplicación de potencial eléctrico, ayudado del uso de ácido oxálico en una celda de electroremediación, puede blanquear el caolín aumentando su blancura a un 80%, además de minimizar la cantidad de reactivos utilizados en el tratamiento común de purificación (Cameselle and Reddy, 2012).

Por otro lado, en un trabajo efectuado en 2012 por Flores Segura, en la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, se demostró que es posible aplicar un método de procesamiento alternativo usando técnicas electroquímicas para el blanqueo y purificación de caolín, en este trabajo se explica que se logró una remoción de un 17% de óxidos de hierro mediante el uso de electrólisis, aplicando un potencial de celda de 4.1 V sobre una solución de caolín durante 24 horas utilizando una placa de plata como electrodo de trabajo (Flores Segura et al., 2012).

De los trabajos antes mencionados se aprecia que todas las técnicas de purificación presentan distintas eficiencias sobre la reducción de la cantidad de óxidos de hierro, y en algunos casos, también titanio. Cabe aclarar que para obtener un mineral de pureza aceptable para la industria de la fabricación del papel, farmacéutica, y de pinturas, se utilizan algunas de estas técnicas unas seguidas de otras, tal como se mostró en el método de procesamiento de la Figura 6.

Otra técnica muy parecida a la propuesta en la presente tesis, es la electroremediación de suelos contaminados con óxidos metálicos, en la cual se introducen electrodos en una porción humectada de suelo arcilloso, formando una celda electroquímica (Cameselle and Reddy, 2012; Pazos et al., 2010; Sanjay et al., 2003; Wang et al., 2006).

La desventaja que presenta esta técnica es que requiere alto consumo de potencial del orden de 40 V, además de largos periodos de tiempo de semanas o meses para

llevarse a cabo el procedimiento y la necesaria adición de agentes ácidos y un control de flujo constante.

Así mismo, las técnicas electroquímicas mencionadas en el trabajo de Flores (Flores-Segura, 2010), también se presentan bajas eficiencias. No obstante, entre la electroremediación y la electrólisis existe una gran diferencia en consumo energético, ya que esta última, al estar en contacto directo con las soluciones, requiere una menor energía.

Patentes

Con respecto a la técnica de lixiviación existen diversas patentes tales como la CN102583412 (A) , publicada en 2012 (叶圣武, 2012)¹, la cual hace referencia a un método para quitar hierro y blanquear caolín mediante lixiviación utilizando ácido sulfúrico y agentes orgánicos reductores. También, la patente US2008052838 publicada en 2008 (Huang and Goda, 2008) hace referencia a un método en el cual se agrega una mezcla de diferentes compuestos para lixiviar y aumentar el brillo de las arcillas de caolín.

Una de las desventajas de la lixiviación es que generalmente requieren de calentamiento de la mezcla para reducir el tiempo del proceso de blanqueo, generando vapores y ambientes ácidos que pueden disminuir la vida útil de instrumentos y equipos.

También, han sido implementadas técnicas como el control potenciométrico del blanqueo de caolín, como en la patente US 3853984 (Abercrombie and Price, 1974), esta técnica no se refiere al blanqueo del caolín mediante la aplicación de un potencial a una celda, sino al control sobre un proceso químico utilizando mediciones de potencial.

Con respecto a otras técnicas como la electroremediación, no existen patentes registradas hasta el momento de la revisión.

¹ No se encontró una traducción apropiada del chino.

Planteamiento del problema y justificación

Como ya se mencionó, en México, así como en otros países, existe una enorme demanda de diversos productos tales como papel, pinturas, cerámicos, caucho, plásticos, gomas, medicamentos, cosméticos, entre otros; dichos productos son de un uso cotidiano y parece que poco tienen que ver entre sí. Sin embargo, durante alguna parte del proceso para su fabricación se requiere de una materia prima común: El Caolín.

Debido a esto la demanda del caolín va en aumento, un estudio realizado por Freedonia Group basado en estudios estadísticos del consumo de caolín a nivel mundial, ha calculado que para el 2015 serán necesarias aproximadamente 28 millones de toneladas métricas para satisfacer nuestra necesidad de consumo de productos, esto significa que la explotación de los yacimientos será cada vez mayor (Group, 2009). Sin embargo, no todo el caolín que existe es fácilmente aprovechable. Aunque existen yacimientos en donde el caolín se presenta con alta pureza, la mayor parte de ellos son muy heterogéneos, lo cual significa que presentan diferentes impurezas que degradan las propiedades del mineral, haciendo que el caolín no sea aprovechable en las industrias de la fabricación antes mencionadas.

El beneficio del caolín impuro ha sido un reto para los científicos a nivel mundial y se han realizado diversos estudios por diferentes técnicas, tales como las mencionadas con anterioridad y aunque estos métodos son efectivos para su blanqueo y purificación, requieren de maquinarias, reactivos químicos y cantidades importantes de energía, lo cual representa un alto costo de inversión y mantenimiento, esto hace que el procesamiento no sea fácilmente aplicable en países con limitado poder adquisitivo, como es el caso de México.

La balanza comercial del caolín mexicano es deficitaria y solo se exporta el 1.09% del valor total que se importa, lo cual es contrastante ya que en México se cuenta con importantes yacimientos del mineral en estados como Chihuahua, Zacatecas, Guanajuato, Veracruz e Hidalgo, entre algunos otros. Sin embargo, en la mayoría

de los yacimientos mexicanos el caolín sólo es extraído y molido, comercializándose a precios muy bajos, debido a que no es sometido a ningún proceso que lo purifique y aumente su pureza y por ende, su valor comercial.

El encontrar un método de blanqueo y purificación alternativo, que no requiera una alta inversión, haría que se aumente el valor comercial del caolín mexicano, haciéndolo competitivo ante los productores a nivel mundial y ayudando a la economía nacional a bajar el déficit en la balanza comercial del caolín.

Entre las diferentes técnicas no convencionales de separación de sustancias que se aplican a nivel industrial, están las técnicas electroquímicas las cuales son usadas principalmente para la extracción selectiva de metales y algunas otras sustancias en medios donde los métodos convencionales no son efectivos.

Es por ello que en el presente trabajo se realiza una investigación sistemática del caolín proveniente del municipio de Agua Blanca, Hidalgo, mediante electrólisis, en la cual se observará y analizará el efecto de la variación de algunos parámetros (flujo, tiempo de exposición a baño ultrasónico, tiempo de electrólisis), a fin de diseñar un proceso óptimo para el blanqueo y purificación del caolín.

Objetivos

Debido a lo expuesto en la sección anterior se establecieron los siguientes objetivos, con la finalidad de resolver la problemática.

Objetivo General

Realizar un estudio sistemático del proceso de purificación de caolín a través del uso de técnicas electroquímicas, con el fin de aumentar su pureza.

Objetivos Específicos

- ✿ Caracterizar el caolín comercial proveniente del municipio de Agua Blanca, Hidalgo, mediante diversas técnicas a fin de conocer las sustancias que lo conforman e identificar claramente las impurezas que contiene.
- ✿ Realizar la preparación mecánica del caolín mediante cribado en húmedo a fin de incrementar la efectividad del proceso de dispersión.
- ✿ Realizar un estudio de diferentes condiciones de dispersión de caolín variando tipo de dispersantes a fin de conocer los parámetros óptimos que permitan tener caolín en solución altamente disperso.
- ✿ Realizar estudios de Microelectrólisis variando distintos parámetros (tiempo de exposición a baño ultrasónico, configuración del reactor, condiciones hidrodinámicas) para conocer el comportamiento de las impurezas presentes en el caolín ante distintas condiciones físicas y de potencial.
- ✿ Realizar el traslado de condiciones encontradas de Microelectrólisis a Macroelectrólisis para llevar a cabo la purificación masiva del mineral.
- ✿ Aplicar durante la Macroelectrólisis la variación de parámetros como flujo, exposición a baño ultrasónico y tiempo de macroelectrólisis para analizar su efecto durante el proceso y plantear una posible optimización.
- ✿ Analizar los Resultados obtenidos y determinar el proceso óptimo para llevar a cabo la purificación del caolín.
- ✿ Establecer las figuras de mérito con el fin de realizar un escalamiento del proceso, y comprobar la viabilidad de la implantación del mismo a nivel industrial.
- ✿ Realizar el escalamiento 1:10 para corroborar la reproducibilidad el proceso y establecer su aplicabilidad a nivel industrial.

Hipótesis

“La arcilla de caolín se puede purificar mediante el empleo sistemático de técnicas electroquímicas como técnicas de estudio y tratamiento”

CAPÍTULO 2. EXPERIMENTAL

Estrategia experimental

Para poder llevar a término los objetivos planteados en el presente trabajo de investigación, se establece la siguiente estrategia experimental.

- ✿ Estudio de caracterización a fin de corroborar y cuantificar la presencia de impurezas así como su naturaleza.
- ✿ Estudio de la preparación mecánica con la finalidad de estudiar y establecer un método de preparación mecánica que permita la aplicación de tratamiento electroquímico.
- ✿ Estudio de dispersión que permita delimitar el tipo de dispersante óptimo a utilizar durante la aplicación de los estudios y procesos electroquímicos, basados en estudios de especiación E vs pH.
- ✿ Estudios de microelectrólisis a fin de establecer las condiciones energéticas en donde se lleva a cabo la reducción electroquímica de las especies oxidadas que degradan la calidad del caolín.
- ✿ Estudios de macroelectrólisis aplicando la variación de parámetros como velocidad, tiempo, exposición a ultra sonido, a fin de establecer distintas condiciones dónde se lleva a cabo la reducción electroquímica a tiempos largos.
- ✿ Análisis de los resultados obtenidos, a fin de proponer el método de purificación mediante el cual se purifica el caolín. Dicho método es reproducido para verificar su aplicabilidad.
- ✿ Establecimiento de las figuras de mérito con la finalidad de acotar los parámetros que permitan tener una idea de la aplicabilidad del proceso a nivel industrial.
- ✿ Estudio de escalamiento, con la finalidad de verificar que el proceso a nivel laboratorio pueda llevarse a cabo en una escala 1:10, comprobando si es aplicable a nivel industrial.

Con la finalidad de establecer una idea clara de la estrategia experimental planteada, se presenta en la Figura 7 en un diagrama de bloques.

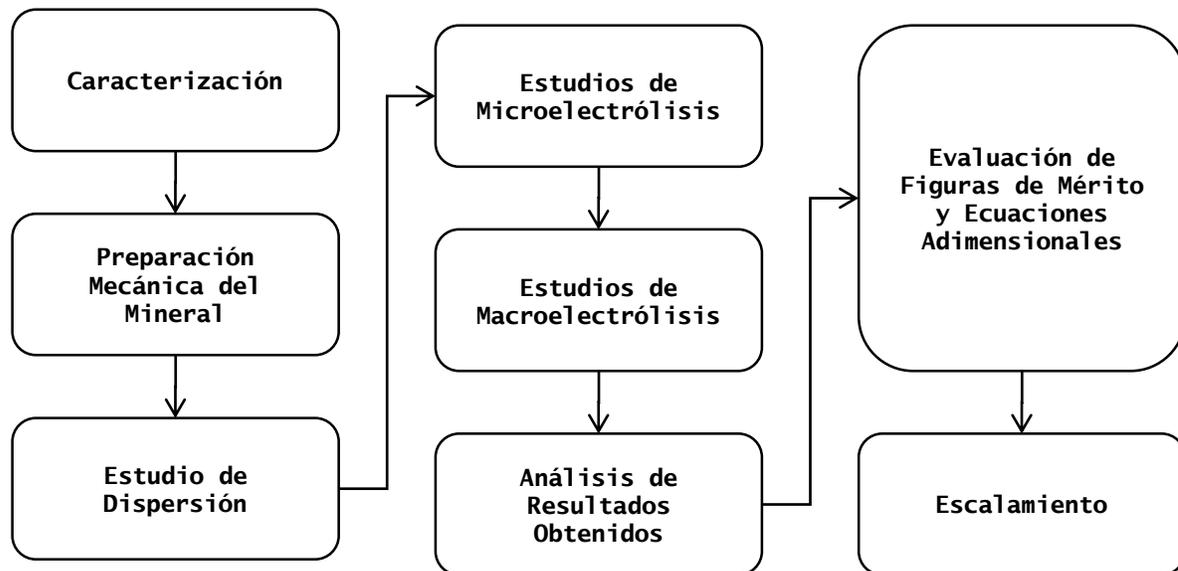


Figura 7. Diagrama esquemático de la metodología utilizada para llevar a cabo el estudio sistemático de la purificación del caolín mediante técnicas electroquímicas.

Materiales, Equipos y Métodos

Materiales

Caolín

A lo largo de los estudios realizados en el presente trabajo de investigación, se estudió mayoritariamente caolín extraído de las minas del municipio de Agua Blanca de Iturbide, Hidalgo, México. Esta materia prima es comercializada por la empresa Molinos y Moliendas de Pachuca S.A. de C.V. En el presente trabajo esta muestra se denomina BGK. Para efectos comparativos también se estudió caolín de grado alimentario comercializado por J.T. Baker, el cual se denomina PK.

Dispersantes

Los dispersantes y reactivos utilizados en este trabajo son de grado analítico y las características de ellos son indicados en las Tablas Tabla 2 y

Tabla 3.

Tabla 2. Sustancias de grado analítico utilizadas.

DISPERSANTE	MARCA	PUREZA
Hidróxido de sodio	Baker	95-100.5%
Hidróxido de calcio	ANLYT	90%
Hexametáfosfato de sodio	J.T. Baker	65-68%
Poliacrilato de sodio	Cytec Industies	84-87%

Tabla 3. Otras sustancias utilizadas.

SUSTANCIA	MARCA	PARÁMETROS
Agua desionizada	--	18 MΩ
Ácido oxálico	Meyer	99.5%

Caolín de grado alimentario	J.T. Baker	--
--------------------------------	------------	----

Métodos

Caracterización de Mineral

El caolín fue analizado antes y después del proceso por diferentes técnicas a fin de conocer su composición y las sustancias que contiene, los análisis se realizaron con las técnicas de análisis químico por plasma acoplado, análisis de tamaño de partícula, difracción de rayos X, índice de blancura, pH, con ello se evaluará el grado de pureza logrado.

Preparación Mecánica

El caolín fue preparado mecánicamente a fin de que el proceso de dispersión fuese más efectivo este proceso consiste en la molienda para obtener un polvo fino. Sin embargo, este proceso lo realizó la empresa Molinos y Moliendas de Pachuca que es de donde se obtuvo el caolín en polvo comercial. Para el presente trabajo de investigación, la culminación de la preparación mecánica consistió en un cribado húmedo para obtener partículas con un tamaño menor a los 37 micrómetros (-400 mallas).

Estudio electroquímico de Dispersión

Para conocer el comportamiento electroquímico de las impurezas presentes en el caolín en solución, se realizaron estudios voltamperométricos y cronopotenciométricos con diferentes dispersantes, así como la medición de conductividad, con la finalidad de establecer el dispersante en el que las impurezas fuesen más electroactivas.

Estudios de Microelectrólisis

A fin de acotar el comportamiento del caolín con respecto a las impurezas que contiene, se realizaron pruebas de microelectrólisis (voltamperometría y cronopotenciometría). Posteriormente se realizó la variación de parámetros tales como: configuración del reactor (horizontal, vertical con ánodo en la parte superior y cátodo en la parte inferior y viceversa), exposición previa de la solución de caolín a baño ultrasónico y configuración hidrodinámica.

Estudios de Macroelectrólisis

Se realizó el traslado de las condiciones encontradas en los estudios de microelectrólisis a macroelectrólisis para llevar a cabo la purificación masiva del caolín, durante la misma se variaron parámetros tales como el flujo, tiempo de electrólisis, exposición a baño ultrasónico y se analizó su efecto durante el proceso de macroelectrólisis.

Equipos y métodos de análisis

Análisis por infrarrojo

Se conformaron pastillas de caolín con KBr y se realizó el FTIR en el rango de longitud de onda de $650-4000\text{cm}^{-1}$. Para la realización de este estudio se utilizó el software Spectrum v.3.02 incluido en el espectrofotómetro marca Perkin-Elmer, modelo Spectrum GX® de la Figura 8.



Figura 8. Espectrofotómetro FTIR marca Perkin-Elmer, modelo Spectrum GX®

Caracterización por Potencial Z

Se dispersó 0.5 gramos de caolín en agua desionizada y se realizaron los ajustes de pH correspondientes con NaOH 0.1 M y HCl 0.1 M para realizar el estudio de potencial Z en el rango 0 a -35 mV en un equipo Zetasizer, marca Malvern, modelo 3000 HSA (Figura 9). En los resultados se presenta el promedio de seis mediciones por cada punto del pH.



Figura 9. Equipo de potencial Z marca Malvern, modelo 3000 HSA.

Caracterización por MEB y EDS

Para la obtención de las micrografías del caolín y espectros EDS se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca JEOL, modelo 6300 Figura 10, equipado con un espectrómetro de energía dispersiva (EDS), en este último estudio se utilizaron electrones secundarios a 30kV a X500 para observar las imágenes topográficas y electrones retrodispersados para el EDS. Las muestras fueron colocadas en el respectivo portamuestras y recubiertas con oro mediante la técnica de Sputtering (Figura 11).



Figura 10. Microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo 6300.

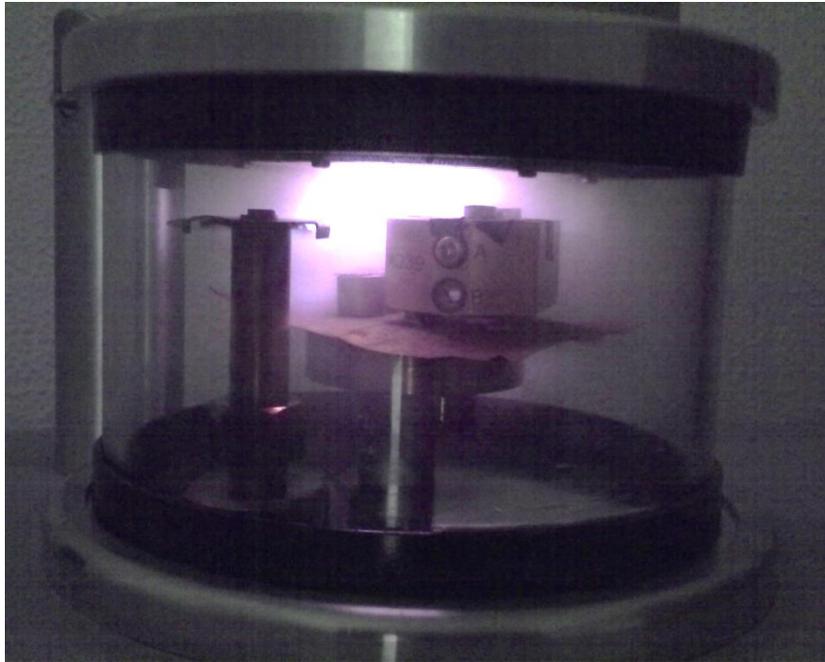


Figura 11. Recubrimiento de las muestras con oro mediante sputtering.

Caracterización por DRX

Los estudios de difracción de rayos X fueron realizados en un difractómetro de rayos X marca Inel, modelo EQUINOX 2000 con fuente de radiación Co $K\alpha_1$ y con colimador de germanio Figura 12. Las muestras de caolín fueron secadas a 120°C durante 8 horas y colocadas en el respectivo portamuestras, la duración de la mayoría de los estudios fue de 1 hora.



Figura 12. Equipo de XRD marca Inel Modelo Equinox 2000.

Índice de Blancura

Para el estudio de índice de blancura del caolín se utilizó un espectrofotómetro marca Gretag Macbeth, modelo ColorEye® XTS (Figura 13); acoplado con el software para análisis de los datos de reflectancia Color IQC de la misma marca.



Figura 13. Espectrofotómetro marca Gretag Macbeth, modelo ColorEye® XTS.

Análisis de Tamaño de Partícula

El análisis de tamaño de partícula cada muestra se procesó mediante un analizador por difracción de rayo láser marca Beckman Coulter, modelo LS13320 Figura 14.

La muestra fue tomada de la solución de caolín dispersado, y puesta en el equipo, fue diluida con agua desionizada. Así mismo los lavados que se realizaron después de cada lectura fueron con agua desionizada.



Figura 14. Analizador de tamaño de partícula por difracción de rayo láser marca Beckman Coulter, modelo LS13320

Análisis químico

El análisis químico del caolín se realizó con un espectrómetro marca Perkin Elmer, modelo Optima 8300 ICP-OES que se observa en la Figura 15. Para este estudio aproximadamente 0.1 g de cada una de las muestras fueron disueltas en medio ácido mediante HF y H₃BO₃.

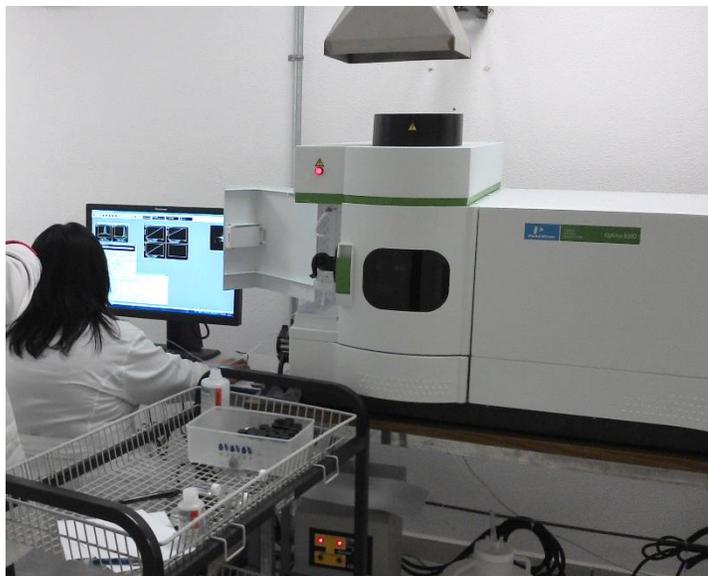


Figura 15. Espectrómetro marca Perkin Elmer, modelo Optima 8300 ICP-OES.

Tratamiento ultrasónico

El tratamiento ultrasónico se lleva a cabo con un equipo Branson, de 115v a una frecuencia de 47 KHz utilizando vasos de precipitados estándares de vidrio como recipiente y agua desionizada.



Figura 16. Baño ultrasónico utilizado durante el tratamiento.

Reactor y mediciones Electroquímicas

Para realizar los estudios electroquímicos se utilizó un reactor tipo batch en un arreglo típico de 3 electrodos. El reactor consiste en un reactor de vidrio de geometría cuadrada y con capacidad de 250ml, un electrodo de trabajo de plata en forma de una placa, un contraelectrodo de grafito en forma de barra, para algunos experimentos (sobre todo los preliminares) se utilizó como contraelectrodo un ánodo dimensionalmente estable DSA. Como electrodo de Referencia se utilizó un electrodo Calomel saturado (Saturated Calomel Electrode – SCE) y se hicieron conversiones al electrodo estándar de hidrógeno (SHE), el sistema se muestra montado en la Figura 17.

El sistema fue acoplado a un Potenciostato-Galvanostato Princeton Applied Research Modelo PAR-A263 como se aprecia en la Figura 17. El software de manejo de técnicas electroquímicas que se utilizó es Power Suite 3.4 proveído con el equipo y cuya pantalla de trabajo se muestra en la Figura 18.

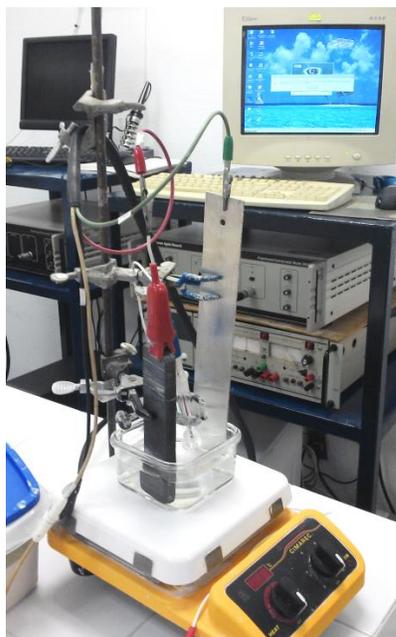


Figura 17. Celda electroquímica típica utilizada durante el desarrollo de la investigación.

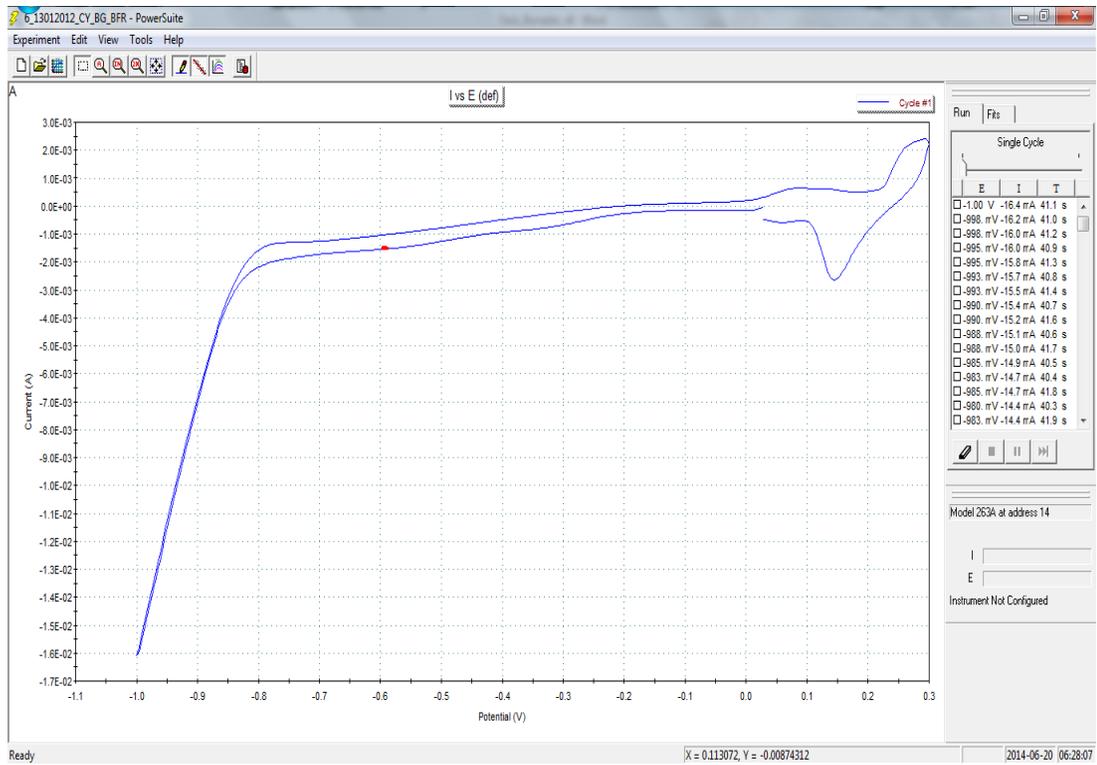


Figura 18. Pantalla del Software Power Suite 3.2 en la que se observa una voltamperometría cíclica.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS.

