

2012



DESARROLLOS RECIENTES EN METALURGIA, MATERIALES Y MEDIO AMBIENTE

CAPÍTULO 26

PURIFICACIÓN DE ARCILLAS DE CAOLÍN MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

*Flores Segura J. C., Reyes Cruz V. E., Legorreta García F.,
Hernández Cruz L.E. y Veloz Rodríguez M. A.*

ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y MATERIALES,
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA DE LA
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

ISBN 978-607-9023-17-1

Materiales

CAPÍTULO 26

Purificación de Arcillas de Caolín Mediante Técnicas Electroquímicas

Flores Segura J. C., Reyes Cruz V. E., Legorreta García F., Hernández Cruz L.E.,
y Veloz Rodríguez M. A.

Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería de la
Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Ciudad Universitaria, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5,
Mineral de la Reforma Hidalgo; C.P. 42184, México.

Resumen

En la presente investigación se realizó el estudio y tratamiento de una arcilla de caolín proveniente del municipio de Agua Blanca de Iturbide en el Estado de Hidalgo (México) con el fin de separar los óxidos de hierro que contiene. La arcilla fue clasificada y tratada a fin de obtener partículas micrométricas. El material micrométrico fue puesto en solución y estudiado por voltamperometría, ésta solución mostró un proceso catódico atribuido a la reducción del hierro del caolín. Así mismo, un proceso subsecuente de macroelectrólisis a potencial de celda controlado, mostró que terminado el proceso, el hierro queda separado en solución; ayudando a aumentar su pureza. El mineral de partida fue caracterizado por difracción de rayos X (DRX), análisis de tamaño de partícula (ATP), microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis químico por espectrometría de alta dispersión de plasma acoplado inductivamente (ICP). El producto obtenido fue caracterizado por ICP.

Palabras Clave: Arcillas; Caolín; Purificación; Electroquímica.

1. Introducción

El caolín es una arcilla producto de la descomposición de rocas feldespáticas, se trata de un silicato de aluminio hidratado cuyo componente principal es la caolinita, su fórmula es $2\text{H}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$, tiene una amplia aplicación en diversas industrias, su consumo a nivel mundial fue estimado por Freedonia Group y será de 24.8 millones de toneladas métricas para 2013. Existen grandes yacimientos en países

como: Estados Unidos, Inglaterra, Brasil, Indonesia, China, etc., en donde el caolín es extraído y tratado para purificarlo, y así, aprovechar al máximo sus propiedades [1] .

En México existen también importantes yacimientos, principalmente en los estados de Veracruz, Guanajuato, e Hidalgo [2]. En Hidalgo hay un yacimiento en el municipio de Agua Blanca de Iturbide [3], en donde el caolín presenta una importante cantidad de impurezas, las cuales degradan su valor y sus propiedades (principalmente su blancura debido a los óxidos de hierro) [4] .

El proceso de purificación en húmedo, que se sigue en la mayoría de plantas donde se tratan las arcillas de caolín alrededor del mundo, incluyen además de los métodos mecánicos como extracción, desarenado, mezclado, clasificado, decantado y secado[1], alguno o la combinación de los siguientes: separación magnética de alta intensidad, flotación, lixiviación y floculación [4-9].

Dentro de los procesos de purificación, los que han adquirido mayor importancia son: el proceso de lixiviación el cual consiste en tratar el caolín con ácidos a fin de reducir los óxidos de hierro que contiene y de esta manera blanquear las arcillas contaminadas [7,9], y el de flotación el cual consiste en agregar un surfactante hidrófobo a la solución de caolín y hacer pasar burbujas de aire que atrapen las impurezas [6,8]. La aplicación de varias técnicas de purificación provoca que el costo para su tratamiento se incremente [2].

Claudio Cameselle y colaboradores en 2007 [10] encontraron que la aplicación de potencial eléctrico en combinación con el uso de ácido oxálico en una celda de electrorremediación, ayuda a blanquear el caolín aumentando su blancura a un 80%, además de minimizar la cantidad de reactivos utilizados en el tratamiento común de purificación para arcillas de caolín. El proceso de electrorremediación consiste en colocar un suelo humectado entre dos pozos que contienen un electrolito, a fin de que los mecanismos de transporte causados por la aplicación de un campo eléctrico concentren los contaminantes en alguno de los electrodos, éstos mecanismos son: electroósmosis, electromigración, electroforesis, y difusión.

Los resultados obtenidos por Camesselle revelan que los procesos electroquímicos pueden ser una alternativa para afrontar la problemática de purificación del caolín contaminado. Sin embargo, estos estudios también indican que se requiere un alto consumo energético en el proceso al crear frentes con bajo pH.

Por esta razón, en la presente investigación se aborda esta problemática realizando caracterización y estudios electroquímicos de una solución de arcilla de caolín proveniente del municipio de Agua Blanca, Hidalgo. Cabe mencionar que la aplicación de éstas técnicas en una celda electrolítica representa una disminución en la cantidad de energía utilizada, en comparación con el tratamiento de electrorremediación.

La arcilla de caolín fue primeramente procesada mecánicamente hasta obtener partículas micrométricas. Las partículas micrométricas fueron puestas en solución. Se realizó el estudio voltamperométrico correspondiente y también un estudio cronopotenciométrico con la solución de arcilla de caolín en una celda electrolítica, con el fin de conocer las condiciones energéticas sobre las cuales se reducen los óxidos de hierro. Con la información obtenida de estos estudios, se realizó un estudio de macroelectrólisis con esta solución de arcillas de caolín a fin de llevar a cabo la remoción de óxidos de hierro de la arcilla.