Estudios de Caracterización del Mineral

Los difractogramas de las muestras de caolín analizadas (PK y BGK) se muestran en la Figura 19, como puede observarse en ambas muestras se presentan los picos característicos de la caolinita (00-079-1570), lo que significa que esta fase se encuentra en una cantidad mayoritaria. Sin embargo, la muestra PK presenta una mayor intensidad y definición en los picos que la muestra BGK. Esta diferencia puede deberse a que la muestra BGK presenta mayor cantidad de impurezas, las cuales pudieron identificarse como cuarzo (00-045-0131), óxidos titano-férreos (00-080-1213) y óxido de hierro (00-076-0955).

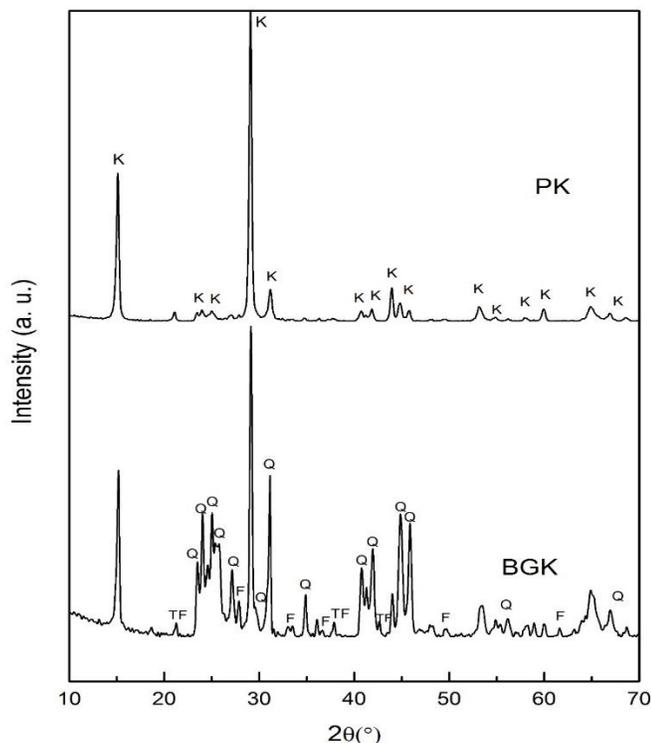


Figura 19. Resultados de difracción de rayos X de las muestras BGK y PK (K=Caolinita; Q=Cuarzo; TF=Óxidos de titano-férreos; y F=Óxido de hierro).

La presencia de impurezas en la muestra BGK es la causa de que posea cierta pigmentación. La presencia de impurezas se corrobora por medio del análisis químico cuyos resultados se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Composición química de las muestras de caolín de mina (BGK) y del caolín de grado alimentario (PK).

MUESTRA	AL ₂ O ₃	SiO ₂	CAO	FE ₂ O ₃	ZNO	ZRO ₂	TIO ₂	LOI
MINA (BGK)	34.850	48.577	0.290	1.913	0.077	0.171	1.078	13.42
PK	40.362	43.037	0.223	0.930	0.082	0.048	0.097	13.2

Se realizó un procedimiento para determinar la pérdida por ignición que resulto ser de 13.42 % en promedio para la muestra BGK y de 13.2 para la muestra PK. Como puede corroborarse, la muestra BGK presenta un alto contenido de alúmina y de óxidos de silicio. Este último, se presenta en una cantidad mayor a la esperada ya que la composición teórica del caolín es Al₂O₃ 39.50%, SiO₂ 46.54% (Murray,

2006a), y H₂O, 13.96%. En base a los resultados del estudio anterior y a los arrojados por el estudio de DRX, se presume que el exceso de SiO₂ está presente en forma de cristales de cuarzo. Por otra parte, también se presenta una alta cantidad de óxido de hierro y óxido de titanio. Así mismo, en la muestra PK es posible observar la presencia de hierro. Sin Embargo, este puede encontrarse en especies que no aportan coloración a la arcilla ya que esta muestra es de color blanca. También, en la muestra PK, se observa que existe la presencia de titanio, además que el contenido de SiO₂ es menor que al de la muestra BGK.

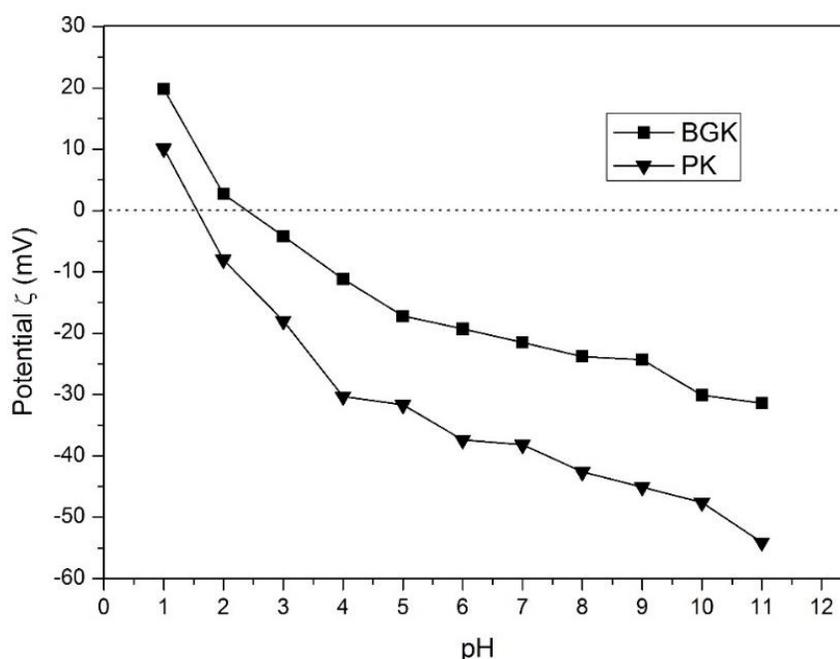


Figura 20. Potencial ζ de las muestras de caolín en función del pH.

La Figura 20 muestra el estudio de potencial ζ para ambas muestras de caolines, observándose potenciales negativos en casi toda la escala de pH. Lo anterior pone en evidencia que la superficie del caolín se encuentra mayoritariamente cargada de forma negativa.

El punto isoeléctrico de la muestra BGK se presenta aun pH de 2.38 mientras que en la muestra de caolín alimentario PK este punto aparece a un pH de 1.53. Ambos puntos isoeléctricos se presentan a pH ácido, lo cual es un comportamiento típico de este tipo de arcillas (Au and Leong, 2013). Sin embargo, esto también puede

deberse a que el hierro y titanio forman hidroxocomplejos a valores de pH menores a 3 (Carvalho et al., 2012; Islam et al., 1989); y puesto que se corroboró la presencia tanto de hierro como de titanio en la muestra BGK, esta podría ser la causa de la modificación de la carga neta de las partículas, causando que el punto isoeléctrico en la muestra BGK se presente en un pH más alto.

La Figura 21 muestra las microfotografías de los caolines obtenidas mediante MEB, en las cuales se observan partículas planas en forma de placas, típicas de la caolinita en ambas muestras. Sin embargo, las partículas observadas en la muestra PK, poseen una morfología más definida debido probablemente a la pureza del caolín. Por otra parte, con respecto a la muestra BGK, se observan partículas amorfas, las cuales se presume son acumulaciones de caolín que se forman debido a una fuerte interacción entre las cargas de la caolinita y las cargas superficiales de las impurezas presentes en el mineral, sobre todo con el óxido de hierro. Esto puede explicar porque en esta muestra es posible encontrar partículas de distintos tamaños.

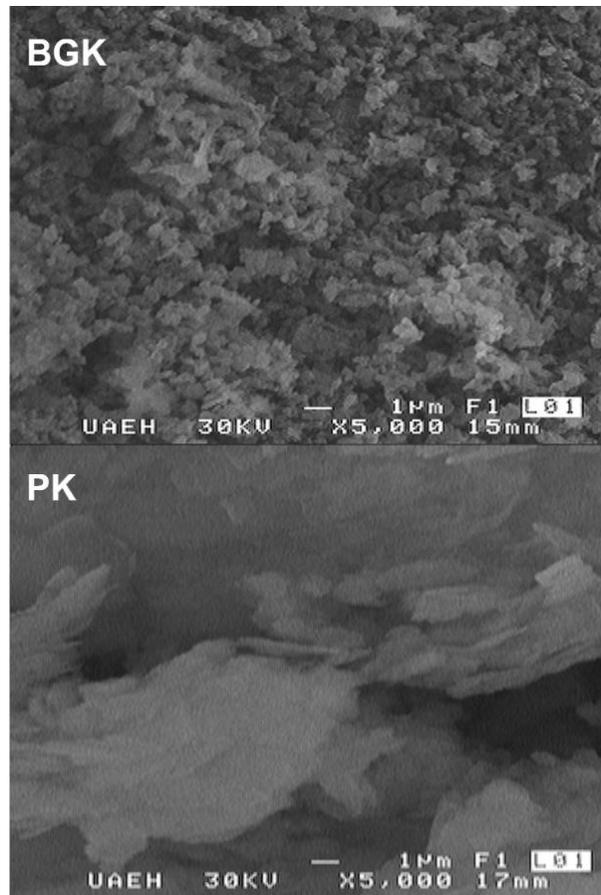


Figura 21. Microfotografías de las muestras BGK y PK obtenidas mediante MEB.

Como se muestra en la Figura 22 la arcilla de caolín BGK, presenta tamaños de partículas muy variados que van desde los 0.3 μm hasta casi 100 μm . Sin embargo, puede observarse que más del 83% de la muestra corresponde a tamaños de partícula inferiores a los 2 μm . Por otra parte para la muestra PK, según el certificado de análisis proporcionado por JT Baker el 90% del mineral corresponde a un tamaño de partícula menor de 8 μm .

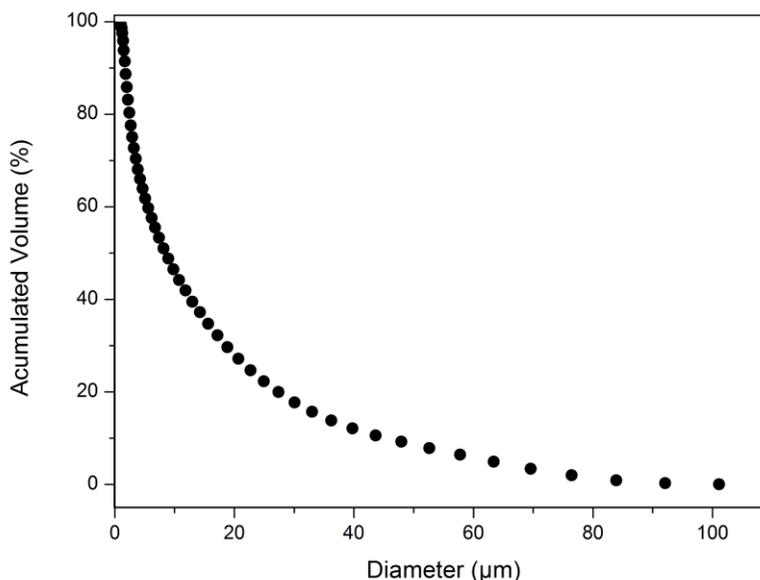


Figura 22. Gráficos de la distribución de tamaño de partícula para la de caolín BGK.

La Figura 23 presenta los espectros FTIR de las muestras de BGK y PK, ambos exhibieron las bandas de vibración típicas de este tipo de arcilla. En la región entre 3800 y 3600, que corresponde a la vibración OH, se presentaron cuatro bandas a 3695, 3670, 3653, 3620 cm^{-1} . Por otra parte, en la región correspondiente al enlace Si-O, entre 1000 y 1120, se presentaron bandas en 1115, 1033 y 1004 cm^{-1} en la muestra de PK. Sin embargo, en la muestra BGK estuvo presente otra banda a 1088, esto se puede atribuir a la presencia de un compuesto de silicio diferente en esta muestra, que en este caso se atribuyen al silicio en forma de cuarzo observado en la muestra BGK en el estudio de DRX. Por último, en la región correspondiente a la vibración de Al-OH se presentaron dos bandas a 938 y 912 cm^{-1} . Los valores obtenidos fueron similares a los reportados por Franco (Franco et al., 2004), por lo tanto, se asegura que la muestra BGK mostró un espectro que corresponde principalmente a una arcilla de caolín como muestra de PK, excepto la banda en 1088 que mostraba la presencia del silicio en forma de cuarzo.

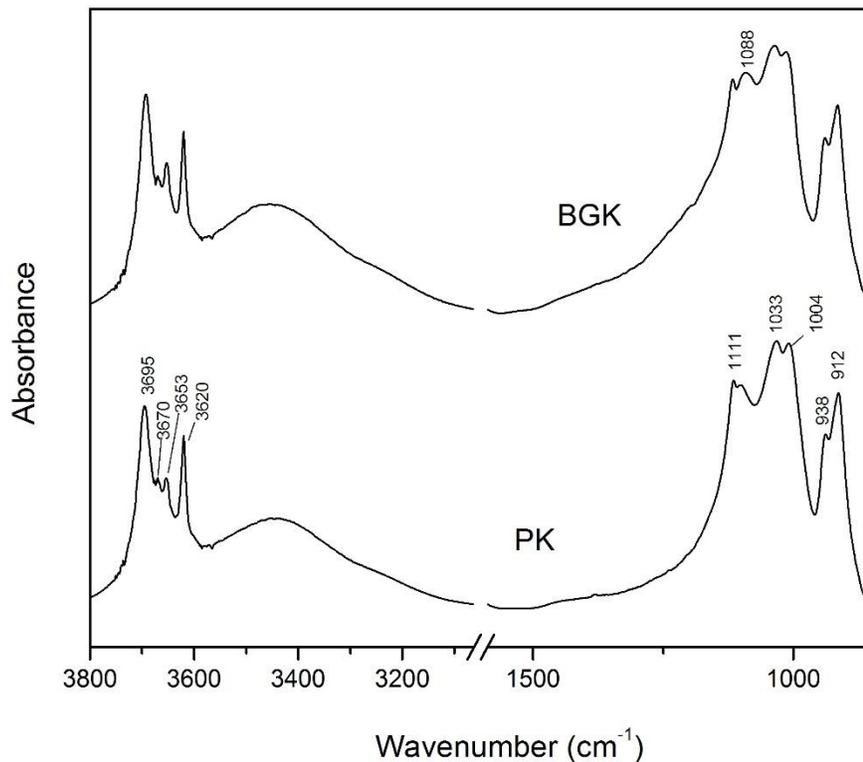


Figura 23. FTIR de las muestras de BGK y PK.

Otra característica importante del caolín, es su comportamiento térmico, para estudiar esta característica se realizó un análisis termo gravimétrico el cual se muestra en la Figura 24.

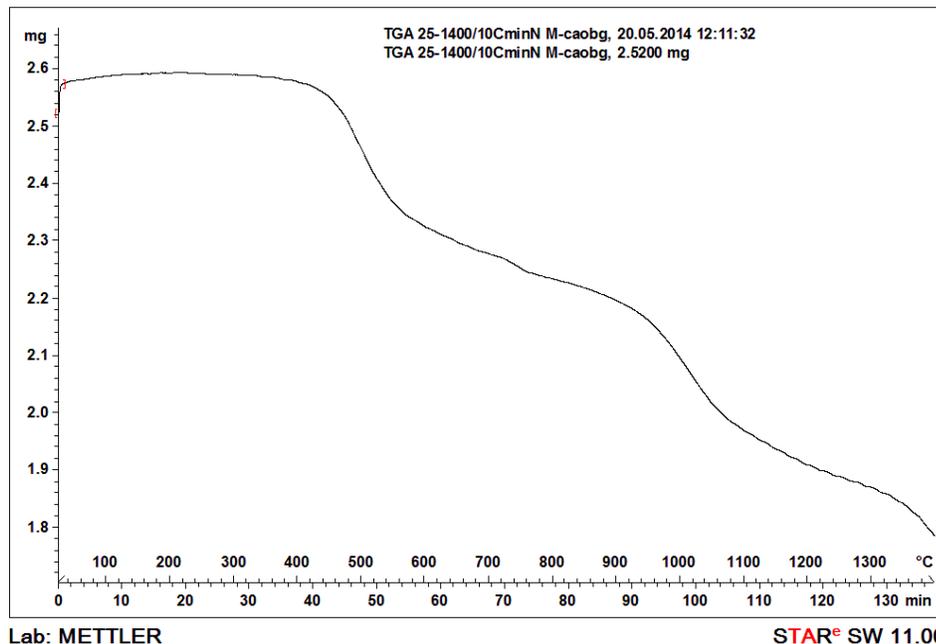


Figura 24. Gráfico del análisis termo-gravimétrico realizado sobre la muestra BGK.

Como puede observarse en el análisis termo-gravimétrico de la Figura 24 el comportamiento térmico del caolín es característico de este tipo de arcillas, dónde entre 400 y 570 °C ocurre una deshidratación. La deshidroxilación de la caolinita da lugar al cambio de fase del mineral de caolín a metacaolín (Chen et al., 2004). Este comportamiento se corroboró con los difractogramas mostrados en la Figura 25, en donde se presentan los resultados de los estudios realizados a la muestra BGK después de realizar diversos tratamientos térmicos.

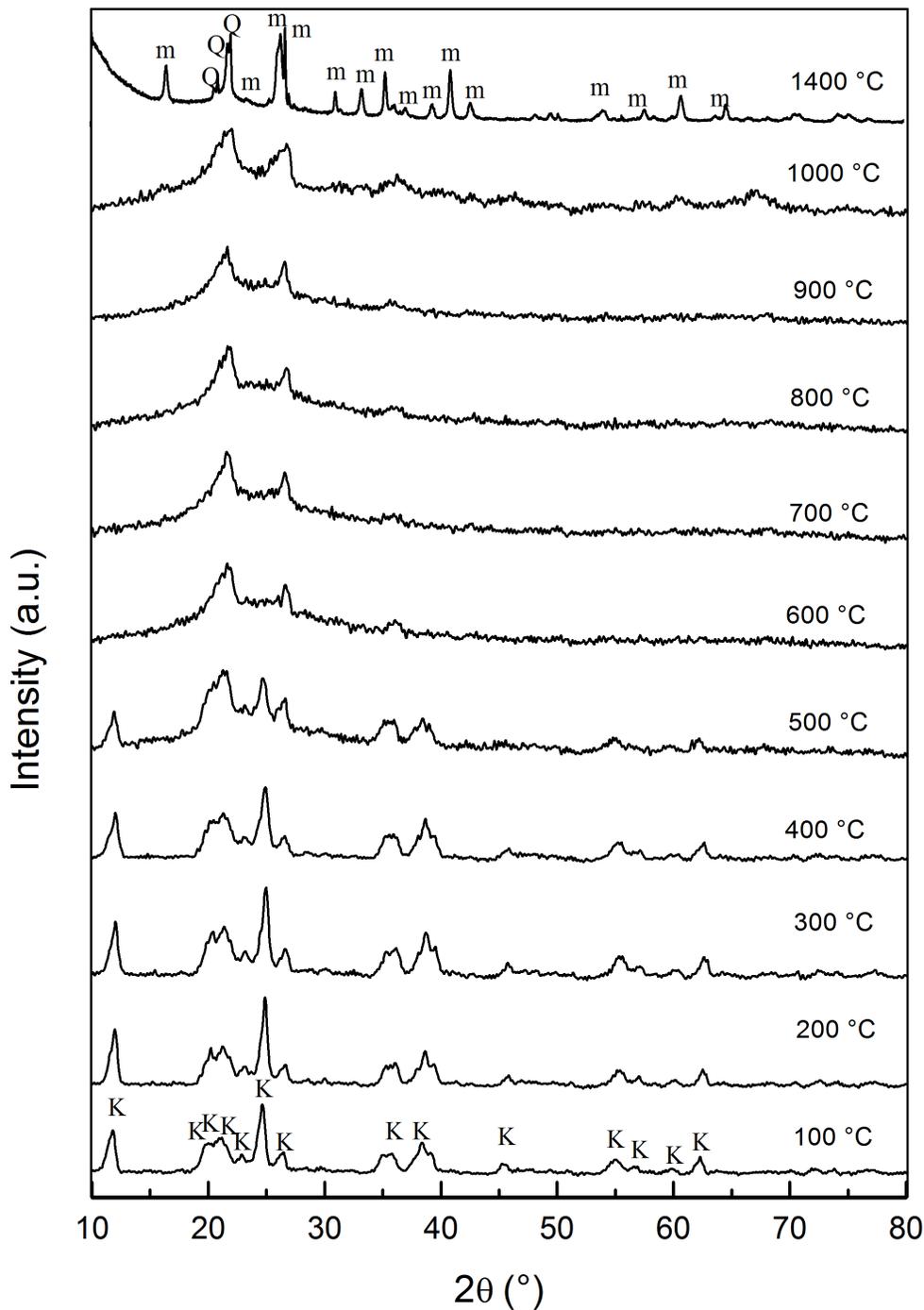


Figura 25. Difractogramas de caolín BGK a distintas temperaturas de tratamiento (K=Caolinita; Q=Cuarzo; m=Mullita).

Como se puede observar en la Figura 25, los picos del difractograma con tratamiento térmico a 100 °C corresponden a la caolinita y a algunas impurezas. Sin embargo, conforme se va aumentando la temperatura esta fase se transforma de

caolín a metacaolín debido a la deshidratación del mineral a partir de 400 °C. Posteriormente a partir de 700 °C, comienza otra transición y a partir de 1000 °C ocurre una transformación de fases hasta 1400 °C en donde el metacaolín se transforma mayoritariamente en mullita más SiO₂. El comportamiento de la muestra BGK es característico de las arcillas con alto contenido de caolinita.

Por otra parte, como ya se mencionó anteriormente, el contenido de óxido de hierro en el caolín BGK es relativamente bajo. Sin embargo, esta pequeña cantidad de hierro es suficiente para darle coloración y reducir su calidad. Debido a esto, el índice de blancura es un parámetro importante para la industria de los caolines, el índice de blancura puede relacionarse a la calidad y a la cantidad de impurezas que se presentan en el mineral. Por esto mismo, también se realizó este estudio a ambas muestras y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Índices de blancura medidos en las muestras de caolín.

Muestra	Índice de blancura (%)
BGK	89.71
PK	94.50

Podría decirse que se obtuvieron altos valores en el índice de blancura para ambas muestras, la obtención de estos valores de blancura sugiere que la presencia de las impurezas antes descritas no influyen de manera importante en esta característica de los caolines; pero, como previamente se mencionó, si influye en su coloración ya que, por ejemplo, la muestra BGK, presenta una coloración beige. Mientras que la muestra PK es totalmente blanca.

Los resultados anteriormente expuestos indican que la arcilla de caolín denominado BGK es un caolín de buena calidad, la caolinita se encuentra presente de forma mayoritaria y además comparte todas las características del caolín PK, a excepción de la coloración y del contenido extra de silicio libre en forma de SiO₂. Esto demuestra que una pequeña cantidad de hierro es suficiente para colorear la arcilla de caolín, y que además esta pequeña cantidad es capaz de degradar sus propiedades como coloración, adherencia y sus propiedades refractarias. El silicio

excedente demuestra que en la zona donde se extrae el caolín, el proceso de caolinización no se ha completado.

Así mismo, estos resultados también demuestran que principalmente el caolín BGK no es utilizado debido a dos impurezas principales, el óxido de hierro y el silicio libre en forma de cuarzo. Por lo tanto el caolín de la zona tiene alta probabilidad de ser beneficiado con procedimientos fácilmente aplicables como lo son las técnicas electroquímicas.

Además como se ha demostrado en diversos trabajos, una preparación mecánica simple puede aumentar enormemente la calidad del caolín. Debido a esto, se realizó una preparación mecánica estándar al caolín comercializado de la zona cuyos resultados se muestran a continuación.

Estudio de Preparación Mecánica

Uno de los aspectos más importantes para realizar el tratamiento electroquímico de caolín es la preparación mecánica. Dicha preparación es un paso previo que es determinante. Por lo general, la preparación que se hace en muchos tratamientos químicos y electroquímicos corresponde a una disolución de los metales a tratar. No obstante, en el presente trabajo no puede hacerse una disolución previa, ya que se pretende hacer un tratamiento que no dañe la estructura cristalina del mineral y que al mismo tiempo actúe de manera selectiva sobre las impurezas. Debido a esto, con el antecedente del trabajo realizado en la UAEH en 2010 (Flores-Segura, 2010), y en base la literatura y procesos hallados en distintos documentos y patentes, (Abercrombie and Price, 1974; ASMATULU, 2002; Huang and Goda, 2008; Luz et al., 2000; Nagaraj et al., 2004; Raghavan et al., 1997; 叶圣武, 2012) se estableció un método estándar para realizar la preparación mecánica del mineral. Dicho proceso tiene como finalidad aumentar el área superficial del mineral en solución, o dicho de otra forma reducir el tamaño de partícula lo más posible sin dañar la

estructura cristalina de la arcilla. A continuación se describe el procedimiento estándar que se aplicó para la preparación mecánica.

El primer paso es mezclar arcilla de caolín de coloración beige (la cual está contaminada con óxidos de hierro), la cual debe poseer un tamaño de partícula menor a los 400 μm , se mezcla con agua desionizada en relación en peso 1:2, es decir, por cada parte de caolín agregar dos partes de agua. Agregar a la mezcla dispersante correspondiente en relación de 8 libras por tonelada métrica y mezclar vigorosamente por 30 minutos. Asentar durante 30 minutos. Después de este tiempo en el fondo del contenedor quedará una parte que corresponde a la materia más gruesa y pesada, por simple decantación se podrá separar el caolín disperso del asentado y tamizar con malla 325 o 400 de la serie Tyler para evitar el paso de material grueso. El material a utilizar es el que se mantiene disperso en la parte superior, el cual corresponde a un tamaño de partícula promedio de 2 μm , dicho líquido debe mantenerse en constante agitación.

Debido a que este procedimiento puede realizarse con diferentes dispersantes, de manera natural surge la pregunta ¿cuál es el mejor? Para responder a esta pregunta y debido a que los objetivos del presente trabajo de investigación es el tratamiento electroquímico, se realizó el estudio que se presenta en la siguiente sección en dónde se estudian algunos dispersantes.

Estudio de Dispersión

Industrialmente el caolín es tratado y transportado en forma de pulpa, lo cual es una mezcla del mineral con agua que generalmente se elabora con un procedimiento similar al descrito en la sección anterior. La finalidad de realizar estos procesos es mantener el mineral disperso el mayor tiempo posible y para ayudarse a lograr este objetivo, en la mezcla se utilizan diferentes surfactantes.

Aprovechando esto y ya que el presente trabajo de investigación requiere que el caolín esté en medio acuoso, y debido a que el tratamiento electroquímico se basa en la conductividad eléctrica que presentan las soluciones, se midió dicha

conductividad y el pH de algunas de las mezclas con caolín BGK con dispersantes frecuentemente utilizadas en la industria en las mismas condiciones que el trabajo previo (Flores Segura et al., 2012), dichas mediciones se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Conductividad y pH de las soluciones preparadas con arcilla de caolín a 22°C.

Dispersante	pH	Conductividad (S)
Poliacrilato de sodio	7.98	1.44E-04
Hexametáfosfato de sodio	7.33	1.25E-03
Hidróxido de sodio	11.58	2.89E-03
Hidróxido de calcio	10.76	3.60E-04

Como se observa en la Tabla 6, las soluciones que presentan mayor conductividad son aquellas preparadas con hidróxido de sodio y hexametáfosfato de sodio, mientras que la de más baja conductividad es la preparada con poliacrilato de sodio. De estos resultados podemos decir que en las soluciones que presentan mayor conductividad podrían favorecer el transporte de especies electro activas. Así mismo, se observa que las soluciones preparadas con poliacrilato de sodio y hexametáfosfato de sodio, presentan un valor de pH casi neutro, mientras que las soluciones que se prepararon con hidróxido de sodio y de calcio tienen un pH básico. Debido a la composición química de cada surfactante, las especies de hierro pueden presentarse acomplejadas de forma distinta en cada solución y algunas a pesar de no tener alta conductividad, pueden favorecer los procesos de reducción. Sin embargo, esto sólo se puede verificar realizando otros estudios de microelectrólisis y más específicamente, con los de macroelectrólisis, por lo que para determinar el dispersante que más favorece dichos procesos se realizaron los siguientes estudios de voltamperometría cíclica a fin de determinar la respuesta electroquímica de la reducción de especies de Fe.

Dichos estudios se realiza con en cada uno de los dispersantes: Poliacrilato de Sodio, Hexametáfosfato de Sodio, Hidróxido de Sodio e Hidróxido de Calcio, a continuación se muestran los resultados de los estudios.

Poliacrilato de Sodio

La Figura 26 muestra los voltamperogramas obtenidos en la soluciones preparadas con poliacrilato de sodio como dispersante a una velocidad de barrido de 25 mv /s cuando se inicia el barrido en dirección catódica. La curva i corresponde al medio de dispersión, la curva ii corresponde al medio con una concentración de especies Fe y la curva iii corresponde al medio con la muestra problema de caolín.

En la Figura 26 es posible observar dos procesos de reducción en la zonas (a) y (b) en las tres curvas cuando el barrido va en dirección catódica y solo un proceso de oxidación en el barrido inverso, el cual no se discute debido a que en esta investigación únicamente se estudian los procesos que reduzcan especies iónicas y no los que las oxidan.

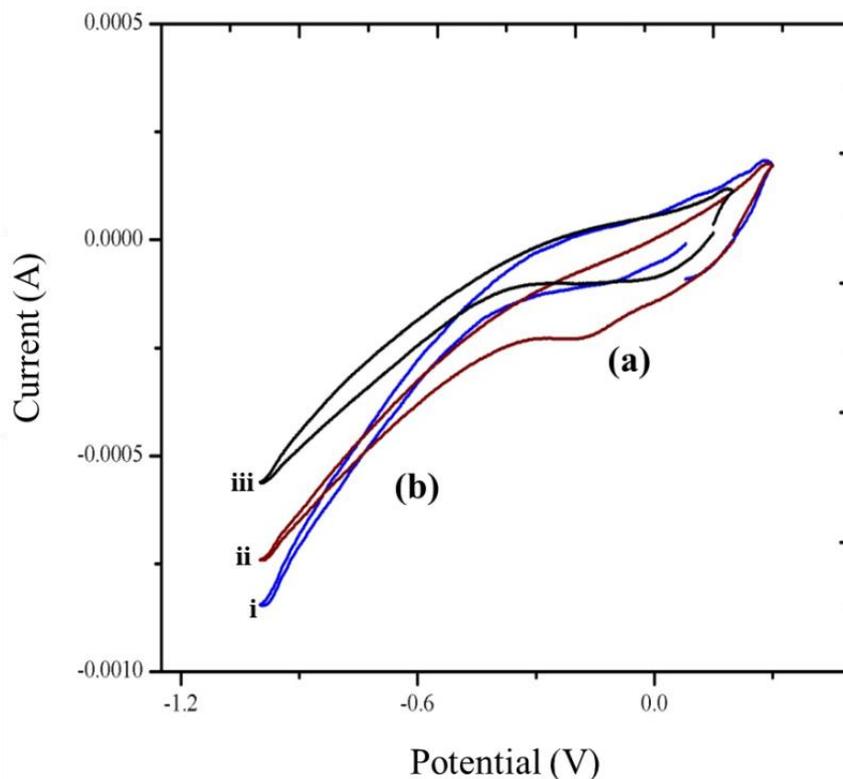


Figura 26. Voltamperogramas obtenidos en la solución de caolín con poliacrilato de sodio como dispersante a una velocidad de barrido de 25 mv /s cuando se inicia el barrido en dirección catódica.

En la curva i, se observa que se presentan dos procesos de reducción uno en el intervalo de potencial de 0.078V a -0.38V (a) y el otro de -0.38V a -1.0V (b) los cuales son atribuidos a la reducción del oxígeno disuelto y el medio respectivamente. En la Figura 26 curva ii se observan 2 procesos de reducción el primero en la zona cercana a (a) con un intervalo de potencial de 0.2V a -0.33V y el segundo en la zona cercana a (b) con un intervalo de potencial de -0.33 a -1.0. El primero es atribuido a la reducción acoplada de oxígeno y de especies de Fe disueltas en la solución ya que en este proceso la corriente de reducción ($-2.31 \times 10^{-4} \text{A}$) es visiblemente mayor con respecto a la curva i ($-1.11 \times 10^{-4} \text{A}$) para un mismo potencial (-0.23V). El segundo proceso es atribuido a la reducción del medio.

En la curva iii se aprecian nuevamente dos procesos (a) y (b) en los intervalos de potencial de 0.14V a -0.35V y de -0.35V a -1.0V respectivamente. El proceso (a) es

atribuido a un proceso acoplado de la reducción del oxígeno y de especies de Fe, el proceso (b) es atribuido a la reducción del medio. En esta curva es importante mencionar que la corriente de reducción es menor que en las curvas anteriores, esto es debido a que las condiciones interfaciales de la superficie del electrodo son distintas debido a la presencia de especies sólidas en la solución.

Hexametafosfato de Sodio

La Figura 27 muestra los voltamperogramas obtenidos en la solución preparadas con hexametafosfato de sodio como dispersante a una velocidad de barrido de 25 mv /s cuando se inicia el barrido en dirección catódica. La curva i corresponde al medio de dispersión, la curva ii corresponde al medio con una concentración de especies de Fe y, la curva iii corresponde al medio con la muestra problema de caolín.

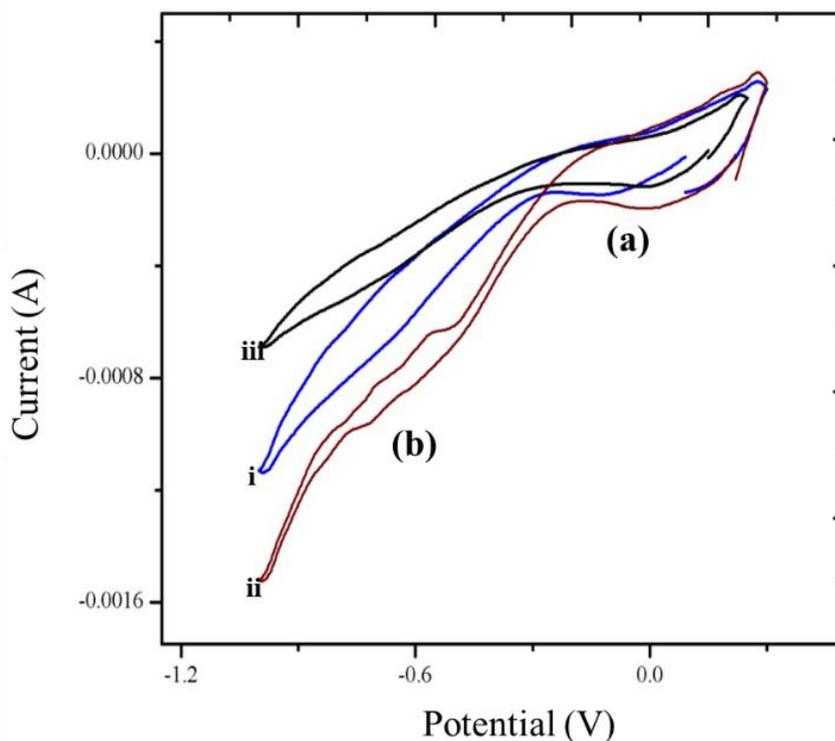


Figura 27. Voltamperogramas obtenidos en la solución de caolín con hexametafosfato de sodio como dispersante a una velocidad de barrido de 25 mv /s cuando se inicia el barrido en dirección catódica.

En la Figura 27, en la curva i se aprecian dos procesos, uno en el intervalo de 0.09V a -0.29V (a) y otro de -0.29V a -1.0V (b), el primero es atribuido a la reducción de oxígeno disuelto en la solución y el segundo a la reducción del medio. Así mismo, en la curva ii es posible apreciar tres procesos de reducción, uno en el intervalo de 0.21V a -0.23V atribuido a la reducción de oxígeno y de especies de Fe, otro de -0.23 a -0.75V atribuido a la reducción del medio, y finalmente otro proceso en el intervalo de -0.75V a -1.0V atribuido a la evolución de hidrógeno en el electrodo. Al igual que en las curvas i e ii, en la curva iii se tienen dos procesos, uno atribuido a la reducción de oxígeno y especies de Fe en el intervalo de 0.14V a -0.27V, y el otro atribuido a la reducción del dispersante en el intervalo de -0.27V a -1.0V. Nuevamente los procesos en la curva iii se presentan con una corriente menor debido a la presencia de especies sólidas en la solución.

Hidróxido de Sodio

En la Figura 28 se muestran los voltamperogramas obtenidos en las soluciones preparadas con hidróxido de sodio como dispersante. La curva i corresponde al medio de dispersión, la curva ii corresponde al medio con una concentración de especies de Fe, y, la curva iii corresponde al medio con la muestra problema de caolín.

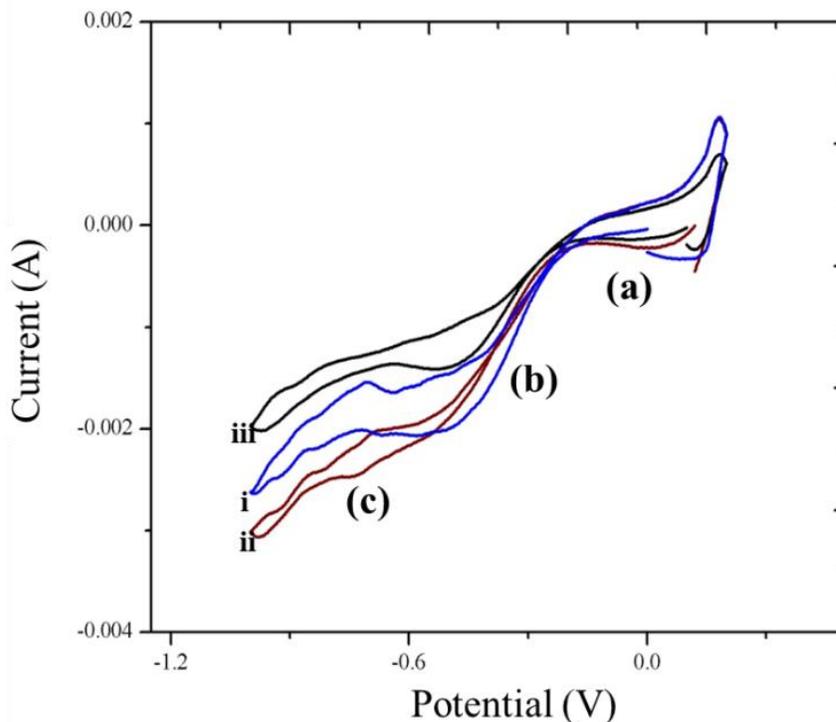


Figura 28. Voltamperogramas obtenidos en las soluciones preparadas con hidróxido de sodio como dispersante a una velocidad de barrido de 25 mv /s.

En la Figura 28, en la curva i, también es posible observar tres procesos de reducción los cuales son la respuesta electroquímica del medio. La curva ii presenta igualmente tres procesos, uno en la zona (a) en un intervalo de potencial de 0.127V a -0.2V el cual es atribuido únicamente a la reducción de oxígeno disuelto en la solución, otro proceso que se observa es el situado en la zona (b) en un intervalo de potencial de -0.2V a -0.47V el cual en comparación con el de la curva i, no presenta una diferencia de corriente significativa, por lo que se puede decir que éste proceso corresponde también únicamente a la reducción del dispersante. Por otra parte, el proceso (c) de la curva ii el cual se presenta en un intervalo de potencial de -0.47V a -1.0V, posee una corriente de $-2.46 \times 10^{-3} \text{A}$, que al compararla con el proceso (c) de la curva i (corriente de $-2.0 \times 10^{-3} \text{A}$), es más catódica para un mismo potencial. Esta diferencia en la corriente puede indicar que en este intervalo se tiene la reducción de especies de Fe acoplado a la reducción del medio.

Así mismo en la curva iii los procesos (a) y (b) se presentan en forma muy similar que en las curvas i e ii. No obstante el proceso (c) de la curva iii, se presenta con una corriente distinta pero en el mismo intervalo de potencial de la curva ii, esto indica que se tiene un proceso acoplado de la reducción de especies de hierro presentes en la solución con caolín en el intervalo de potencial de -0.6V a -1.0V.

Hidróxido de Calcio

En la Figura 29 se muestran los voltamperogramas obtenidos en las soluciones preparadas con hidróxido de calcio como dispersante. La curva i corresponde al medio de dispersión, la curva ii corresponde al medio con una concentración de especies de Fe, y, la curva iii corresponde al medio con la muestra problema de caolín.

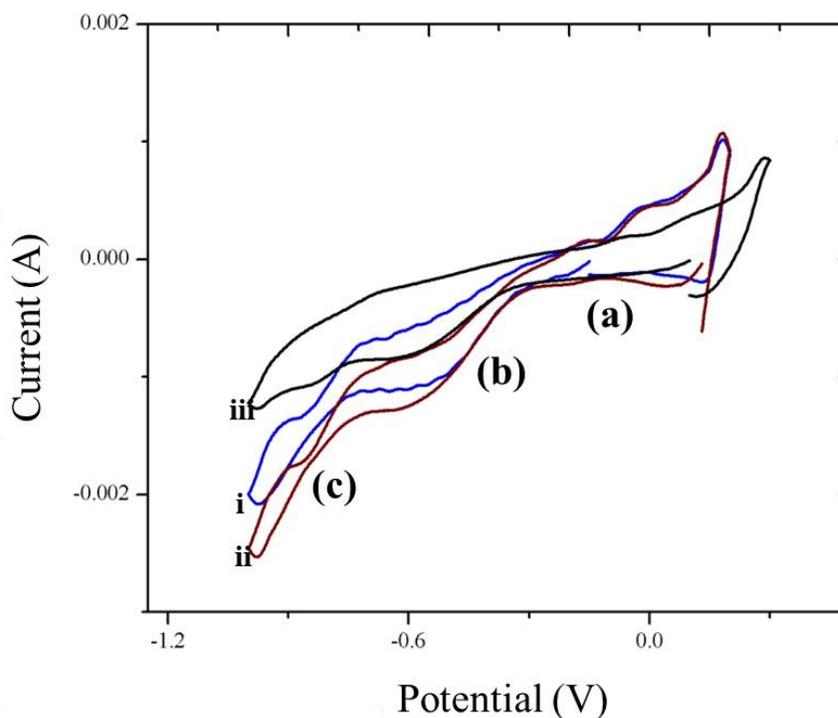


Figura 29. Voltamperogramas obtenidos en la solución de caolín con hidróxido de calcio como dispersante a una velocidad de barrido de 25 mv /s.

En la Figura 29 es posible observar, al igual que en los voltamperogramas anteriores, tres procesos de reducción en todas las curvas. La curva i presenta dos procesos (a) en el intervalo de -0.14V a -0.32V y (b) en el intervalo de -0.32V a -0.7V los cuales son atribuidos a la reducción del medio, el proceso (c) en el intervalo de -0.7V a -1.0V se atribuye a la reducción del medio además de la evolución de hidrógeno. La respuesta mostrada en la curva ii, presenta un proceso de reducción en la zona (a), éste es atribuido principalmente a la reducción del medio. Por otro lado, el proceso (b) de la misma curva, no muestra una diferencia significativa con respecto de la curva i en los primeros potenciales en el intervalo de -0.17V a -0.28V , por lo que se puede atribuir esta respuesta únicamente a la reducción del medio, a potenciales mayores de -0.28V se atribuye a la reducción de especies de Fe. El proceso (c) de la curva ii, es atribuido a la reducción acoplada las especies de hierro presentes a en la solución ya que en comparación con el proceso (c) de la curva i, presenta un incremento en corriente catódica en la ventana de potencial de -0.57V a -1.0V . Por otra parte, en la curva iii es posible observar un proceso (a) en el intervalo de 0.1V a -0.34V que es atribuido a la reducción del medio. En esta curva la reducción de las especies de Fe se llevan a cabo en el intervalo de -0.61V a -1.0V .

Al comparar las corrientes catódicas de los cuatro dispersantes, se observa que se tiene una mayor corriente catódica en toda la ventana de potencial en aquellos que poseen un pH básico, esto puede ser atribuido a una mayor conductividad de las especies iónicas del medio que se reducen, lo cual concuerda con los resultados de las mediciones de conductividad realizados. Sin embargo, es importante resaltar que en este tipo de medio básicos los procesos de reducción se desplazan a potenciales más catódicos de -0.47V hasta -1.0V .

Estos resultados voltamperométricos llevados a cabo en los distintos dispersantes, muestran que en los medios más neutros la reducción de especies de Fe puede llevarse a cabo en el intervalo de potencial de 0.14V a -0.35V para el poliacrilato de sodio y de 0.14V a -0.27V para el hexametáfosfato de sodio. Mientras que para los

dispersantes básicos se lleva a cabo en los intervalos de -0.5V a -1.0 V en el hidróxido de sodio y de -0.6V a -1.0V en el hidróxido de calcio.

En general las soluciones con los distintos dispersantes, presentan conductividad eléctrica, por lo que se corrobora que hay transporte de masa y reducción de las especies presentes en la solución. Los dispersantes más conductores fueron los básicos con valores de pH alrededor de 12. Sin embargo, las muestras con valores de pH cercanos a 7, o sea las preparadas con hexametáfosfato de sodio y poliacrilato de sodio, presentan una mejor dispersión de las partículas de caolín lo cual puede favorecer la reducción de especies de Fe al existir una mayor área superficial de contacto entre las especies y la superficie del electrodo.

No obstante, a fin de elegir correctamente el dispersante que favorezca los procesos de reducción, se realizó un estudio de especiación así como una comparación más amplia entre estos dispersantes, dichos resultados se presentan a continuación.

Estudio de Especiación y Microelectrólisis

Debido a que las soluciones industriales con los diferentes dispersantes son en medio acuoso y que la impureza que se desea eliminar en el presente trabajo de investigación es hierro, a continuación se presenta un diagrama de tipo Pourbaix donde se analiza el sistema H₂O-Fe a 25°C con una concentración de Fe de 2.35 mM, el cual se muestra en la Figura 30.

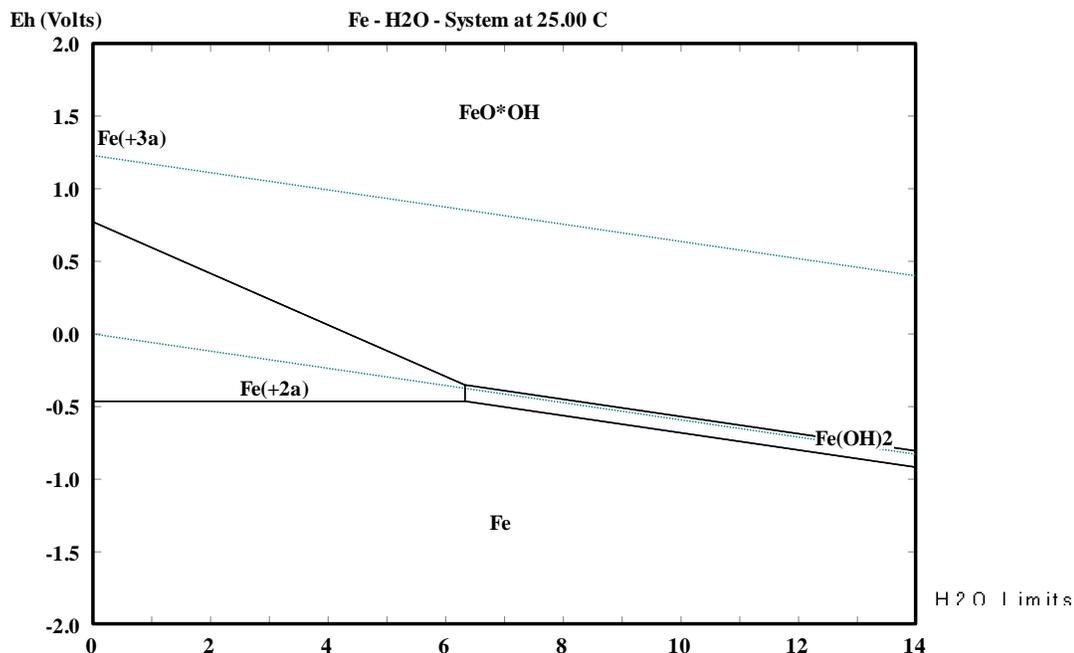


Figura 30. Diagrama tipo Pourbaix de hierro en medio acuoso a 25 °C y Fe 2.35 mM (E vs. SHE)

En el diagrama se observa que en el intervalo de pH de entre 0 y 1 se presenta una especie soluble Fe⁺³ en un intervalo de potencial de 0.5 V a 2.775 V. A partir de pH 1 y hasta un pH de 6.2 puede existir una especie soluble de Fe⁺² a un potencial desde -0.74 V hasta 0.5 V. Así mismo, como se observa en el diagrama, la zona en donde predomina esta especie va disminuyendo conforme aumenta el pH. La especie con mayor predominancia en una escala de pH de 1 a 14 es el oxihidróxido de hierro (FeOOH), una especie de hierro III, la cual es la más estable en este sistema y se presenta en forma sólida.

Como se observa en el diagrama, es posible que llevar a cabo una reducción de Fe²⁺ a Fe⁰ en potenciales catódicos menores a -0.74 V y a pH menor a 6.2. También

se puede llevar a cabo una reducción de FeOOH a Fe^0 en potenciales menores a -0.74 V en pH mayores a 6.2 V pasando por una especie de hidróxido de hierro $\text{Fe}(\text{OH})_2$, pero conforme aumenta el pH, se requiere un mayor potencial para realizar la reducción. Esto último puede deberse a que a valores de pH básicos la estabilidad de las especies de hierro disminuye por lo cual requiere un mayor potencial de reducción.

Lo anterior indica que en este sistema pueden existir las condiciones termodinámicas para obtener hierro, ya sea en forma de una especie soluble o de forma metálica, (la cual teóricamente se puede obtener en forma de un recubrimiento por medio de electrólisis) y que la estabilidad de las especies de hierro aumenta en pH ácidos.

Lo anterior indica que el pH de la soluciones de caolín, es un factor importante a la hora de realizar cualquier tratamiento ya que afecta la estabilidad de las especies y por lo tanto su electroactividad y conductividad.

Con el fin de corroborar esta información se realiza la comparación con las voltamperometrías de los dispersantes anteriormente descritos, esto con la finalidad establecer cuál de ellos es óptimo para el proceso.

En las figuras Figura 31 y Figura 32 se muestra los voltamperogramas correspondiente a las soluciones preparadas con hidróxido de calcio, hidróxido de sodio, hexametáfosfato de sodio y poliacrilato de sodio como surfactantes, considerando el pH natural de las soluciones se han agrupado en dos, las básicas (hidróxido de calcio e hidróxido de sodio) y las neutras (hexametáfosfato y poliacrilato de sodio).

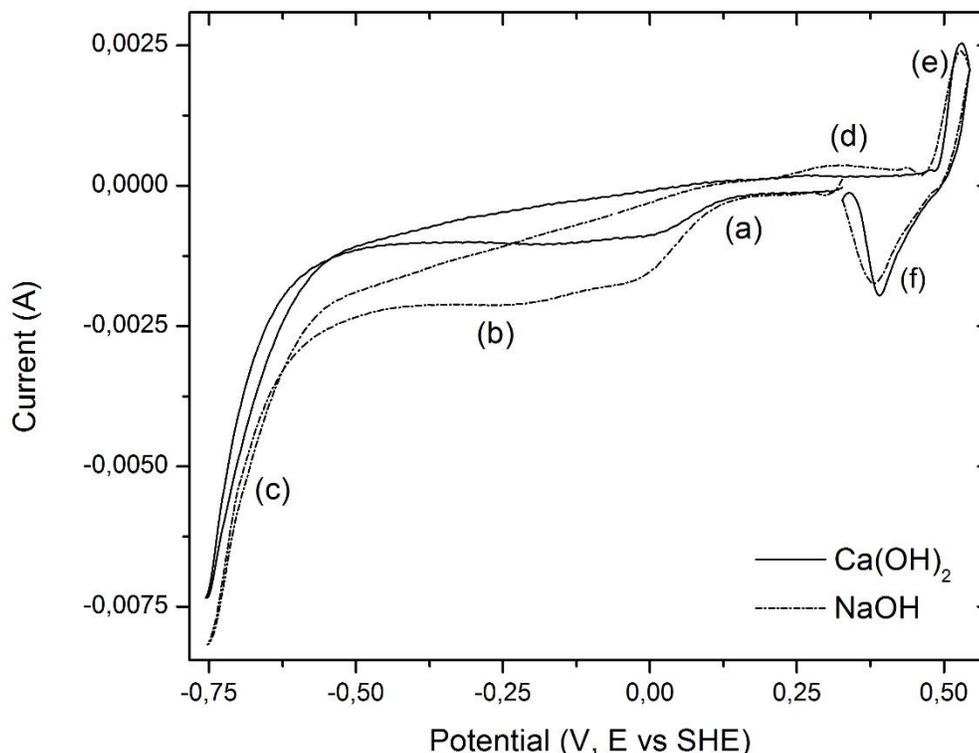


Figura 31. Voltamperometrías obtenidas a partir de las soluciones de caolín preparadas con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y NaOH , a una velocidad de barrido de 25 mV s^{-1} .

Como se observa en la Figura 31, se presentan diversos procesos de oxidación y reducción a lo largo del barrido de potencial. Como se describió con anterioridad, los procesos de reducción (a) y (b), corresponden a la reducción del medio electrolítico. En particular el proceso (c) corresponde a la reducción de las especies de hierro y la evolución de hidrógeno. En la figura puede notarse también los procesos (e) y (f) los cuales corresponden al par redox $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ (Bard and Faulkner, 2000). Así mismo en este gráfico es posible observar un proceso denominado (d) el cuál sólo se presenta en el estudio realizado en la solución preparada con NaOH , dicho proceso se debe a que la presencia de sodio en esta solución puede favorecer el depósito de especies presentes en la solución.

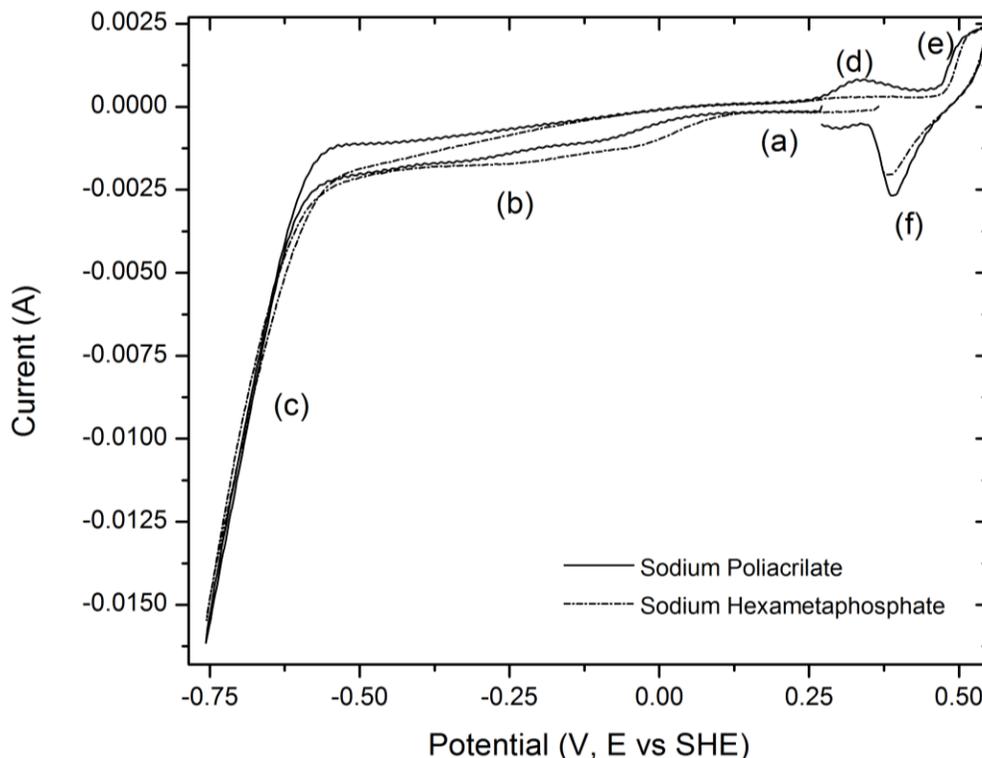


Figura 32. Voltamperometrías obtenidas a partir de las soluciones de caolín preparadas con Poliacrilato de sodio y hexametafosfato de sodio, a una velocidad de barrido de 25 mV s^{-1} .

Como se observa en la Figura 32, los procesos (a) y (b) se presentan con mucha similitud y, como se mencionó con anterioridad, corresponden a la reducción del medio. Así mismo, el proceso (c) es en dónde se lleva a cabo la reducción de las especies de hierro en conjunto con la evolución de hidrógeno. Cuando se invierte el barrido se presentan los procesos (e) y (f) los cuales corresponden al par redox $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ (Bard and Faulkner, 2000). Puede notarse la presencia de un proceso de oxidación (d) el cual se presenta solamente en la solución preparada con poliacrilato de sodio. Esto último puede atribuir a que la presencia del poliacrilato y su carga superficial, cubre las partículas de caolín permitiendo que las impurezas queden totalmente libres. Este fenómeno permite que en el proceso (c) se reduzcan con mayor efectividad los óxidos de hierro y es por ello que al invertir el barrido se presenta este pico de oxidación correspondiente a las especies reducidas en (c).

Al realizar la comparación de las 4 soluciones se aprecia que presentan procesos de óxido-reducción similares. Sin embargo, la principal diferencia radica en que la

corriente cambia para un mismo potencial. Así por ejemplo, para un potencial de - 0.7 V vs SHE que según el diagrama de Pourbaix es dónde se lleva a cabo la transformación de especies a hierro metálico acoplado con la evolución de hidrógeno, las soluciones con pH básico presentan una corriente de reducción de - 0.0052 A mientras que las de pH neutro presentan una corriente de - 0.0107 A. El aumento de corriente de reducción puede corresponder a una mayor electroactividad y por ende en una mayor transformación de las especies de hierro.

A fin de corroborar que las especies de hierro son más reactivas en medios ácidos, se realizó otro estudio ajustando el pH de la solución preparada con poliacrilato de sodio. Se ha elegido este dispersante ya que presenta una de las mayores corrientes de reducción en el proceso atribuido a la reducción de las especies de hierro, además de presentar un pico de oxidación que no estuvo presente en los otros dispersantes. Así mismo se elige ya que debido a la naturaleza química de los dispersantes básicos, no tendría caso ajustar su pH ya que se estarían neutralizando.

Se ajustó el pH a 1.2 con HCl y los resultados de la voltamperometría se muestran en la Figura 33.

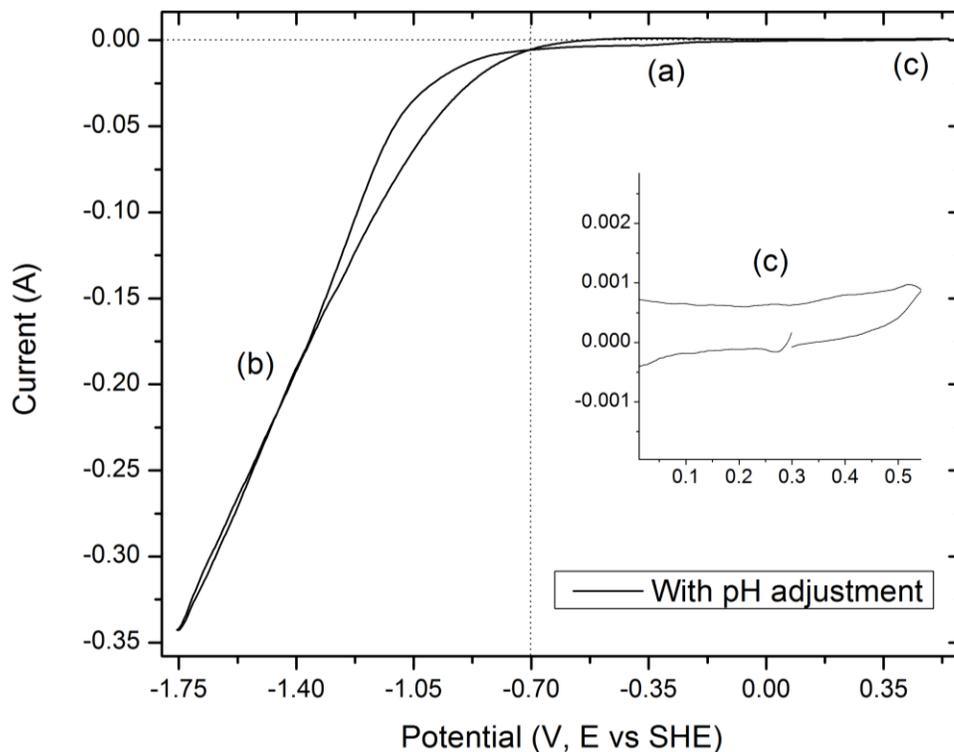


Figura 33. Voltamperometrías obtenidas a partir de la solución de caolín preparada con poliacrilato de sodio y con ajuste de pH, a una velocidad de barrido de 25 mV s⁻¹.

Como se puede observar en la Figura 33, el voltamperograma con pH ácido se diferencia del anterior (Figura 26) ya que en éste se presenta un proceso (a) en un amplio intervalo de potencial entre 0.3 V y -0.71 V. En este caso, este proceso se atribuye a la reducción del medio y además la reducción de especies de hierro II a hierro metálico y corresponde a lo observado en el diagrama de la Figura 30 en el pH correspondiente. Así mismo, se observa un proceso de reducción (b) con un aumento de corriente catódica a partir de un potencial de -0.71, este al poseer una pendiente pronunciada se atribuye a la evolución de hidrógeno en el electrodo acoplado con la reducción de las especies de Fe²⁺. Al invertir el barrido no se tiene ningún pico de oxidación. Sin embargo, es importante resaltar que en un potencial de -0.7 V vs. SHE se aprecia un cruce en el barrido de la curva con una corriente cercana a 0 A, el cual según la literatura corresponde a un proceso de electrocristalización, y para el presente caso, este proceso podría corresponder al par redox Fe²⁺/Fe⁰.

No obstante, en el diagrama de la Figura 30, a un pH de 1.2 este par redox se presenta a un potencial de - 0.53 V, y como se observa en la Figura 33 este se presentó desplazado a potenciales más negativos; esto puede deberse a que las condiciones interfaciales son distintas ya están presentes especies solidas en la solución.

Sin embargo, el uso de HCl para ajustar el pH puede no ser benéfico, si bien se ha usado este ácido históricamente para disolver hierro y debido a su naturaleza química parece ser una buena alternativa, pero no lo es. Para los subsiguientes procesos, la presencia de cloruros afecta significativamente la estabilidad de algunas soluciones, y propician la corrosión y oxidación de elementos metálicos. Además se considera la presencia de cloruro como un contaminante, es por ello que al hacer la revisión bibliográfica, se encontraron algunos trabajos que utilizan otras alternativas como es el caso de los ácidos orgánicos. Atendiendo el trabajo presentado por Martínez-Luévanos (Martínez-Luévanos et al., 2011) en el cual acompleja especies oxidadas de hierro mediante el uso de ácido oxálico, con una alta eficiencia, por lo que se propone la utilización de dicho ácido para realizar el ajuste de pH, aclarando que todos los procesos electroquímicos son llevados a cabo a temperatura ambiente, y presión atmosférica.

A fin de corroborar el cambio que causa la utilización de ácido oxálico como ajustador de pH, se realizó el estudio electroquímico que se muestra en la Figura 34.

La figura presenta la voltamperometría del caolín contaminado con óxidos de hierro en la curva (BGK). Además para corroborar que las respuestas electroquímicas corresponden a estas especies se presentan los resultados obtenidos sobre la solución sin la presencia de caolín (MED) y el medio electroquímico contaminado con especies de hierro (FE)

Como se observa en la Figura 34, se presentan dos procesos de reducción principales en las tres curvas en las zonas (a) y (b). Los procesos de reducción en la curva MED se presentan en el intervalo de potencial de 0.1 V a -0.52 V para la zona cercana a (a) y de -0.52V a -2.0V para la zona cercana a (b). En la curva FE

el proceso (a) se lleva a cabo en un intervalo de potencial de 0.1V a -0.56V y el proceso (b) en intervalo de potencial de -0.56 a -2.0. La curva BGK también presenta procesos de reducción en la zona cercana a (a) un intervalo de potencial de 0.1 V a -0.64V y en la zona cercana a (b) con un intervalo de potencial de -0.64 V a -2.0V. Al corroborar con el diagrama tipo Pourbaix de la Figura 30, a partir de -0.5V (-0.75 V) se presenta la reducción de especies de hierro; las cuales a un pH de 1.2 corresponden a la reducción de Fe²⁺ a Fe metálico.

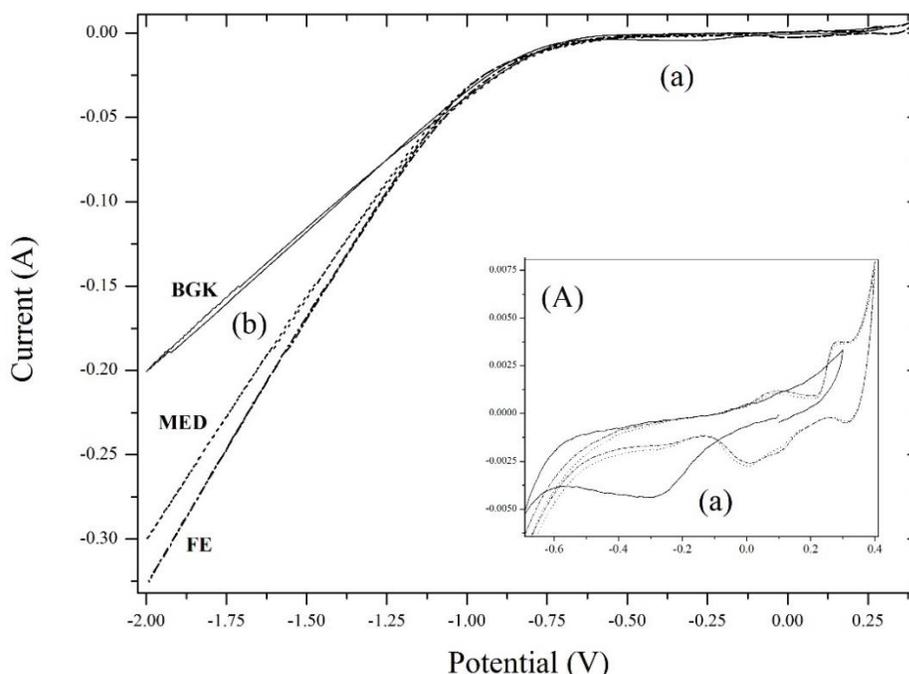


Figura 34. Voltamperogramas obtenidos sobre la solución de caolín (BGK), el medio dispersor (MED) y el medio dispersor contaminado con Fe₂O₃ (FE), a una velocidad de barrido de 25 mv/s E vs. SCE.

Como se aprecia en la ampliación (A), los procesos de reducción y oxidación que se presentan en las curvas MED y FE son idénticos en la zona cercana a (a) en la ampliación de la Figura 34, por lo que éstos se atribuyen exclusivamente a la reducción y oxidación del medio dispersor (curvas trazadas en líneas punteadas). Sin embargo, en las mismas curvas el proceso de reducción cercano a (b) se

presenta con una corriente distinta, por lo que esta diferencia se atribuye a la reducción del óxido férrico Fe_2O_3 con que fue contaminada la solución de la curva FE, acoplado con la evolución de hidrógeno. Para el caso de la curva BGK, puede apreciarse que los procesos de reducción en la zona (a) se presentan en un intervalo de potencial similar a los de las curvas anteriores. Sin embargo, en la zona cercana a (b) de la curva BGK, se observa una respuesta electroquímica con una corriente de reducción menor que la observada en las curvas MED y FE, lo cual también puede atribuirse a que la presencia de sólidos en esta solución cambia las condiciones interfaciales en la superficie del electrodo. Sin embargo, como ya se mencionó es en este intervalo de potencial (de -0.64 V a -2.0V) en el que se lleva a cabo la reducción de las especies de hierro presentes en el caolín con un proceso acoplado con la evolución de hidrógeno.

A fin de corroborar estos datos, se llevó a cabo un estudio cronopotenciométrico sobre la solución BGK el cual se muestra en la Figura 35.

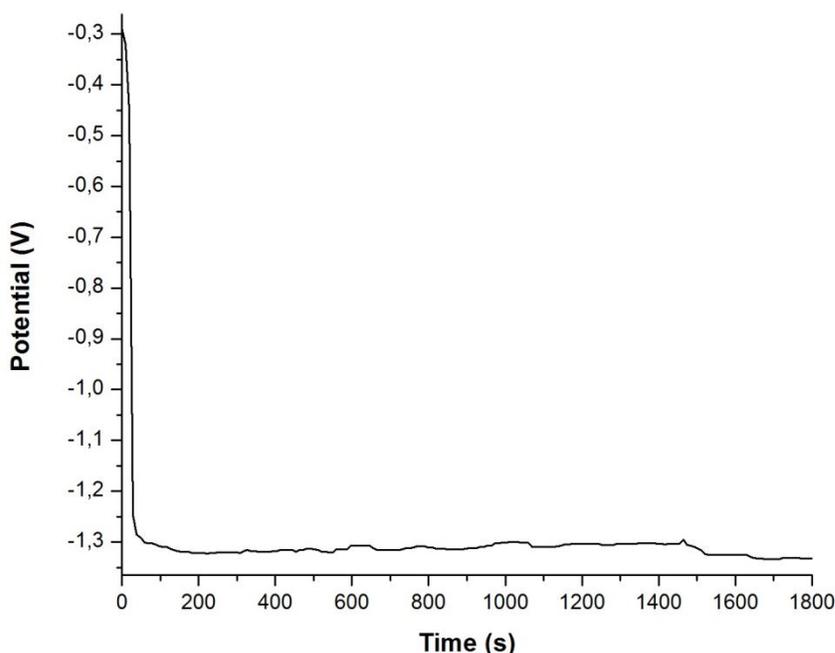


Figura 35. Transitorio cronopotenciométrico de la solución BGK, el cual se llevó a cabo durante 1800 segundos utilizando un arreglo de 3 electrodos con una corriente de -0.09 A.

Como se observa en la Figura 35, se presenta una disminución considerable del potencial hasta -1.25 V en el intervalo de tiempo de 0 a 12 s. A tiempos mayores de 12 s se presenta un potencial de -1.3 V constante para el resto el tiempo de estudio.

Este comportamiento indica que se lleva a cabo la reducción de una especie en la superficie del electrodo que se agota rápidamente y que posteriormente ocurre la reducción constante de otra especie en la solución y ésta no se agota. En este caso la reducción es atribuida a las especies de hierro presentes en la solución de Caolín.

Los resultados presentados hasta este momento, indican que es posible utilizar las soluciones de caolín preparadas con dispersantes industriales como electrolitos para el tratamiento de las especies de hierro oxidadas en el caolín. No obstante debido a la naturaleza del hierro, es necesario ajustar el pH de la solución a un pH ácido para aumentar la estabilidad de las especies; aunque es posible ajustar el pH con ácidos comunes como el HCl, no es recomendable ya que el caolín puede contaminarse y no ser utilizable para los propósitos industriales descritos. Sin embargo el uso de ácidos orgánicos como ajustador de pH es una buena alternativa. Según estos resultados el proceso puede aplicarse utilizando ácido oxálico, en vías de tratar el caolín para aumentar su pureza. Sin embargo, se hace necesario que se realice los tratamientos a mayor tiempo para provocar la reducción masiva del mineral. (Procesos de macroelectrólisis) con la finalidad de causar cambios electroquímicos importantes en la solución y de ser posible el depósito de hierro en la superficie de los electrodos.

Estudios de Macroelectrólisis

En la Figura 36 se muestra la celda electroquímica con arreglo típico de 3 electrodos, con un electrodo de trabajo de Ag en forma de placa. Para realizar el experimento se impuso un potencial de -1.3 V por 24 horas.



Figura 36. Celda electroquímica con arreglo típico de 3 electrodos sobre la cual se realizó el tratamiento de macroelectrólisis por 24 horas.



Figura 37. Solución de caolín después del tratamiento de macroelectrólisis.

En la Figura 37 se aprecia que después del tratamiento por 24 horas el caolín sufrió un cambio de una coloración beige a una coloración blanca. También hubo un asentamiento, después del tratamiento, y al separarse puede observarse que la

solución acuosa tiene una coloración verde-amarillenta. Estos resultados indican que se está llevando a cabo la reducción del hierro y que parte del mismo queda acomplejado en la solución dando esta coloración (Cameselle et al., 1997; de Mesquita et al., 1996; Martínez-Luévanos et al., 2011; Veglió et al., 1998).

Por otro lado, el electrodo presentó un depósito de coloración café rojizo, el cual corresponde al hierro depositado. No obstante, se presentó un fenómeno secundario en la superficie del electrodo de Ag, las partículas sólidas de la arcilla se adhieren con mucha facilidad a la superficie. Este mismo fenómeno se observó desde los trabajos previos (Flores-Segura, 2010; Flores Segura et al., 2012), en dónde se determinó que la presencia de partículas sólidas de la arcilla cambia considerablemente la interacción entre la solución y la superficie del electrodo. Esto se debe a que las partículas de caolinita poseen cargas superficiales. Según Murray (Murray, 2006b), las partículas poseen forma de platos hexagonales y una carga superficial negativa en ambas caras del plato, siendo esta la carga predominante. Por otra parte, la superficie restante (la cual corresponde a los bordes de los platos), tiene una carga superficial positiva.

Para dar una idea clara de la distribución de cargas, estas se representan en la Figura 38.

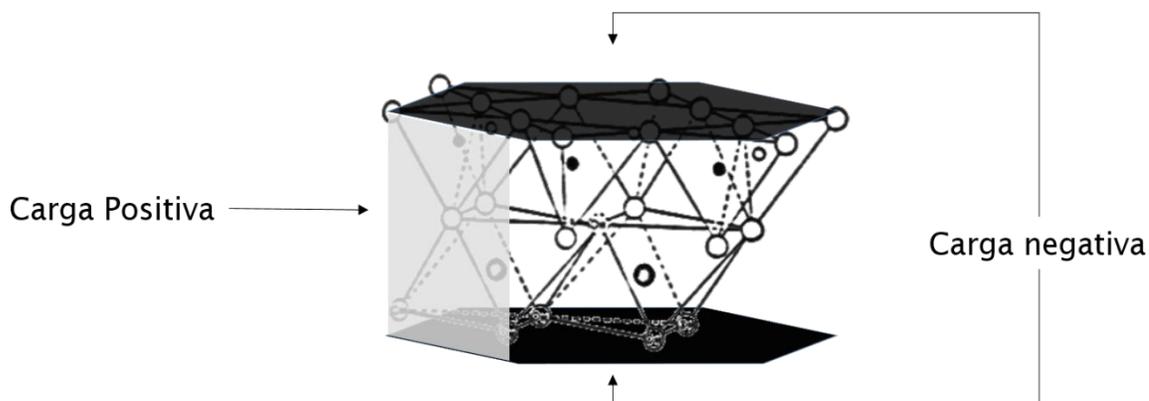


Figura 38. Ilustración de la distribución de la carga en la molécula de la caolinita.

Es de suma importancia esta característica de la caolinita ya que se ha mencionado, durante los procesos de microelectrólisis las partículas se adhieren a los electrodos, tanto al cátodo como al ánodo. La distribución de cargas en las partículas de caolinita explica este fenómeno.

La Figura 39 muestra una fotografía de cómo las partículas de caolín se adhirieron a la superficie del contra electrodo.



Figura 39. Fotografía del contraelectrodo después del tratamiento electroquímico.

Adicionalmente, la evolución de gases en la superficie del electrodo de trabajo y el contra electrodo, provoca la deshidratación paulatina de la solución contribuyendo a la acumulación progresiva de partículas de arcilla en la superficie de los electrodos. Debido a este fenómeno, el proceso no puede llevarse a cabo por largos periodos de tiempo, ya que se va formando una capa que cubre la superficie de los electrodos, sobre todo el ánodo, y al pasar cierto tiempo esta capa impide la conducción de corriente eléctrica y, por lo tanto, que la reacción de reducción se lleve a cabo. Es por ello que después de cada microelectrólisis fue necesario limpiar la superficie de ambos electrodos. También, a causa de este efecto, se determinó que la configuración del electrodo es importante para los estudios de macroelectrólisis. El electrodo de Ag en forma de placa propicia la adherencia de

las partículas de caolín, debido a su superficie plana. Debido a esto, se propuso cambiar el electrodo con configuración de placa a un electrodo con configuración de alambre por dos razones principales:

- ✓ Aumentar el área superficial del electrodo de trabajo.
- ✓ Aprovechar la geometría cilíndrica del alambre para disminuir la adherencia de las partículas a la superficie.

Es por ello que en los estudios de macroelectrólisis se utilizaron las tres configuraciones, sobre todo en las celdas de 250 ml. Los resultados de las configuraciones siguientes se presentan a continuación.

Electrodo en Forma de Alambre

Se realizaron estudios de macroelectrólisis en una celda con electroquímica de 3 electrodos con un electrodo de trabajo de Ag en forma de alambre, como se muestra en las fotografías de la Figura 40 , con la solución de caolín con ajuste de pH=1.2 durante un tiempo de 24 horas.

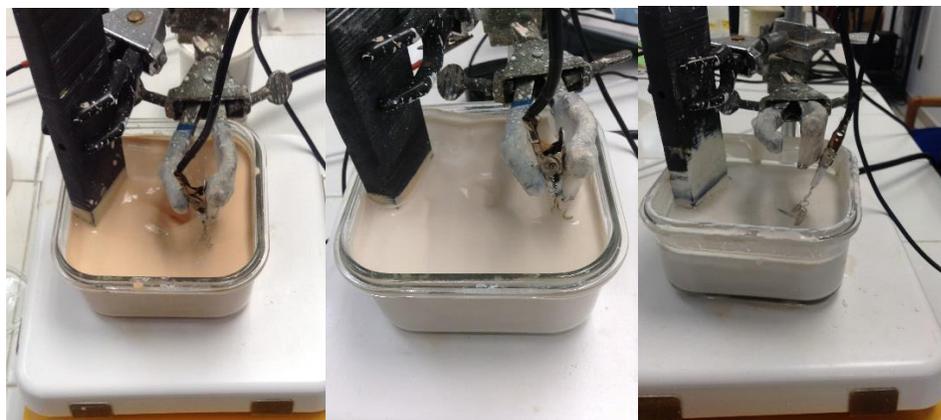


Figura 40. Fotografías de la evolución del blanqueamiento de caolín beige con un volumen de 250 ml.

Como puede observarse, se lleva a cabo un proceso de blanqueamiento del mineral; las fotografías fueron tomadas a 0, 8 y 24 horas. La solución va cambiando

de coloración, del beige que tiene originalmente la arcilla, a un blanquecino amarillento y finalmente a una solución aparentemente blanca.

En este caso, también hubo un asentamiento después de terminado el proceso y la solución quedó con una coloración amarillenta-verdosa.

Así mismo, después del proceso de macroelectrólisis se formó un depósito en la superficie de los electrodos de coloración café rojiza, pero también ocurrió un oscurecimiento de la superficie del electrodo, la cual se debe a la evolución de hidrógeno como se muestra en la Figura 41.

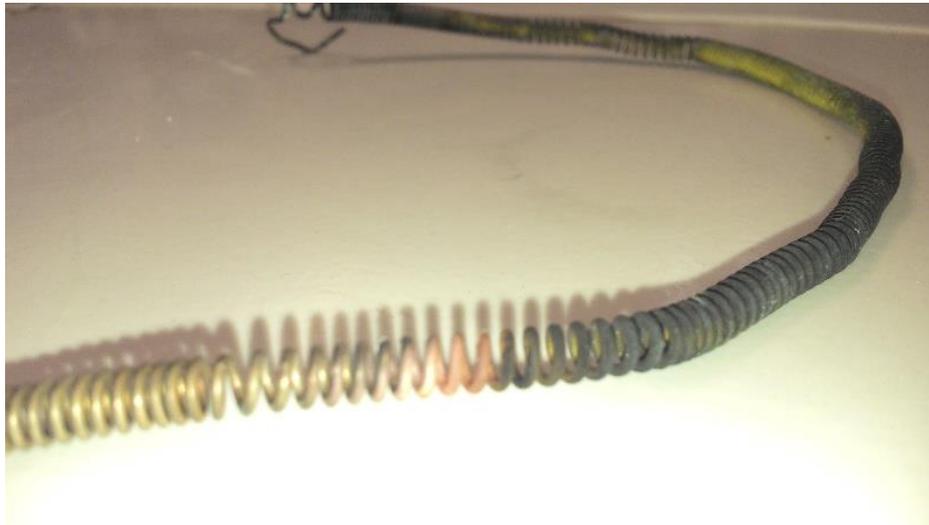


Figura 41. Fotografía del electrodo en forma de alambre después de realizar el experimento en un volumen de 2500 ml por 24 horas.

Electrodo en Forma de Disco rotatorio

En la Figura 42 se muestran dos fotografías del reactor electroquímico de 250 ml de solución de caolín con un electrodo de Ag en forma de disco rotatorio. El pH de la solución fue de 1.2, y se utilizó una velocidad arbitraria de 1500 rpm. El diámetro del electrodo fue de 7mm y se aplicó el mismo potencial de 1.3 V de los experimentos anteriores.

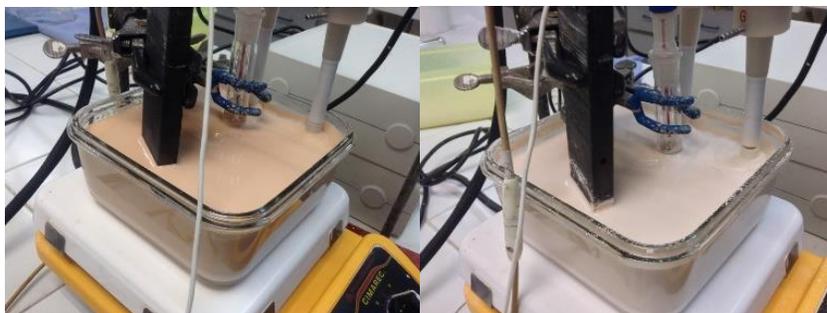


Figura 42. Fotografías de la evolución del proceso de blanqueo.

En la Figura 42 se aprecia la disposición del reactor electroquímico con disco rotatorio, así como la evolución en el proceso de blanqueamiento en este reactor. Como se puede observar, de manera similar que en las configuraciones presentadas con anterioridad, ocurre un blanqueamiento de la solución. Durante el proceso de macroelectrólisis se observaron burbujas en la superficie de la solución, las cuales se deben a la hidrólisis del agua, también se observó que la corriente durante el proceso de blanqueo permaneció casi constante durante la mayor parte del tiempo.

Al finalizar el proceso de blanqueo, pudo observarse que en la superficie del electrodo se formó un depósito de coloración café rojizo, y que la cantidad de partículas sólidas fue mínima. También se observó que el electrodo no presentó ningún oscurecimiento como en el caso de la configuración en forma de alambre, por lo que se puede decir que esta configuración no permite la residencia de los gases que evolucionan haciendo que pueda llevarse a cabo durante más tiempo.

En base a estos resultados se determinó que la mejor configuración para llevar a cabo este proceso de blanqueo de caolín es el disco rotatorio. No obstante, a fin de conocer cuál es el comportamiento electroquímico de los 3 electrodos de Ag se realizó una comparación por medio de voltamperometrías cíclicas que se muestran enseguida.

La muestra las voltamperometrías cíclicas de una solución de caolín con ajuste de pH con ácido oxálico y las diferentes configuraciones de electrodo. Figura 43

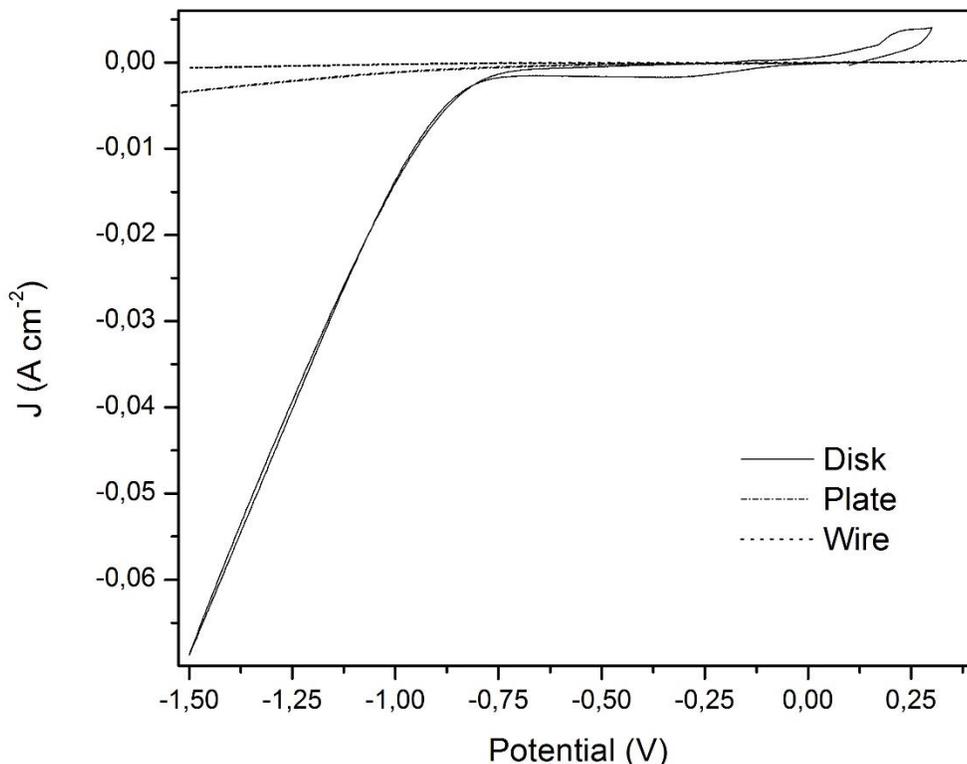


Figura 43. Voltamperometrías cíclicas de los diferentes tipos de electrodos: Placa, Disco y alambre.

Como puede apreciarse en la Figura 43, la principal diferencia entre los 3 tipos de electrodo de Ag se encuentra en la densidad de corriente para un mismo potencial. En la curva del electrodo en forma de placa (plate) se aprecia que, por ejemplo, para un potencial de -1.2 V presenta una densidad de corriente de -0.001986 A cm⁻². Mientras que para el electrodo en forma de disco rotatorio y en forma de alambre, al mismo potencial presenta una densidad de corriente de -0.34743 A cm⁻² y de -0.2.471 E-4 A cm⁻², respectivamente.

En esta comparativa, el que presenta la mayor densidad de corriente a ese potencial es el electrodo en forma de disco rotatorio, con un valor de -0.34743 A cm⁻². Este comportamiento que presentan los electrodos se debe principalmente a su geometría y a la hidrodinámica entre la solución y la superficie de los electrodos, así por ejemplo, el electrodo en forma de alambre debido a su geometría cilíndrica, permite la reducción de las especies de hierro disminuyendo la evolución de hidrógeno. No obstante, el proceso se lleva a cabo de forma lenta y la geometría

del electrodo permite un mayor tiempo de residencia del hidrógeno gaseoso en la superficie inhibiendo la reducción de hierro y oscureciendo el depósito.

Por otro lado, en cuanto al electrodo en forma de placa, tiene las desventajas descritas con anterioridad, su geometría aumenta la posibilidad de que las partículas sólidas de caolín se adhieran a la superficie a pesar de que exista agitación por convección en el sistema,

El electrodo con configuración de disco rotatorio combina dos características importantes, la primera es que tiene una superficie plana que aumenta la efectividad del proceso, y la segunda es que la rotación no permite que las partículas sólidas de arcilla se adhieran a la superficie ni que el hidrógeno evolucionado permanezca en la superficie, por lo que el proceso puede llevarse a cabo a tiempos más largos.

Estos resultados demuestran que la configuración del electrodo tiene una influencia directa sobre la manera en que se lleva a cabo el proceso de reducción en la solución de caolín. Y que la mejor configuración para llevar a cabo el proceso es mediante un electrodo en forma de disco rotatorio.

En base a las observaciones anteriores y a fin de optimizar la reducción de las especies de hierro en la solución de caolín, se estudian diversos parámetros que pueden modificar la velocidad de reducción de las especies de hierro en la siguiente sección.

Variación de Parámetros durante la macroelectrólisis con electrodo en forma de Disco Rotatorio (Velocidad de Rotación, tiempo de electrodeposición, exposición ultrasónica)

A fin de evaluar si el proceso de reducción de las especies de hierro es afectado por el transporte de masa, se realizaron los experimentos que se describen a continuación.

Velocidad de Rotación

Se estudió la influencia de la velocidad de rotación del electrodo en el intervalo de 1500 a 6500 rpm al realizar la electrodeposición aplicando un potencial de celda de - 1.3 V durante 2 hora sobre el electrodo de Ag en forma de disco rotatorio.

En la figura 19 se presentan los análisis por EDS de los depósitos obtenidos a las velocidades de 1500, 2500, 4000 y 6500 rpm.

Como se observa en la Figura 44, las diferentes velocidades de rotación aplicadas durante la electrodeposición, tienen una influencia en la cantidad de hierro depositada en la superficie del electrodo. Cuando se imponen velocidades de 1500, 2500 y 4000 rpm, la cantidad de depósito de hierro tiende a aumentar ya que como se aprecia el espectro correspondiente al hierro, es mayor en la de 2500 y 4000 rpm y menor a una velocidad de 6500 rpm. Esto puede deberse a que a esta velocidades el régimen de flujo no permite que se lleve a cabo el electrodeposición. Estos datos se corroboran mediante un análisis de absorción atómica realizado posteriormente, cuyos resultados se muestran en la Figura 45.

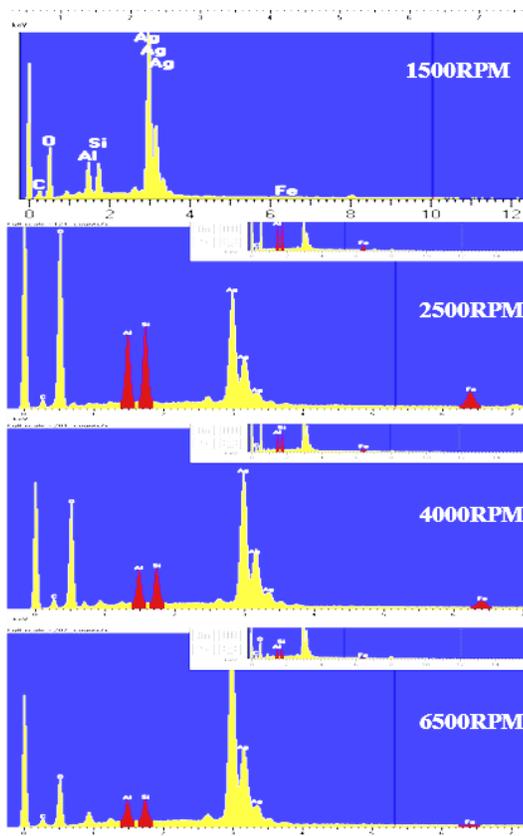


Figura 44. Espectros EDS de la superficie de los electrodos a distintas velocidades de rotación.

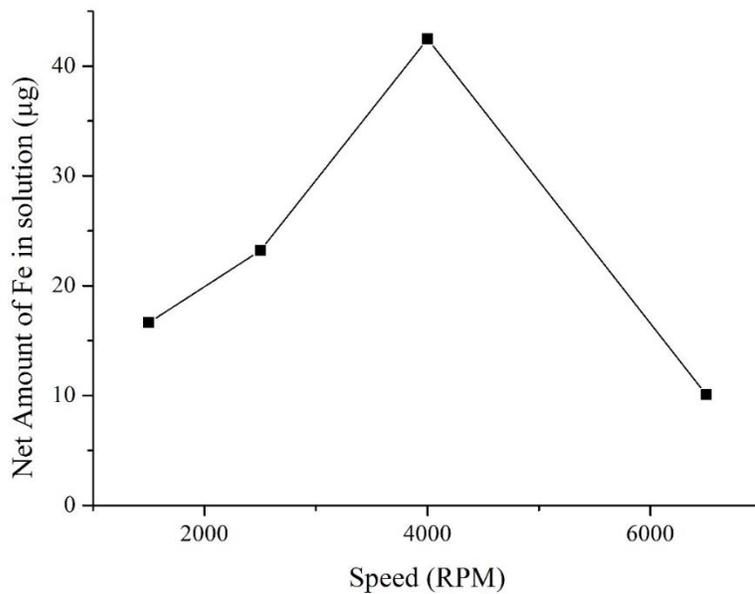


Figura 45. Gráfico de la cantidad de hierro depositada con respecto a la velocidad de rotación del electrodo.

En la Figura 45 se corrobora que existe una tendencia de aumento en la cantidad de Hierro electro depositado conforme se aumenta la velocidad, a partir de 1500 rpm y hasta 4000 rpm. Esto indica que la agitación en la solución durante el proceso de electrodeposición, favorece el transporte de masa de las especies de hierro presentes en la arcilla de caolín hacia la superficie del electrodo. Al aumentar la velocidad a 6500 rpm, las condiciones dejan de ser favorables para el electrodepósito, lo cual puede ser atribuido a que a partir de 4000 rpm el régimen de flujo es distinto.

Tiempo de electrólisis

Tomando en cuenta estos datos, se realizó el mismo proceso electroquímico aplicando la velocidad de agitación de 2500 rpm a distintos tiempos, dichos resultados se muestran en la Figura 46.

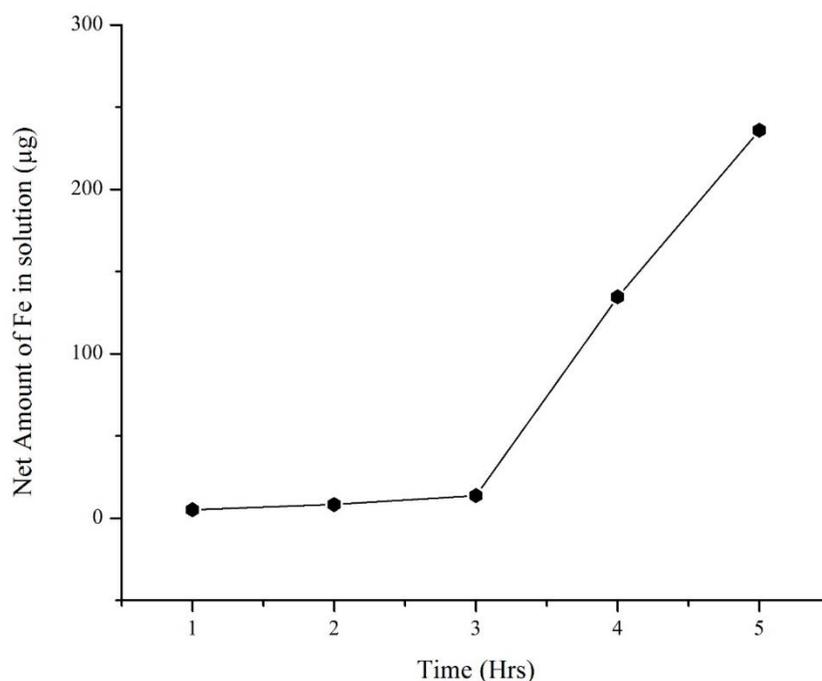


Figura 46. Gráfico de la cantidad de hierro depositada a 2500rpm, variando el tiempo de electrodeposición.

Como se observa en la Figura 46 la cantidad de hierro depositada tiende a aumentar conforme se aumenta el tiempo de electrólisis. Así mismo, se puede asegurar que

las condiciones de velocidad de agitación y energéticas de potencial son propicias para que el proceso se lleve a cabo continuamente. Con dichas condiciones el depósito continuo ayudaría a disminuir la cantidad de hierro presente en el caolín lo cual aumentaría su pureza.

En la Figura 47 se muestra una micrografía y mapeo de elementos de una sección de superficie del electrodo de plata después de 2 horas de iniciado el proceso de deposición al imponer un potencial de -1.3 V y una velocidad de agitación de 2500 rpm.

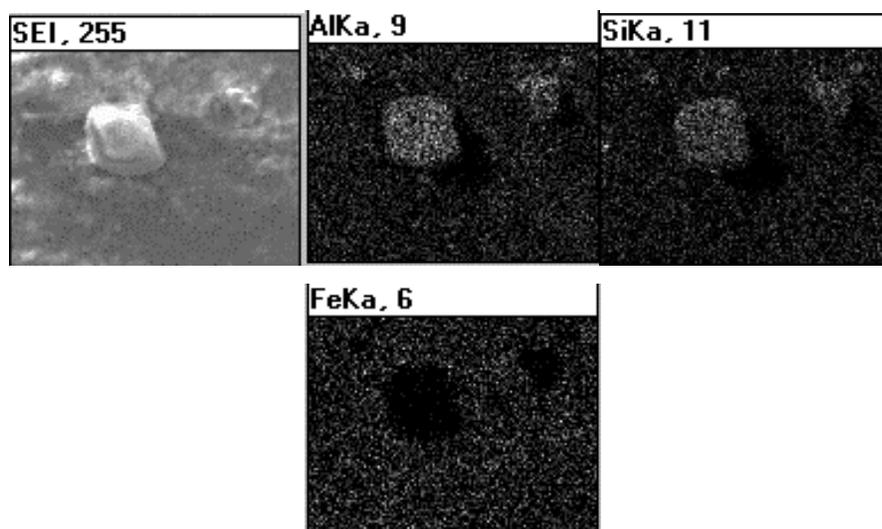


Figura 47. Micrografía y mapeo de aluminio (AlKa), silicio (SiKa) y hierro (FeKa) del depósito de hierro sobre la superficie del electrodo.

Como se observa en la Figura 47, pueden distinguirse en el primer plano del cuadro SEI una partícula la cual se presume es de caolín, y al fondo la superficie del electrodo. Al realizar el mapeo elemental de Al y Si (los cuales componen el caolín) se corroboró que la partícula observada en el primer plano corresponde a una partícula de la arcilla adherida, ya que en el cuadro AlKa y SiKa, puede distinguirse que tienen una alta concentración en esta zona y que además están dispersos sobre toda la superficie. Por otra parte, con respecto al mapeo de hierro, como se observa en cuadro FeKa, éste está disperso por toda la superficie, exceptuando la zona dónde se encuentra la partícula observada en primer plano, esto indica que

efectivamente el depósito de hierro se lleva a cabo en el área superficial del electrodo de plata

Exposición a Ultra-sonicación

La exposición al ultrasonido puede también favorecer los depósitos, debido a que como lo indica F. Franco y colaboradores (Franco et al., 2004) al imponer ultrasonido al caolín en solución, las partículas se ordenan de acuerdo a las ondas ultrasónicas, esto permite que las partículas de mayor tamaño disminuyan su tamaño. En base a esto, se presume que al ordenarse y reducir su tamaño, las impurezas quedan libres en el seno de la solución permitiendo una mejor dispersión aumentando la efectividad del tratamiento electroquímico sobre las especies de hierro.

A fin de corroborar esta teoría se realizó la electrodeposición a potencial controlado de -1.3 V con una agitación de 2500 rpm durante 1 hora con exposición previa a ultrasonido de 30 y 60 minutos. Las micrografías de este estudio se muestran en las figuras Figura 48 y Figura 49 respectivamente.

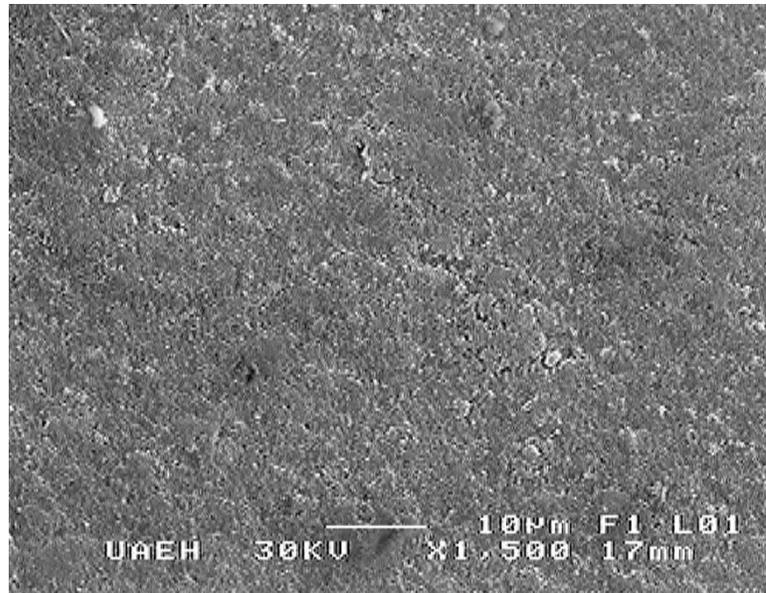


Figura 48. Micrografía de la superficie del electrodo después de una hora de electrólisis a 2500 rpm con 30 minutos de ultrasonido como tratamiento previo.

Al observar mediante microscopía la superficie del electrodo de Ag después de realizar la macroelectrólisis y con tratamiento previo de con ultrasonido se aprecia una clara diferencia conforme se incrementa el tiempo. Como se aprecia en la Figura 48 existe una capa que cubre la superficie del electrodo, se presume que dicha capa está formada por una mezcla de depósito de hierro además de algunas partículas de caolinita que se adhieren a la superficie. El análisis por EDS de esta superficie, arrojó que contiene un 3.21% de hierro. En la Figura 49 se aprecia pequeños cristales cúbicos en toda la superficie del electrodo, el correspondiente análisis EDS arrojó que en este caso se tiene un 33.12 % de contenido de hierro en la superficie, y el porcentaje restante corresponde a los componentes de la arcilla.

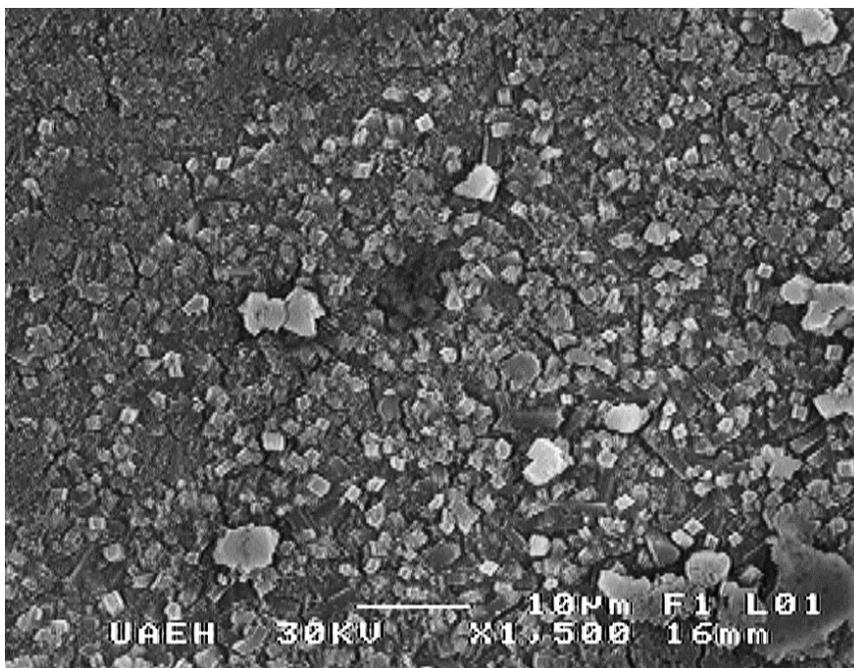


Figura 49. Micrografía de la superficie del electrodo después de una hora de electrólisis a 2500 rpm con 60 minutos de ultrasonido como tratamiento previo.

Hasta el momento, los resultados que se han presentado indican que es posible llevar el proceso de reducción de óxidos de hierro del caolín por medio de técnicas electroquímicas, con la finalidad de purificar dicho mineral. Las condiciones dónde se lleva a cabo el blanqueo son: rango de potencial de -0.5 V a -2.0 V , con un electrodo de Ag en forma de disco rotatorio a una velocidad de 2500 rpm, ajuste de pH a 1.2 con ácido oxálico, con tratamiento ultrasónico y a temperatura ambiente. Dichos resultados son la base para plantear la metodología. Sin embargo con la finalidad de probar si estas condiciones pueden ser escaladas a un nivel semi-industrial o industrial se realiza el estudio de escalamiento que se presenta en la siguiente sección.

Escalamiento

Como se ha mencionado, la configuración que favorece la reducción electroquímica de hierro es la de disco rotatorio. No obstante, la velocidad de rotación tiene influencia directa en la interacción interfacial entre la solución y la superficie del electrodo. Como se mostró con anterioridad, la aplicación de distintas velocidades

de rotación causa que la cantidad de hierro depositado en el electrodo sea distinta para las mismas condiciones energéticas, aunado a ello también se corroboró que existen distintos factores que afectan el proceso de deposición. Sin embargo, gracias a estos estudios, se puede determinar cómo mantener las condiciones óptimas para llevar a cabo el proceso de interés.

Para mantener dichas condiciones a distintas escalas se utilizó el cálculo del número de Reynolds en disco rotatorio, dicho cálculo se realizó mediante la Ec. 1 (Walsh et al., 2000):

$$Re = r^2 \frac{\omega}{\nu} \quad Ec. 1$$

El número de Reynolds resultante fue de **1.9635** correspondiente a un flujo laminar a una velocidad de 4000 rpm. A esta velocidad es donde se obtuvo una mayor cantidad de hierro depositado.

Con esta información, se determinó la velocidad a aplicar en el disco rotatorio a diferentes escalas. Así que el proceso de electrólisis se llevó a cabo en celdas electroquímicas de distintas capacidades, a saber: 50, 250, 1000 y 2500 ml, las cuales se muestran en las figuras Figura 50, Figura 51, Figura 52 y Figura 53 respectivamente.



Figura 50. Celda electroquímica de 50ml.



Figura 51. Celda electroquímica de 250ml

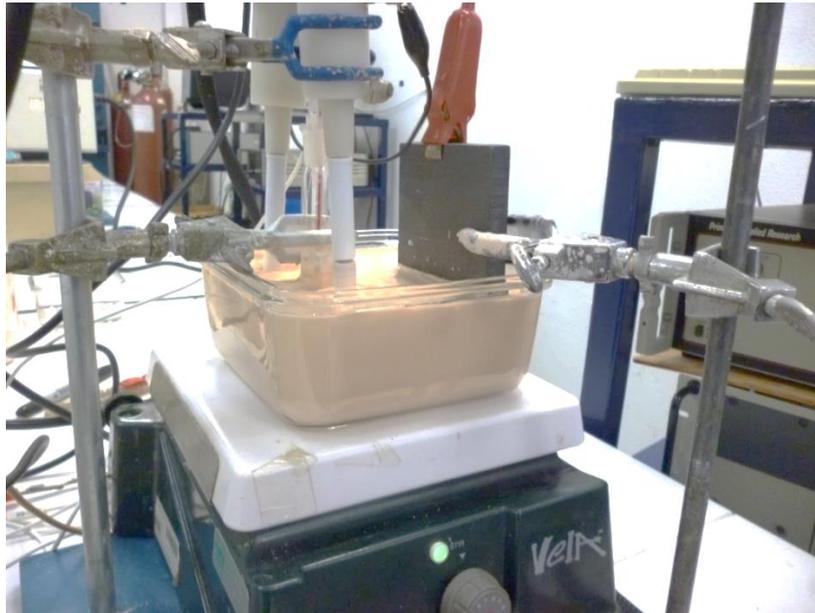


Figura 52. Celda electroquímica de 1000ml.



Figura 53. Celda electroquímica de 2500ml.

La geometría de la celda, tiene influencia sobre el número de Reynolds y el flujo que se presenta en la superficie del electrodo, pero como puede observarse en las figuras, la única celda distinta en el presente trabajo es la de 50ml y todas las demás celdas tienen sustancialmente la misma geometría. Debido a que el presente trabajo opta por realizar condiciones parecidas a las industriales, en donde la mayoría de los reactores tipo batch son cuadrados o rectangulares, se considera que todas las celdas tienen la misma geometría, por lo que el cálculo del Reynolds se obtiene de la misma manera.

Mediante el número de Reynolds obtenido se realizó el cálculo de la velocidad según el radio del electrodo utilizado. En el presente trabajo se utilizaron tres diámetros de electrodo lo cual implica que la velocidad de rotación debe adecuarse para mantener el número de Reynolds. En la Tabla 7 se muestran las velocidades utilizadas en cada diámetro.

Tabla 7. Velocidad de rotación de los electrodos según su diámetro.

Diámetro	RPM
7.5mm	4000.
23mm	425.331
42mm	127.551

En el tratamiento electroquímico que se aplicó en las celdas de 50 ml y 250 ml se utilizó el disco rotatorio de 7.5 mm mientras que en la celda de 1000 ml se utilizaron electrodos de 23mm de diámetro. Finalmente para el tratamiento electroquímico de la celda de 2500 ml la cual corresponde a una escala de 1:10 se utilizaron electrodos de 42mm de diámetro. Cabe aclarar que con el propósito de reducir el tiempo de tratamiento electroquímico en las celdas de 1000 y 2500ml se utilizaron dos electrodos de trabajo en vez de uno.

Al aplicar el tratamiento electroquímico en todas las celdas se obtuvieron resultados similares como el cambio en la coloración de la arcilla, además de que el la

superficie de los electrodos se obtuvieron depósitos de coloración café rojizo. Estos resultados se muestran en las figuras Figura 54, Figura 55y Figura 56.

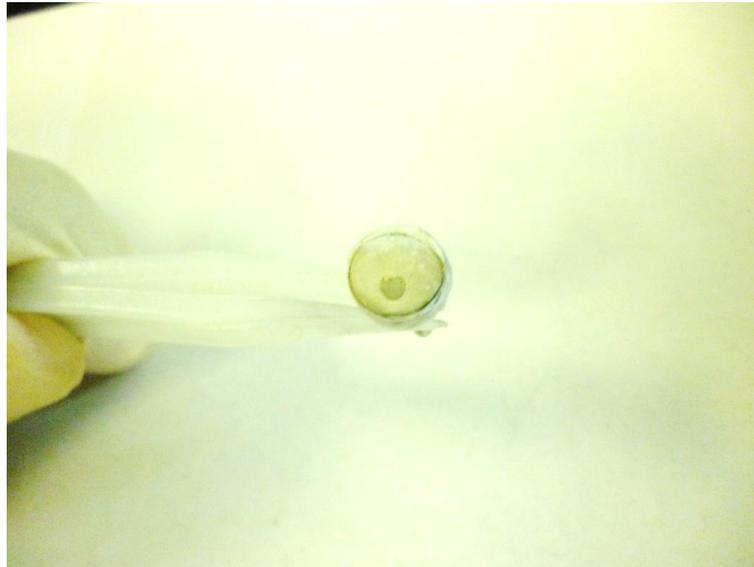


Figura 54. Electrodo de 7.5 mm de diámetro en el cual se observa un depósito después del tratamiento electroquímico en la arcilla de caolín.



Figura 55. Electrodo de 23 mm de diámetro en el cual se observa un depósito después del tratamiento electroquímico en la arcilla de caolín.

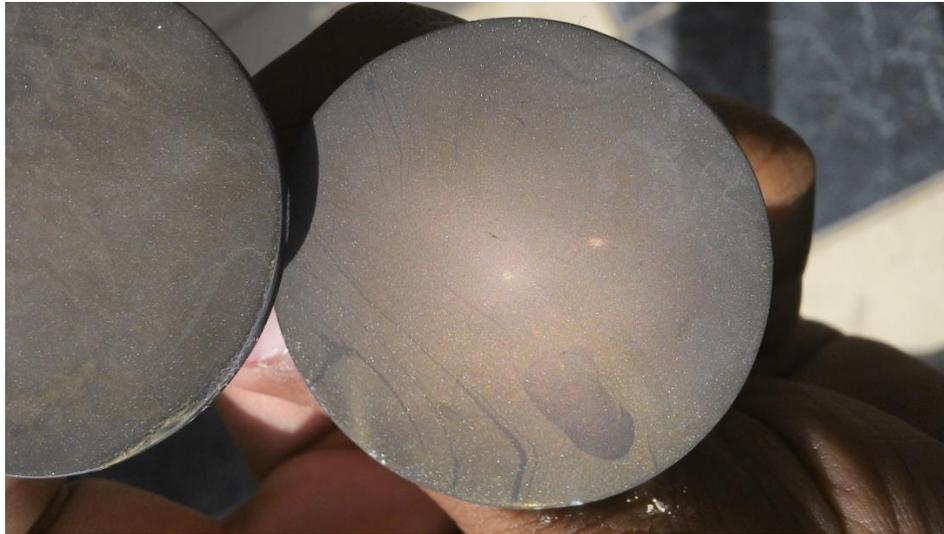


Figura 56. Electrodo de 7.5 mm de diámetro en el cual se observa un depósito después del tratamiento electroquímico en la arcilla de caolín.

Al realizar el análisis la superficie de los electrodos de Ag de 7mm mediante MEB, se observó que se presentan depósitos que por su morfología corresponden a depósitos metálicos, como se muestra en la Figura 57. Como se puede apreciar se presentan depósitos con formas geométricas definidas.

Como puede observarse en la figura Figura 57, los depósitos metálicos se presentan con en forma de figuras geométricas bien definidas, algunas cúbicas y otras en forma de espigas que indican el crecimiento del depósito en la dirección de rotación del electrodo.

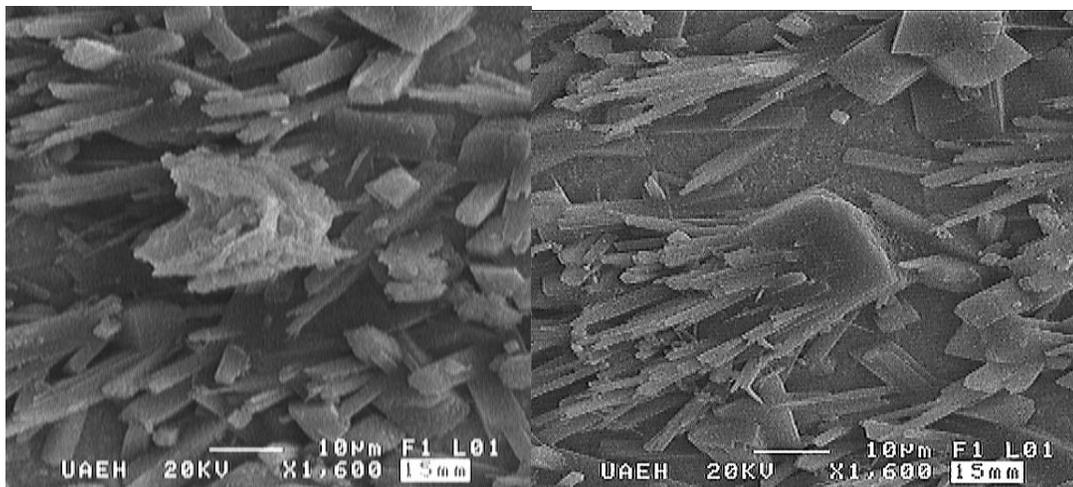


Figura 57. Micrografías del electrodo de 7.5 mm de diámetro en el cual se observa un depósito después del tratamiento electroquímico en la arcilla de caolín.

A fin de corroborar que estos resultados se tratan de depósitos de hierro, se realizó el respectivo análisis por EDS cuyo espectro se muestra en la Figura 58.

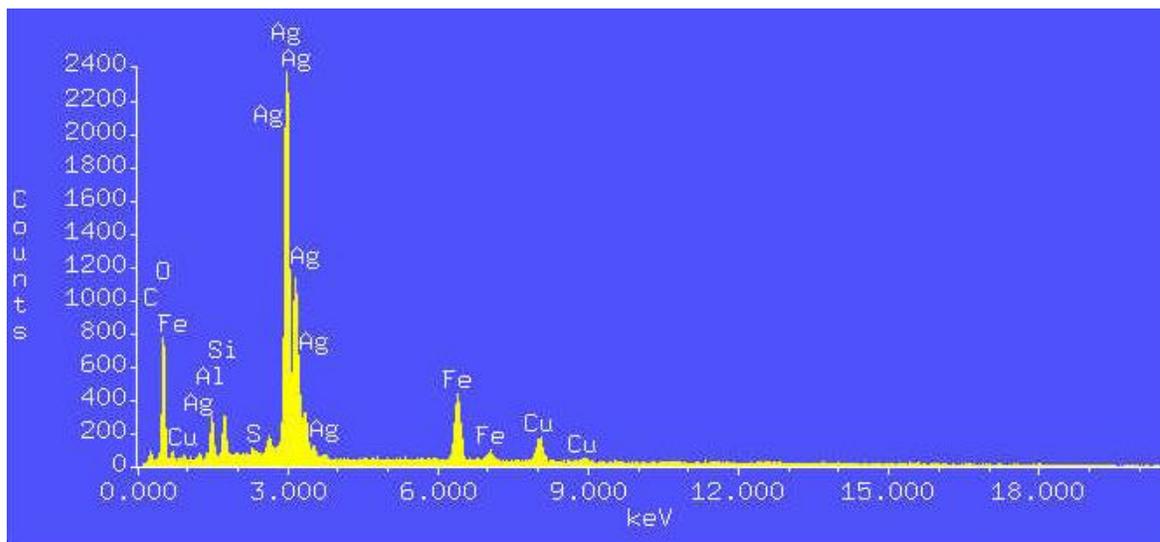


Figura 58. EDS del Electrodo de 7.5 mm de diámetro después del tratamiento electroquímico en la arcilla de caolín.

Como puede corroborarse en el estudio de la superficie del electrodo por EDS, la presencia de hierro es notoria, la cual corresponde a un 33.12% según los datos arrojados por el equipo.

Al realizar el mismo estudio sobre la superficie del electrodo de Ag de 23mm se corrobora un resultado similar, cambiando ligeramente la morfología de los depósitos, la Figura 59 se muestran las micrografías correspondientes a este electrodo.

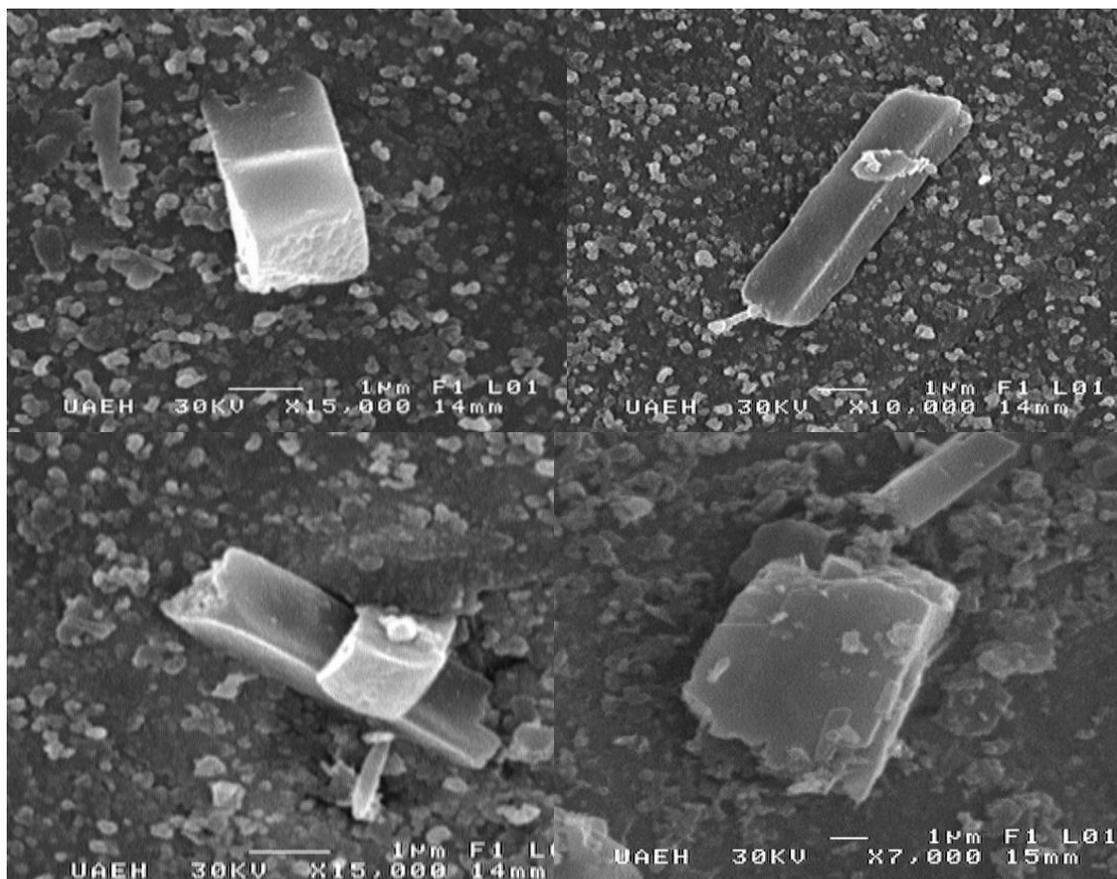


Figura 59. Micrografías obtenidas del electrodo de 23 mm de después del tratamiento electroquímico en la arcilla de caolín.

Como se observa en las micrografías anteriores, puede notarse la presencia de depósitos con formas que tienden a ser prismáticas o cúbicas, estas morfologías corresponden a depósitos metálicos de hierro. Esto fue corroborado con el respectivo estudio por EDS, obteniendo un resultado similar al del estudio realizado en el electrodo de 7.5 mm.

Cabe aclarar que debido a las dificultades técnicas para realizar el mismo estudio en los electrodos de Ag de 42mm de diámetro, este no se realizó. Pero, debido a

que los depósitos que presentaron son muy similares en coloración a los anteriores, se puede asegurar que las morfologías de los depósitos son similares también.

Después de observar los resultados presentados en esta sección, se ha corroborado que puede realizarse el escalamiento sistemático del proceso de tratamiento electroquímico del caolín por medio de técnicas electroquímicas. Cabe mencionar que a lo largo de la investigación se ha utilizado como base la celda electroquímica tipo batch de 250 ml con un arreglo como el que se presenta en la Figura 17; dado esto, la celda de 2500 ml de la Figura 53 representaría un escalamiento 1:10. Sin embargo, los resultados realizados con la celda de 2500 ml no fueron los mismo que en las demás celdas, esto se debe a que la construcción de esta celda tuvo que realizarse con una relación geométrica distinta, como se observa en la Figura 53. Al haber observado esto, se llegó a la determinación que el presente trabajo de investigación, en estos estudios de escalamiento, se centró en el control de la hidrodinámica interfacial entre el electrodo y la solución. Al controlar dicho parámetro, aunado a las demás condiciones mencionadas, la disminución y reducción de las especies de hierro presentes en el caolín se lleva a cabo.

Pero, es de suma importancia controlar también la ingeniería del reactor en cuanto a la hidrodinámica interna. Como se demostró, no hay una diferencia significativa en los resultados obtenidos entre las celdas de 50, 250, y 100 ml, aclarando nuevamente que la geometría de la celda de 50 ml se desprecia debido a que tiene un volumen pequeño y los resultados son similares; si se observan las Figuras Figura 51 y Figura 52, puede notarse que su geometría es proporcional en el volumen, por lo que esta geometría es benéfico para llevar a cabo el proceso electroquímico, no obstante, la relación entre esta geometría y la hidrodinámica del reactor no fue estudiada en el presente trabajo y los resultados de la celda de 2500 ml demuestran que este aspecto debe tomarse en cuenta para el escalamiento.

En este sentido, y en base a los resultados de la celda de 50ml, 250 ml, y 1000 ml, se puede decir que el proceso fue llevado con efectividad y escalado entre esas celdas. Si tomamos en cuenta la celda de menor volumen, la de 50 ml, se asegura

que fue escalado el proceso electroquímico de 1:5 y de 1:20 sin cambiar las condiciones hidrodinámicas internas del reactor.

Con base en estas consideraciones, se asegura que este proceso puede ser escalado a distintos niveles, incluso se puede llegar a nivel industrial. Sin embargo, es importante tomar en cuenta la ingeniería del reactor y no sólo la ingeniería del electrodo para que esto se lleve a cabo de forma sistemática.

Por otro lado, con los resultados obtenidos la evaluación de los parámetros de eficiencia de corriente (Φ^e), rendimiento espacio-tiempo (Φ^{ST}) y consumo de energía (E_s), asociados al tratamiento electroquímico del caolín, pueden ser calculados a fin de dar una idea ingenieril del desarrollo del proceso y su correcto escalamiento, dichos parámetros se calculan a continuación.

Evaluación de Figuras de Mérito

Eficiencia de corriente Φ^e .

En la práctica, es importante reconocer que en este tipo de procesos existe la posibilidad de que existan reacciones secundarias. Esto se puede contemplar definiendo una eficiencia de corriente Φ^e , como la fracción de la carga eléctrica utilizada para la reacción primaria (deseada).

$$\Phi^e = \frac{Q}{Q_{TOTAL}} \quad \text{Ec. 2}$$

Donde Q_{TOTAL} es la carga eléctrica total y Q es la carga necesaria para el cambio químico de interés. La eficiencia en corriente tendrá valores en el rango $0 < \Phi^e < 1$; por lo general se expresa en porcentaje multiplicando la parte derecha de la ecuación por 100. Una ecuación alternativa para definir la eficiencia de corriente Φ^e es:

$$\Phi^e = \frac{W_j}{W} \quad \text{Ec. 3}$$

Donde W_j es el peso de metal j depositado y W el peso del depósito j que debería ser obtenido al imponer una corriente durante cierto tiempo. Debido a la naturaleza del presente trabajo de investigación, estas masas se tomarán en cuenta en base a la caracterización final (que se presentará más adelante), dichas masas son la masa inicial del caolín original y la masa final del caolín tratado.

Tomando en cuenta estos datos, la Φ^e es de **56.76%**.

Consumo de energía (E_s)

Es importante considerar la contribución del voltaje de la celda al costo global en las celdas electrolíticas, a corriente constante. El consumo de energía electrolítica se puede referir por la cantidad unitaria de materia o volumen de especies a través de las leyes de Faraday. El consumo de energía molar está dado por:

$$E_s = -\frac{nFE}{\Phi^e} \quad \text{Ec. 4}$$

Donde n es el número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday, E es el potencial de celda y Φ^e la eficiencia de corriente

Sustituyendo estos valores con los valores obtenidos en este trabajo tenemos:

$$E_s = -\frac{3e^-F(1.3)}{\Phi^e} = 3.2980 \text{ KWh/Kg} \quad \text{Ec. 5}$$

Rendimiento espacio-tiempo (\square_{ST}).

Es importante tener parámetros de funcionamiento simple que describan los costos de inversión para un reactor electroquímico. El rendimiento espacio tiempo \square_{ST} es la masa de producto por unidad de tiempo (dw/dt), el cual puede ser obtenido en una unidad de volumen de reactor V_R .

$$\rho_{ST} = \left(\frac{1}{V_R}\right) \left(\frac{dW}{dt}\right) \quad Ec. 6$$

En un sistema a volumen constante, dw/dt puede ser expresado en términos del cambio de la concentración, el peso molecular de las especies y el flujo volumétrico. Mediante la aplicación de las leyes de Faraday bajo condiciones de corriente constante permite que dw/dt se pueda expresar como:

$$\rho_{ST} = \frac{\Phi^e i M}{n F V_R} \quad Ec. 7$$

Donde n es el número de electrones, F es la constante de Faraday, E el potencial, Φ^e la eficiencia de corriente, M es la masa atómica y V_R es el volumen del reactor.

$$\rho_{ST} = 5.693 E - 5 \text{ Kg/sm}^3 \quad Ec. 8$$

Los valores de las figuras de mérito indican que se tiene una baja eficiencia de corriente, un alto consumo de energía y un bajo rendimiento espacio tiempo, lo cual indica podría indicar que el proceso electroquímico de la reducción de Fe no es eficiente: Esto indica que durante el proceso de tratamiento electroquímico del caolín, se llevan a cabo reacciones secundarias que consumen una gran cantidad de energía. Entre esas reacciones se encuentra la evolución de hidrógeno que como se ha mencionado, ocurre de forma acoplada al proceso electroquímico. Sin embargo el costo beneficio relacionado con el proceso podría subsanar los consumos energéticos ya que el cambio de coloración de la arcilla representa por si solo un aumento de alrededor de 50% en su precio de venta, además la continuación de estudios sobre la ingeniería de la aplicación del tratamiento electroquímico puede ayudar a un aumento considerable en la eficiencia del proceso y a la reducción del consumo energético.

Tecnología de Procesamiento de Caolín por técnicas electroquímicas

Después de analizar los resultados y teniendo en cuenta los diversos parámetros estudiados, es posible establecer la metodología de la tecnología de procesamiento del Caolín por técnicas electroquímicas, que se muestra en la Figura 60.

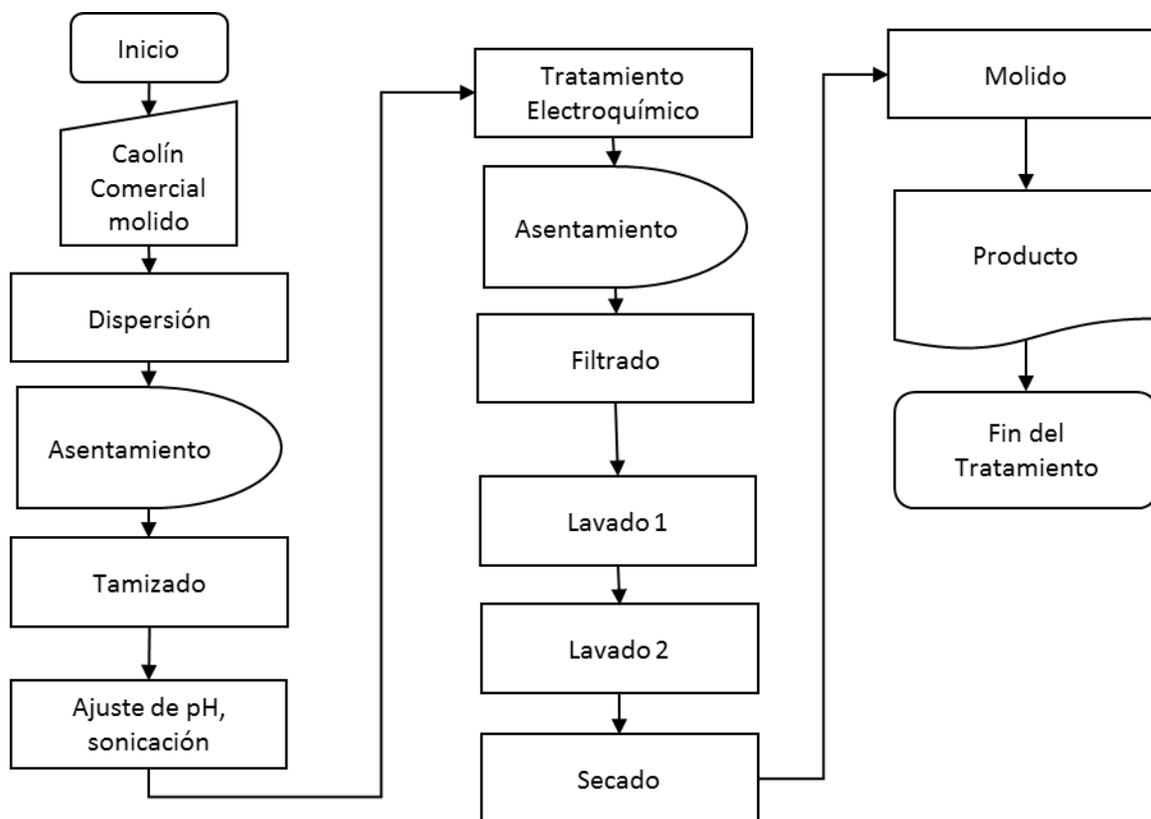


Figura 60. Figura esquemática de la metodología propuesta para blanquear el Caolín mediante técnicas electroquímicas.

Balance de Masa durante la aplicación de la tecnología de procesamiento electroquímico

Un aspecto importante durante cualquier procesamiento industrial es el balance de la masa durante la aplicación del proceso. Como se mencionó en la revisión

bibliográfica, uno de los mayores problemas del procesamiento de caolines por métodos convencionales, es la pérdida de una considerable cantidad de masa, lo cual causa bajos rendimientos de procesamiento. Para el caso del presente trabajo de investigación, se realizó el seguimiento de la masa durante todo el tratamiento, dicho seguimiento se ilustra en la Figura 61.

Como puede observarse, al inicio se tiene el 100% de la masa que corresponde al caolín comercial molido. Posteriormente esta materia entra al proceso de dispersión en el cual no hay pérdidas significativas y se obtiene el 100% de la masa. Sin embargo, después de un asentamiento y tamizado, hay una clasificación del material, obteniendo una pulpa con los materiales finos y un lodo arenoso. La masa corresponde a un 58% del material fino y un 42% del material arenoso.

Cabe mencionar que según Cravero y colaboradores (Cravero et al., 1997), algunos yacimientos de caolín continúan formándose, por lo que se encuentran en una etapa de descomposición de feldspatos y granitos y estos aparecen en forma de cristales de cuarzo. Esto explica la presencia de arena en este material, el cual para el presente proceso no tiene interés y es desechado.

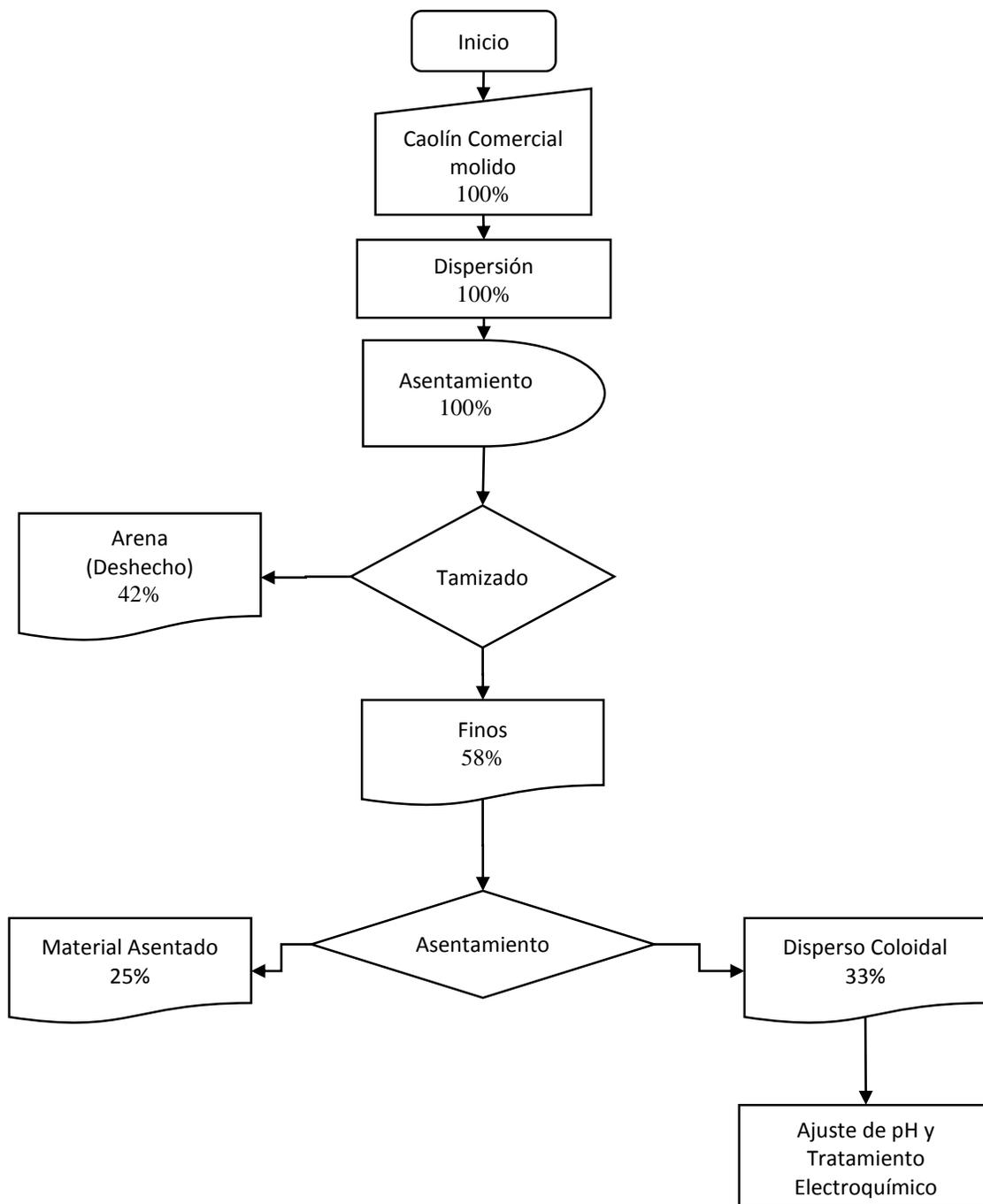


Figura 61. Diagrama de flujo del balance de materia durante la aplicación de la tecnología de blanqueo propuesta.

Continuando con el balance de masa y observando el material obtenido después del tamizado, este sufre un asentamiento de forma natural, en el cual del 58% restante, un 25% queda asentado y un 33% queda disperso en la solución. El material disperso es el que se utiliza y entra al procesamiento electroquímico que

comienza con el ajuste de pH, a partir de este punto, no hay pérdidas significativas durante el resto del tratamiento. Esto quiere decir que del 100% inicial se trata una masa del 33% de forma electroquímica. No obstante, este 33% se conserva hasta el final del tratamiento.

Otra forma de ver este aspecto es mediante el siguiente razonamiento: del material que entra al tratamiento electroquímico el 100% es tratado y recuperado, siendo esta una de las ventajas más significativas de este tipo de procesamiento. Aunque hay una pérdida de masa en los depósitos y otra debido al manejo del material, estas son menores al 2% del material de entrada.

Caracterización Final

Después de aplicar sistemáticamente la metodología propuesta, se logró obtener caolín blanco a partir de caolín beige comercial. Sin embargo, surge la pregunta ¿qué tanto se logró purificar el mineral?; para responder este cuestionamiento, se analizó el producto final del tratamiento electroquímico. Así mismo, se hicieron algunos análisis durante las etapas de dispersión presentadas en la Figura 60.

La Tabla 8 muestra el análisis químico del producto final del tratamiento electroquímico. Además muestra el análisis realizado de los diferentes productos de la dispersión.

Tabla 8. Análisis químico del caolín tratado electroquímicamente y de las etapas del procesamiento.

Muestra	Al₂O₃	SiO₂	Fe₂O₃	ZrO₂	TiO₂
Caolín de Mina	34.850	49.577	1.913	0.171	1.078
Disperso	46.301	37.734	1.424	0.177	1.039
Asentado	32.569	51.390	1.800	0.122	0.853
Producto	34.918	42.842	1.086	0.125	1.033

Como se observa en los resultados de la tabla anterior, hay una importante diferencia entre el caolín de mina, que es la muestra original antes de cualquier proceso y el producto lavado, que es el producto final del tratamiento. La principal diferencia en composición química radica en el contenido de óxidos de hierro el cual originalmente era de 1.913 % y finalmente fue de 1.086 %. Esto último indica que se removi6 de forma efectiva un 56.76% de los 6xidos de hierro presentes en la muestra original. Tambi6n se corrobora que durante la dispersi6n, la cantidad de 6xidos de silicio disminuye, ya que al ser especies s6lidas y densas, son f6cilmente separables en este proceso, esto se corrobor6 al analizar el material que queda asentado durante la dispersi6n ya que presenta una importante cantidad de 6xidos de silicio. Estos datos se corroboran con el an6lisis por difracci6n de Rayos X.

La Figura 62 presenta los difractogramas de diversas muestras, a saber: el caol6n del procesamiento electroqu6mico, caol6n de mina, el producto asentado durante la dispersi6n, y para fines comparativos, el difractograma de una muestra de caol6n farmac6utico.

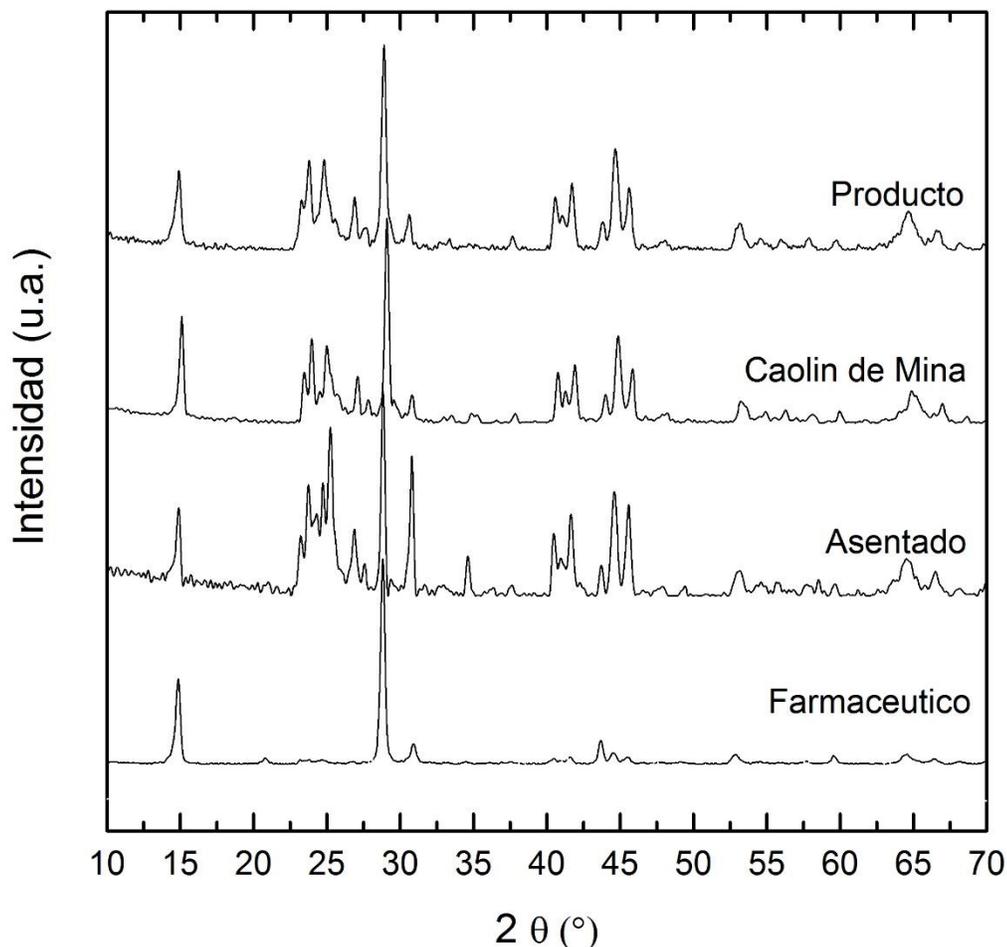


Figura 62. Difractogramas del Caolín tratado electroquímicamente y denominado "producto" y de las demás etapas de tratamiento.

En el difractograma, se observa que existe un cambio entre el caolín de mina y el producto tratado. El cambio principal es la disminución de las señales correspondientes a óxidos de silicio que se presentan en forma de cuarzo, además de un cambio significativo en las señales correspondientes a óxidos de hierro. El cambio específico de estas señales se discute más ampliamente más adelante. Por otra parte en el material asentado, en la fase de dispersión, se observa que contiene una gran cantidad de cuarzo, ya que como se observa en la Figura 62, los picos que se presentan entre 22 y 27° tienen una mayor intensidad. El pico más notable es el que se presenta en 31° el cual corresponde a cuarzo. Este último se presenta con gran intensidad y definición y no deja ninguna duda de que se trata de cuarzo. Así

mismo, los picos correspondientes a cuarzo, pero en el difractograma del producto, presentan una visible diferencia en los mismos grados.

Por otra parte, el tamaño de partícula final de la muestra, es determinante para la aplicación, es por ello que se realizó el correspondiente estudio a fin de medir el tamaño de partícula del caolín después del tratamiento y cuyos resultados se muestran en la Figura 63.

Como se observa que el tamaño de las partículas tienen en promedio aproximadamente $0.55\mu\text{m}$ con un volumen de 11.3% del total de la solución, lo cual indica que la mayor parte de las partículas presentes en la solución tienen este tamaño. También es posible observar partículas con un tamaño de $1.39\mu\text{m}$ y que el tamaño de partículas más grande que se puede encontrar es de alrededor de $2\mu\text{m}$. Lo anterior indica que durante el tratamiento las partículas en la solución presentan una gran área superficial, lo cual puede ser ayudar a que aumente la efectividad del mismo y que al final del tratamiento se obtiene un caolín con tamaño de partícula fino.

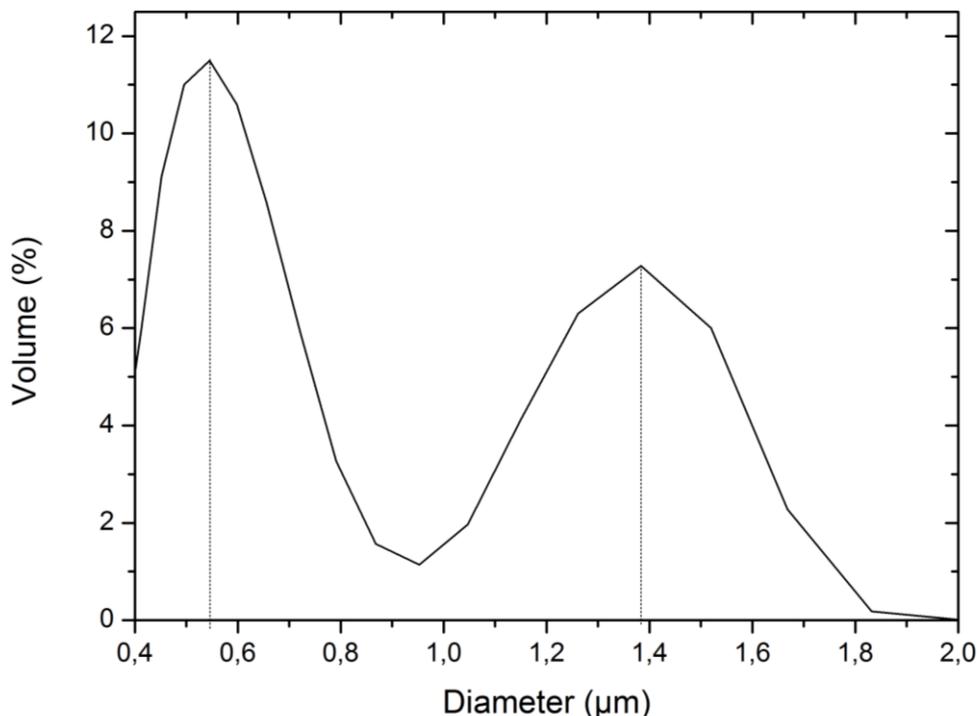


Figura 63. Gráfico de los tamaños de partículas de la solución de caolín durante el tratamiento electroquímico.

Por otra parte, en la Tabla 9 se presentan los resultados del análisis de composición por Fluorescencia de Rayos X de la muestra de caolín antes y después de realizar tratamiento, este estudio se realizó a fin de compararlos con los análisis por ICP. Como se observa en la tabla, existen diferencias significativas entre las dos muestras, entre las cuales destaca la reducción de contenido de SiO₂, esto se atribuye a que durante el procesamiento mecánico del mineral, existe un asentamiento de partículas pesadas, entre las cuales se encuentra el cuarzo excedente presente en el caolín de mina. Así mismo se observa una disminución importante en los contenidos de óxidos de hierro, de un 1.26 a sólo .85 % en peso, lo cual es atribuido a la reducción electroquímica de estas especies durante el tratamiento electroquímico, los resultados presentados corresponden al caolín tratado con el electrodo en forma de alambre. Sin embargo, los resultados obtenidos con el electrodo en forma de placa, presentan una composición química muy similar, por lo que no se presentan. Aunque existen otros cambios significativos respecto al

titanio, sodio y Bario, estos no se discuten por no ser objetos de estudio en la presente investigación.

Tabla 9. Análisis químico de caolín antes y después del tratamiento realizado con FRX.

Compuesto / % en peso	Caolín de mina	Caolín tratado
SiO₂	59.22	54.42
Al₂O₃	38.08	43.09
CaO	0.02	0.00
MgO	0.00	0.00
TiO₂	0.86	1.17
Fe₂O₃	1.26	0.85
Na₂O	0.06	0.00
K₂O	0.20	0.05
Cr₂O₃	0.00	0.00
ZrO₂	0.12	0.13
HfO₂	0.00	0.00
BaO	0.06	0.10
SrO	0.00	0.01
P₂O₅	0.11	0.17
Y₂O₃	0.01	0.01

Los cambios significativos de Fe y Si, son corroborados mediante un análisis comparativo mediante difracción de rayos X, el cual se muestra en la Figura 64. Como puede observarse el contenido de cuarzo, cuya señal aparece alrededor de 21, 26, 27 y 42 °, cambia entre ambas muestras, el caolín tratado presenta estos picos con una menor intensidad debido a su disminución durante el tratamiento. Otro cambio de significativo se aprecia en los picos correspondientes a óxidos de hierro, sobre todo en 19, 30 y 37 °, en donde es evidente la disminución de estos en el caolín que ha sido tratado. Estos estudios corroboran que el tratamiento que

se realiza a la arcilla de caolín ayuda a disminuir la cantidad de impurezas presentes en la arcilla.

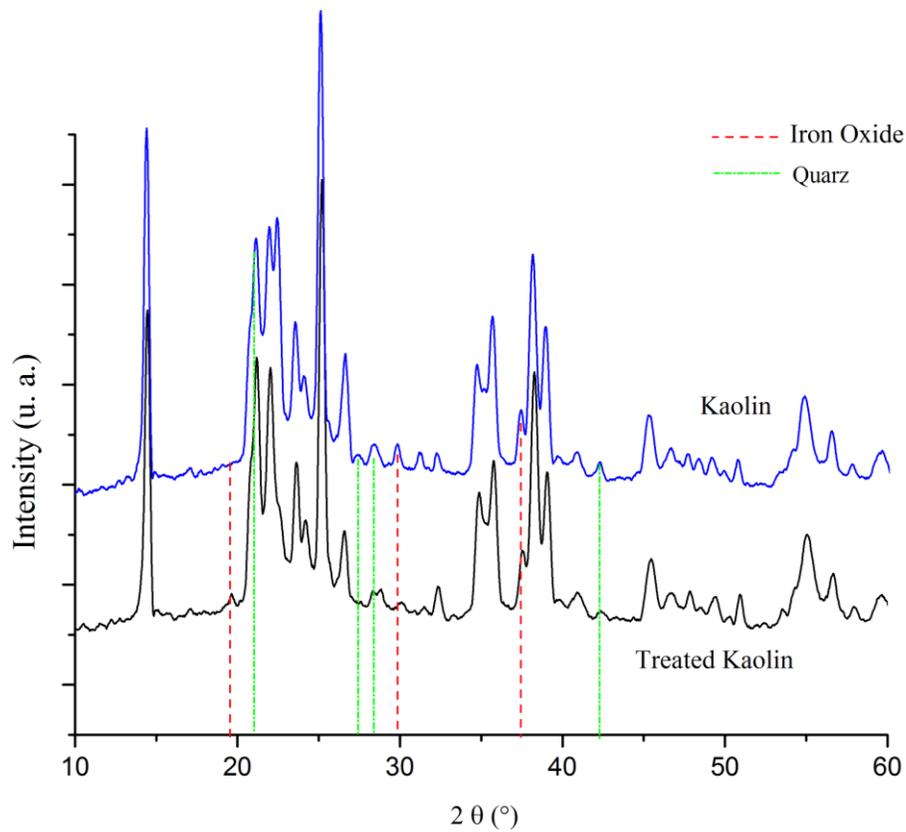


Figura 64. Difractograma comparativo de las muestras de caolín antes y después del tratamiento electroquímico.

CONCLUSIONES

Los estudios de caracterización realizados en el presente trabajo de investigación, revelaron que la arcilla de caolín estudiada tiene propiedades características comunes de las arcillas de caolín comerciales. La fase mayoritaria presente es la caolinita, lo cual la hace ser una arcilla de interés industrial. No obstante se corroboró la presencia de óxidos de hierro, silicio, titanio e incluso zirconio. Las impurezas principales de esta arcilla son los óxidos de hierro y silicio. Los óxidos de hierro presentes se encuentran en una mezcla de distintos tipos. Por otra parte los óxidos de silicio se encuentran en distintas fases de cuarzo, como la cristobalita y tridimita, pero que en general se manejan de manera genérica como cuarzo. La carga superficial de las partículas es negativa y que las partículas tienen formas hexagonales como fue igualmente observadas por diversos autores. El caolín comercial de mina tiene un tamaño de partícula promedio mayor a $5\mu\text{m}$, pero, con el tratamiento mecánico este tamaño puede ser disminuido hasta obtener un tamaño menor a $2\mu\text{m}$ en un 83%. Los estudios de infrarrojo corroboraron que la muestra de caolín comercial presenta las señales características correspondientes a las vibraciones de los enlaces OH, Si-O, Al-OH confirmando sus características y utilizabilidad como materia prima. Por otra parte, se corroboró que esta muestra presenta el comportamiento térmico típico de estas arcillas, pero, las impurezas afectan a los procesos a más de 1000 grados ya que los óxidos de silicio quedan como un residuo después de este tratamiento.

En base a la revisión bibliográfica y la experimentación, se confirma que la dispersión del mineral es indispensable para realizar el tratamiento electroquímico. De los estudios de dispersión se determina que aunque existen diversas sustancias comerciales para realizar la dispersión, el mejor es el poliacrilato de sodio ya que tiene un pH neutro y permite ajustar el pH de la solución sin neutralizarse. Los estudios electroquímicos, basados en los estudios de especiación, demostraron que en un medio ácido se lleva a cabo la reducción de especies oxidadas de hierro presentes en la solución en un rango de potencial de -0.5 hasta 2.5 V, además con base en los experimentos, se concluye que para hacer el tratamiento efectivo se

debe imponer potencial y no corriente. Los estudios de macroelectrólisis corroboraron que existe la adherencia de partículas sólidas de arcilla en los electrodos durante el tratamiento y que la mejor configuración para este tipo de tratamiento es con electrodos en forma de disco rotatorio.

Los experimentos de escalamiento revelaron que el proceso de purificación se llevó a cabo en una relación 1:20, tomando como base la celda de 50ml y como escala máxima la celda de 1000ml. La purificación masiva del mineral se puede llevar a cabo con las condiciones energéticas obtenidas en los estudios y que el sistema hidrodinámico es de suma importancia, por lo que la ingeniería del reactor debe ser tomada en cuenta. Los estudios de las figuras de mérito revelaron que el proceso, con respecto a la recuperación de hierro, tiene una baja eficiencia, debido a que se presentan reacciones secundarias que consumen una gran cantidad de energía. Sin embargo, algunas de estas reacciones como la evolución de hidrógeno son necesarias para que se lleve a cabo el proceso y al final del tratamiento la relación costo – beneficio podría subsanar el consumo energético y la eficiencia del proceso. Aun así se demostró que el mineral es blanqueado con este tratamiento y que parte de los óxidos de hierro quedan depositados en el electrodo y otra parte en especies solubles. El proceso puede llevarse a cabo a nivel industrial. Cabe mencionar que la tecnología de tratamiento propuesta en el presente trabajo de investigación es innovadora y que hasta los trabajos realizados desde 2010, no existía este tipo de tratamiento para arcillas.

PERSPECTIVAS, RECOMENDACIONES Y SUGERENCIAS

Durante el desarrollo del presente trabajo de investigación surgieron algunas ideas sobre el tratamiento de diferentes arcillas. Esto se dio principalmente, en razón de que el autor fue contactado por Jorge Gómez, quien posee un ejido cerca de Xicotepéc de Juárez en el estado de Puebla. En dicho ejido se encuentra una mina de la llamada arcilla gris, cerca de las coordenadas geográficas 20°15'23.22"N, 97°58'29.26"O en el ejido llamado Peña Blanca. De dicho yacimiento se extrae arcilla gris que llaman de primera, segunda y tercera calidad. Según la explicación de Jorge Gómez, para clasificar esta arcilla hacen un muestreo que consiste en ir excavando hasta encontrar un estrato de arcilla, toman una muestra en forma de una esfera o "bola" la cual someten a una temperatura de 1100 °C durante 2 horas. Si al final del tratamiento la esfera o bola queda con manchas rojizas, la arcilla se clasifica como de segunda o tercera, si la esfera queda completamente blanca, la arcilla se considera de primera calidad. Debido a esto la principal problemática, al igual que en la arcilla de caolín, es el contenido de hierro. En la región existen varios yacimientos de este tipo de arcilla y la clasificación se realiza de la misma forma. Dada la problemática similar a la planteada para la arcilla de caolín, surgió el cuestionamiento siguiente:

¿El tratamiento electroquímico aplicado a la arcilla de caolín, en relación de la reducción de óxidos de hierro, funciona también para otro tipo de arcillas?

Para responder este cuestionamiento y basado en una estrategia de comparación y datos en un trabajo desarrollado desde 2010 y publicado en 2011 (Flores-Segura et al., 2011), se aplicó la misma metodología para la arcilla gris.

Por lo tanto, a las muestras tomadas directamente del yacimiento del Sr. Jorge Gómez se le realizaron los estudios de Microscopía electrónica de Barrido, Difracción de Rayos X, análisis químico por ICP-OES, Voltamperometría cíclica y cronopotenciometría a arcilla de primera calidad y de segunda calidad.

Cabe aclarar que dichos resultados no fueron presentados como parte del trabajo de tesis, ya que, el director del presente trabajo de tesis puntualizó que de hacerlo

así, los objetivos y alcances del trabajo de investigación hubiesen sido muy amplios para el tiempo destinado a la investigación. A pesar de ello, el autor realizó los estudios en forma paralela a los desarrollados para el caolín. Es por ello que se presentan en esta sección de Perspectivas, Recomendaciones y Sugerencias y no en el capítulo de resultados.

En la Figura 65 se muestran las micrografías de la arcilla gris de primera calidad. Como puede observarse en la figura, la arcilla gris se presenta en forma de partículas laminares, de forma similar a las que presenta la arcilla de caolín. En general la arcilla gris, también conocida como arcilla de bola o “Ball Clay” en inglés, es una arcilla caolinita con gran contenido de SiO_2 . El contenido de caolinita oscila entre el 20 y 80%. Se clasifica como una arcilla sedimentaria.

En las micrografías de la se denota la presencia de una partícula alargada, que se ve de una coloración blanca. Dicha partícula corresponde a una “aguja” de cuarzo. En este tipo de arcilla es común encontrar cristales de cuarzo, por lo que esta partícula en forma de aguja es típica de la arcilla gris. Incluso, durante la recolección de las muestras se encontraron cuarzoes de distintos tamaños, los cuales se pueden observar en la figura 66.

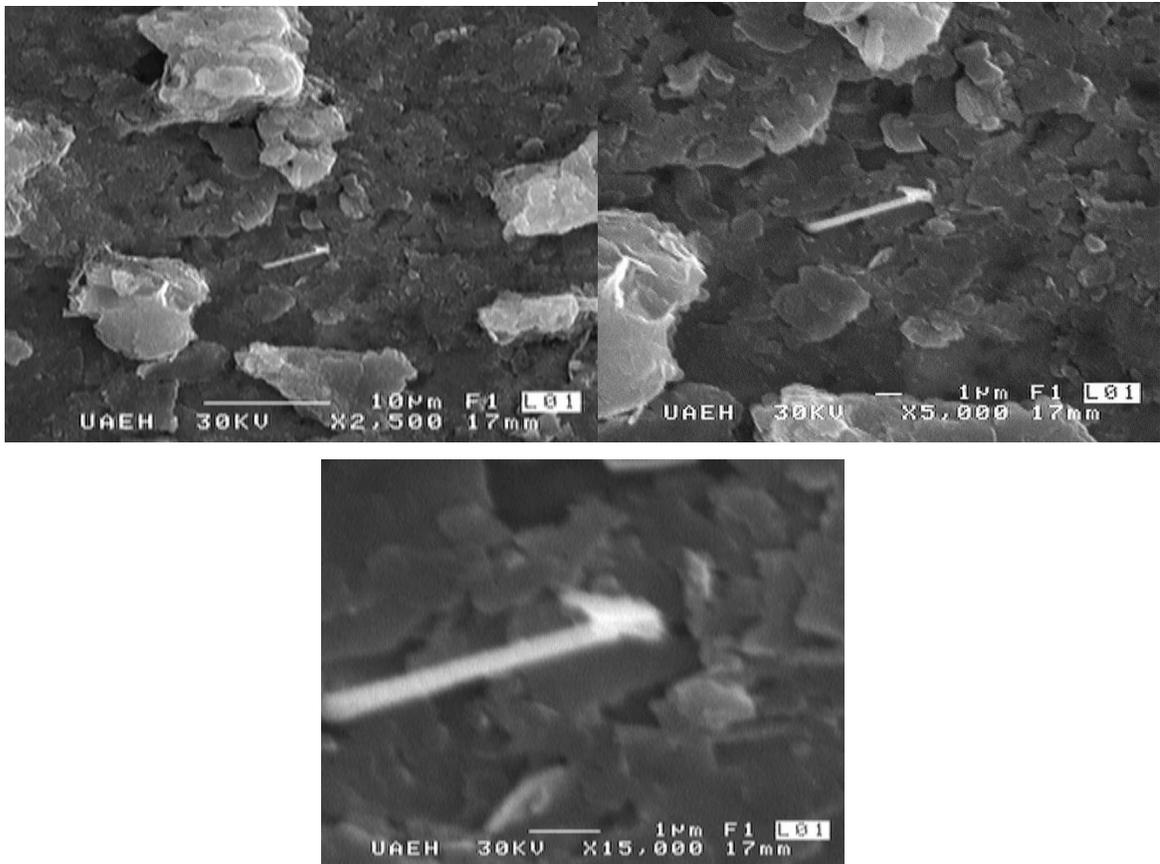


Figura 65. Micrografías de la arcilla gris de primera calidad.



Figura 66. Cristales de cuarzo hallados en el yacimiento de Arcilla Gris.

ANEXOS.

Anexo 1

Voltamperometría Cíclica

Los experimentos de voltamperometría cíclica involucran aplicar un potencial a un electrodo de trabajo y hacer un barrido con respecto a un tiempo determinado, como se muestra en la Figura 67 (Bard and Faulkner, 2000; Compton and Banks, 2011). En el experimento se registra el flujo de corriente que pasa a través del electrodo de trabajo en función del potencial aplicado. Típicamente el experimento comienza en un potencial E_1 , el cual corresponde generalmente a una corriente arbitraria característica del sistema electroquímico. Posteriormente el potencial es barrido de manera lineal a un potencial E_2 , en este punto la dirección del barrido es invertido usualmente hasta llegar al potencial de partida. La ventana de potencial E_2-E_1 contiene los procesos de oxidación o reducción de interés para el estudio. Dichos procesos pueden resultar en la reacción o formación de nuevas especies que no se encontraban originalmente en el sistema.

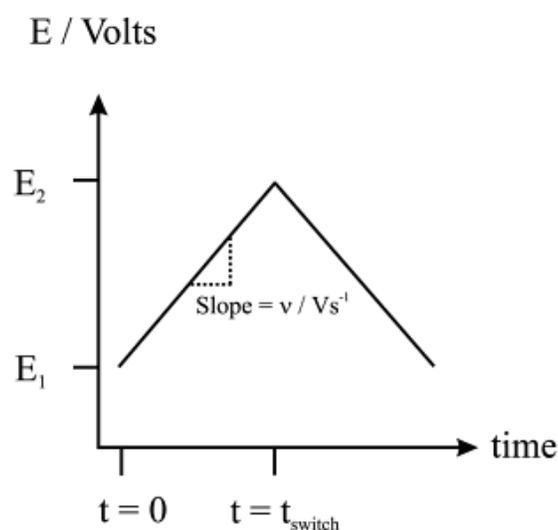


Figura 67. Forma de onda típica del potencial aplicado en una voltamperometría.

Un gráfico simple del potencial en el eje X contra la corriente en el eje Y, el cual es conocido como voltamperograma, es suficiente para obtener una gran cantidad de información sobre los procesos químicos y electroquímicos que ocurren en la superficie del electrodo. La forma típica de un voltamperograma se muestra en la Figura 68 (Bard and Faulkner, 2000).

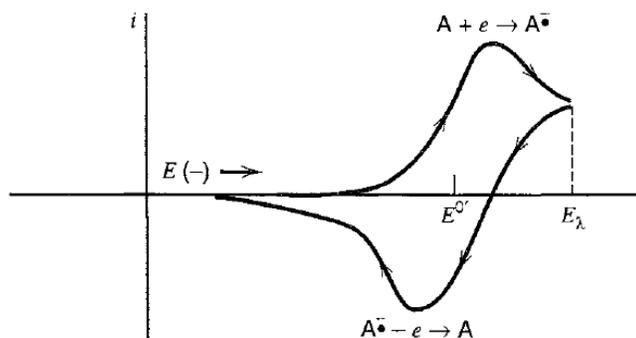


Figura 68. Forma de onda del potencial aplicado en una voltamperometría cíclica.

Cronopotenciometría

Esta técnica corresponde a las técnicas de corriente controlada, lo cual quiere decir que para aplicar esta técnica es necesario fijar una corriente determinada durante un tiempo determinado. El resultado de aplicar esta técnica es un gráfico del potencial con respecto al tiempo Figura 69 (Bard and Faulkner, 2000).

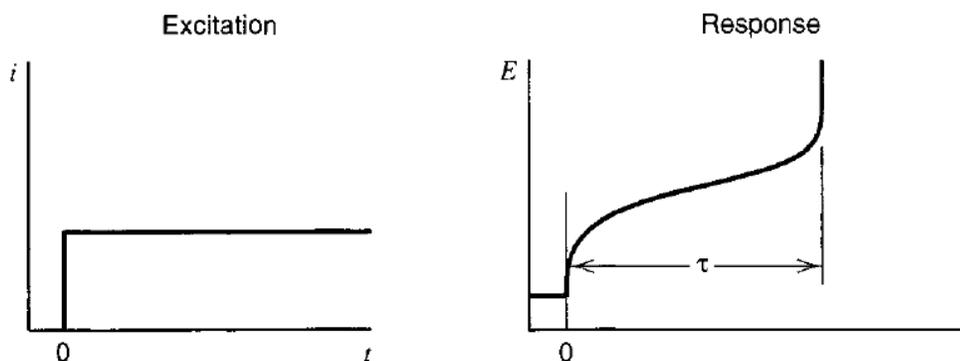


Figura 69. Forma de onda del potencial aplicado una cronopotenciometría.

Esta técnica es muy útil y fácil de interpretar, en el entendido de que las distintas especies electroquímicas presentes en el sistema reaccionan a la corriente impuesta, y según los potenciales de oxidación o reducción de las especies, irán sucediendo distintas transformaciones que pueden interpretarse según la forma del gráfico. Como se explica en la Figura 69 la excitación impuesta en el electrodo de trabajo corresponde a una corriente constante, mientras que la respuesta registrada es un cambio del potencial con respecto al tiempo.

Cronoamperometría

Para el caso de la cronoamperometría es muy similar a la cronopotenciometría, con la diferencia de que en ésta técnica se fija un potencial determinado y se registra el cambio de la corriente con respecto al tiempo (Bard and Faulkner, 2000; Compton and Banks, 2011). Dicho en otras palabras se fija un potencial y se mide la corriente.

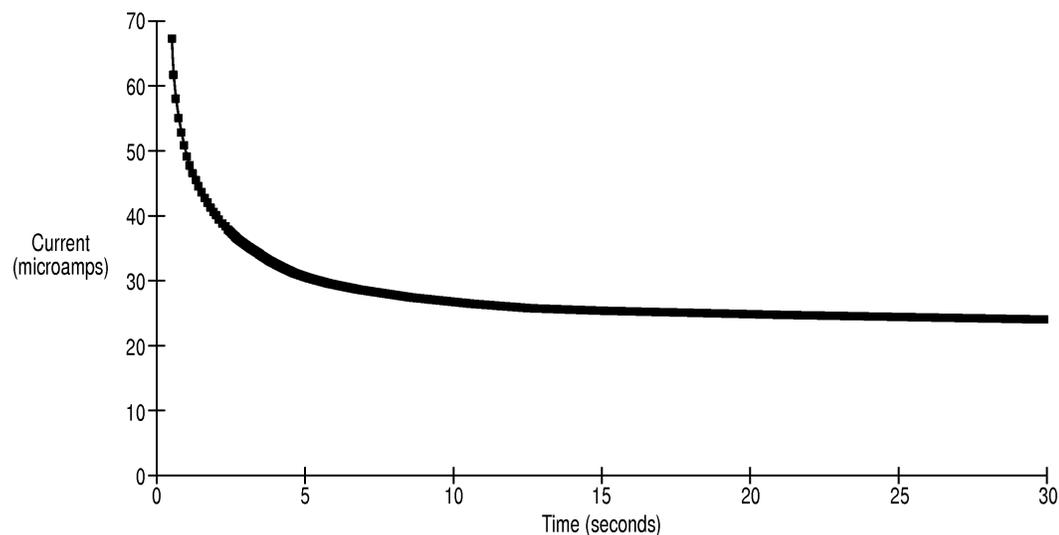


Figura 70. Diagrama típico de una cronoamperometría.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1964. Method of whitening kaolin. *Glass and Ceramics* 21, 617-617.
- Abercrombie, W., Price, C., 1974. Controlling the leaching of kaolin clay. Google Patents.
- ASMATULU, R., 2002. Removal of the Discoloring Contaminants of an East Georgia Kaolin Clay and its Dewatering. *Turkish J. Eng. Env. Sci.* 26, 6.
- Au, P.-I., Leong, Y.-K., 2013. Rheological and zeta potential behaviour of kaolin and bentonite composite slurries. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 436, 530-541.
- Bard, A.J., Faulkner, L.R., 2000. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Wiley.
- Bertolino, L.C., Rossi, A.M., Scorzelli, R.B., Torem, M.L., 2010. Influence of iron on kaolin whiteness: An electron paramagnetic resonance study. *Applied Clay Science* 49, 170-175.
- Brindley, G., Nakahira, M., 1958. Further consideration of the crystal structure of kaolinite. *Mineral. Mag* 31, 781-786.
- Cameselle, C., Núñez, M.J., Lema, J.M., 1997. Leaching of kaolin iron-oxides with organic acids. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 70, 349-354.
- Cameselle, C., Reddy, K.R., 2012. Development and enhancement of electro-osmotic flow for the removal of contaminants from soils. *Electrochimica Acta* 86, 10-22.
- Carvalho, M.F.N.N., Galvão, A.M., Kredatusová, J., Merna, J., Pinheiro, P.F., Margarida Salema, M., 2012. Synthesis and catalytic activity of camphor titanium complexes. *Inorganica Chimica Acta* 383, 244-249.
- CGM, 2011. Panorama Minero del Estado de Hidalgo, in: *Minería*, C.G.d. (Ed.), Servicio Geológico Mexicano ed, México, p. 65.
- Chen, Y.-F., Wang, M.-C., Hon, M.-H., 2004. Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* 24, 2389-2397.
- Compton, R.G., Banks, C.E., 2011. *Understanding Voltammetry*. Imperial College Press.
- Cravero, F., Gonzalez, I., Galan, E., Dominguez, E., 1997. Geology, mineralogy, origin and possible applications of some Argentinian kaolins in the Neuquen basin. *Applied Clay Science* 12, 27-42.
- Cvetković, V.S., Purenović, J.M., Jovičević, J.N., 2008. Change of water redox potential, pH and rH in contact with magnesium enriched kaolinite–bentonite ceramics. *Applied Clay Science* 38, 268-278.
- de Mesquita, L.M.S., Rodrigues, T., Gomes, S.S., 1996. Bleaching of Brazilian kaolins using organic acids and fermented medium. *Minerals Engineering* 9, 965-971.
- Dondi, M., Iglesias, C., Dominguez, E., Guarini, G., Raimondo, M., 2008. The effect of kaolin properties on their behaviour in ceramic processing as illustrated by a range of kaolins from the Santa Cruz and Chubut Provinces, Patagonia (Argentina). *Applied Clay Science* 40, 143-158.
- Española, R.A., 2009. *Diccionario de la lengua española*. Espasa Calpe.
- Flores-Segura, J.C., 2010. CARACTERIZACIÓN Y BENEFICIO DEL CAOLÍN QUE SE PRODUCE EN EL MUNICIPIO DE AGUA BLANCA: UNA NUEVA ALTERNATIVA PARA SU PURIFICACIÓN, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, p. 84.
- Flores-Segura, J.C., V.E. Reyes Cruz, García, F.L., 2011. Uso de Técnicas Electroquímicas para la Remoción de Óxidos de Hierro presentes en arcillas de Caolín., IV ENCUENTRO DE INVESTIGACIÓN DEL ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS DE LA TIERRA y MATERIALES.
- Flores Segura, J.C., Reyes Cruz, V.E., Legorreta García, F., Hernández Cruz, L.E., Veloz Rodríguez, M.A., 2012. Purification of Kaolin Clays by Means of Electrochemical

- Techniques, in: Pech-Canul., M.I., Leal-Cruz., A.L., Juan C. Rendón-Ángeles, Gutiérrez-Chavarría, C.A., López-Cuevas., J., Rodríguez-Galicia, J.L. (Eds.), Recent developments in metallurgy, materials and environment Editorial Cinvestav IPN, pp. 145-154.
- Franco, F., Pérez-Maqueda, L.A., Pérez-Rodríguez, J.L., 2004. The effect of ultrasound on the particle size and structural disorder of a well-ordered kaolinite. *Journal of Colloid and Interface Science* 274, 107-117.
- Ghorbel, H., Samet, B., 2013. Effect of iron on pozzolanic activity of kaolin. *Construction and Building Materials* 44, 185-191.
- González, J.A., del C. Ruiz, M., 2006. Bleaching of kaolins and clays by chlorination of iron and titanium. *Applied Clay Science* 33, 219-229.
- Grim, R.E., 1968. *Clay mineralogy*. McGraw-Hill.
- Group, F., 2009. Industry study with forecast for 2013 & 2018, p. 89.
- Guo, M.-r., Lin, Y.-m., Xu, X.-p., Chen, Z.-l., 2010. Bioleaching of iron from kaolin using Fe(III)-reducing bacteria with various carbon nitrogen sources. *Applied Clay Science* 48, 379-383.
- Harif, T., Adin, A., 2011. Size and structure evolution of kaolin–Al(OH)₃ flocs in the electroflocculation process: A study using static light scattering. *Water Research* 45, 6195-6206.
- Harvey, C.C., Murray, H.H., 1997. Industrial clays in the 21st century: A perspective of exploration, technology and utilization. *Applied Clay Science* 11, 285-310.
- Huang, Q., Goda, R., 2008. Reductive bleaching by dithionite generated in situ from an aqueous mixture of sodium borohydride, sodium hydroxide and sodium bisulfite; ratio of (moles bisulfite-moles hydroxide)/moles borohydride is no more than 7.8. Google Patents.
- Islam, Q.T., Sayers, D.E., Theil, E.C., 1989. Studies of temperature dependence of iron environment in an undecairon(III) oxo-hydroxo aggregate compound compared to horse spleen ferritin. *Physica B: Condensed Matter* 158, 99-100.
- Li, X., Huang, Z., Pan, L., 1999. Applications of flocculant in bleaching and washing of kaolin. *Journal of Central South University of Technology* 6, 120-123.
- Luz, A.B., Yildirim, I., Yoon, R.H., 2000. Purification of brazilian kaolin clay by flotation, in: Paolo, M. (Ed.), *Developments in Mineral Processing*. Elsevier, pp. C8b-79-C78b-83.
- Martínez-Luévanos, A., Rodríguez-Delgado, M.G., Uribe-Salas, A., Carrillo-Pedroza, F.R., Osuna-Alarcón, J.G., 2011. Leaching kinetics of iron from low grade kaolin by oxalic acid solutions. *Applied Clay Science* 51, 473-477.
- MINERÍA, C.G.D., 2013. Anuario Estadístico de la Minería Mexicana, in: MINERÍA, C.G.D. (Ed.). *SERVICIO GEOLÓGICO MEXICANO*, p. 551.
- Murray, H.H., 1963. *INDUSTRIAL APPLICATIONS OF KAOLIN*.
- Murray, H.H., 2000. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. *Applied Clay Science* 17, 207-221.
- Murray, H.H., 2006a. *Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Applications of Kaolins, Bentonites, Palygorskitesepiolite, and Common Clays*. Elsevier Science.
- Murray, H.H., 2006b. Chapter 2 Structure and Composition of the Clay Minerals and their Physical and Chemical Properties, in: Haydn, H.M. (Ed.), *Developments in Clay Science*. Elsevier, pp. 7-31.
- Murray, H.H., 2006c. Chapter 3 Geology and Location of Major Industrial Clay Deposits, in: Haydn, H.M. (Ed.), *Developments in Clay Science*. Elsevier, pp. 33-65.
- Musiał, I., Cibis, E., Rymowicz, W., 2011. Designing a process of kaolin bleaching in an oxalic acid enriched medium by *Aspergillus niger* cultivated on biodiesel-derived waste composed of glycerol and fatty acids. *Applied Clay Science* 52, 277-284.

- Nagaraj, D., R., Ryles, R., G., Rothenberg, A., S., 2004. Procedimiento de eliminación de impurezas de arcillas tipo caolín, in: CYTEC TECHNOLOGY Corp. 1105, N.M.S.W., Delaware 19801, US (Ed.), OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS, C04B 33/10, B03D 3/06, C09C 1/42 ed, España.
- Pazos, M., Rosales, E., Alcántara, T., Gómez, J., Sanromán, M.A., 2010. Decontamination of soils containing PAHs by electroremediation: A review. *Journal of Hazardous Materials* 177, 1-11.
- Raghavan, P., Chandrasekhar, S., Damodaran, A.D., 1997. Value addition of paper coating grade kaolins by the removal of ultrafine coloring impurities. *International Journal of Mineral Processing* 50, 307-316.
- Sanjay, K., Arora, A., Shekhar, R., Das, R.P., 2003. Electroremediation of Cr(VI) contaminated soils: kinetics and energy efficiency. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 222, 253-259.
- Santos Jr, A.E.d.A., Rossetti, D.d.F., 2008. Origin of the Rio Capim Kaolin based on optical (petrographic and SEM) data. *Journal of South American Earth Sciences* 26, 329-341.
- Sultanovich, E.A., Karmazin, V.I., 1993. Kaolin Beneficiation in a High-Gradient Magnetic Separator With a Ball Matrix. *Magnetic and Electrical Separation* 5, 1-15.
- Tang, A., Su, L., Li, C., Wei, W., 2010. Effect of mechanical activation on acid-leaching of kaolin residue. *Applied Clay Science* 48, 296-299.
- Veglió, F., Passariello, B., Barbaro, M., Plescia, P., Marabini, A.M., 1998. Drum leaching tests in iron removal from quartz using oxalic and sulphuric acids. *International Journal of Mineral Processing* 54, 183-200.
- W. D. Keller, Hsia Cheng, W. D. Johns, Meng, C.-S., 1980. Kaolin From The Original Kauling (Gaoling) Mine Locality, Kiangsi Province, China. *Clays and Clay Minerals* 28, 97-104.
- Walsh, F., García, J.G., Leguey, V.M., 2000. Un primer curso de ingeniería electroquímica. Editorial Club Universitario.
- Wang, J.-Y., Huang, X.-J., Kao, J.C.M., Stabnikova, O., 2006. Removal of heavy metals from kaolin using an upward electrokinetic soil remedial (UESR) technology. *Journal of Hazardous Materials* 136, 532-541.
- Xia, G.-h., Lu, M., Su, X.-l., Zhao, X.-d., 2012. Iron removal from kaolin using thiourea assisted by ultrasonic wave. *Ultrasonics Sonochemistry* 19, 38-42.
- Zegeye, A., Yahaya, S., Fialips, C.I., White, M.L., Gray, N.D., Manning, D.A.C., 2013. Refinement of industrial kaolin by microbial removal of iron-bearing impurities. *Applied Clay Science* 86, 47-53.
- Zhou, C., Liang, Y., Gong, Y., Zhou, Q., Chen, Y., Qiu, X., Wang, H., Luo, W., Yan, C., 2014. Modes of occurrence of Fe in kaolin from Yunnan China. *Ceramics International* 40, 14579-14587.
- 叶圣武, 徐., 李江锋, 杨保俊, 杨彦, 王百年, 2012. Method for carrying out deironing and whitening on kaolin. Google Patents.