2. Procedimientos experimentales

La preparación mecánica consistió en cribado húmedo de la arcilla de caolín (proveniente del municipio de Agua Blanca, Hidalgo y comercializada por la empresa Molinos y Moliendas de Pachuca) con tamiz -400 mallas para obtener partículas con un tamaño menor a los 37 μm . La difracción de rayos X fue realizada con el difractómetro de rayos X marca Inel, modelo EQUINOX 2000 con fuente de radiación Cu K α . La muestra fue secada a 120°C. Se pulverizó en un mortero de ágata y se dispuso en el portamuestras del equipo. La morfología de la arcilla fue observada mediante un microscopio electrónico de barrido, marca Jeol, modelo JSM 6300. La muestra secada a 120°C fue previamente recubierta con oro. Para el análisis de tamaño de partícula, una pequeña cantidad de muestra se colocó en agua desionizada y se expuso a baño ultrasónico durante 3 min, posteriormente se procesó mediante un analizador de tamaño de partícula por difracción de rayo laser marca Beckman Coulter, modelo LS13320.

Para el análisis químico, las muestras se digitaron con HF y H₃BO₃. Posteriormente, se analizaron con un espectrómetro de plasma por acoplamiento inductivo, marca Perkin Elmer, modelo Optima 3000XL.

Para el estudio electroquímico se utilizaron las técnicas de voltamperometría cíclica y cronopotenciometría que se llevaron a cabo en una celda electroquímica de 3 electrodos. Los sustratos utilizados son: Como electrodo de trabajo una placa de plata, como contraelectrodo un DSA y como electrodo de referencia Calomel (SCE por sus siglas en ingles). La solución utilizada para el estudio voltamperométrico fue: solución de arcillas de caolín al 25% de sólidos en cantidades de 300 mL. En la realización de los estudios electroquímicos se utilizó un potenciostato-galvanostato PAR263A. Las técnicas se aplicaron a través del software del equipo.

Para el estudio de macroelectrólisis se utilizó el arreglo de 2 electrodos con un potencial de celda obtenido a partir del estudio cronopotenciométrico y una fuente de poder marca GW Instek.

3. Resultados y discusiones

3.1 Caracterización de la arcilla de caolín.

El difractograma de la arcilla de caolín analizada se describe en la figura 1. La muestra presenta un alto contenido de caolinita (JCPDS 01-078-1996) y, cuarzo (JCPDS 03-065-0466) en sus fases mayoritarias.

Por otro lado, se corrobora que estas arcillas poseen una importante cantidad de impurezas entre las que destacan la maghemita y los óxidos de hierro y titanio, siendo los óxidos de hierro los que aportan una coloración beige-rojiza a las arcillas, cuando se encuentran en cantidades significativas.

La figura 2 se muestra los resultados arrojados del análisis de tamaño de partícula por difracción de rayo láser.

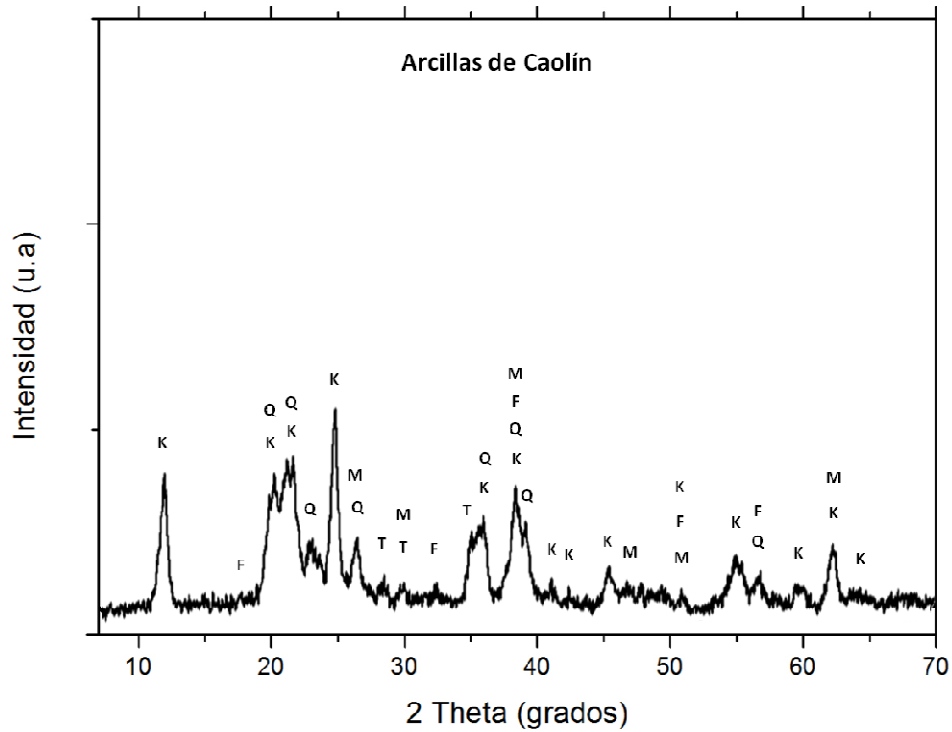


Figura 1. Difractograma de rayos X de la arcilla de caolín proveniente del municipio de Agua Blanca, Hidalgo. (K=Caolinita; Q=Cuarzo; M=Maghemita; T=Óxidos de titanio; y F=Óxidos de hierro).

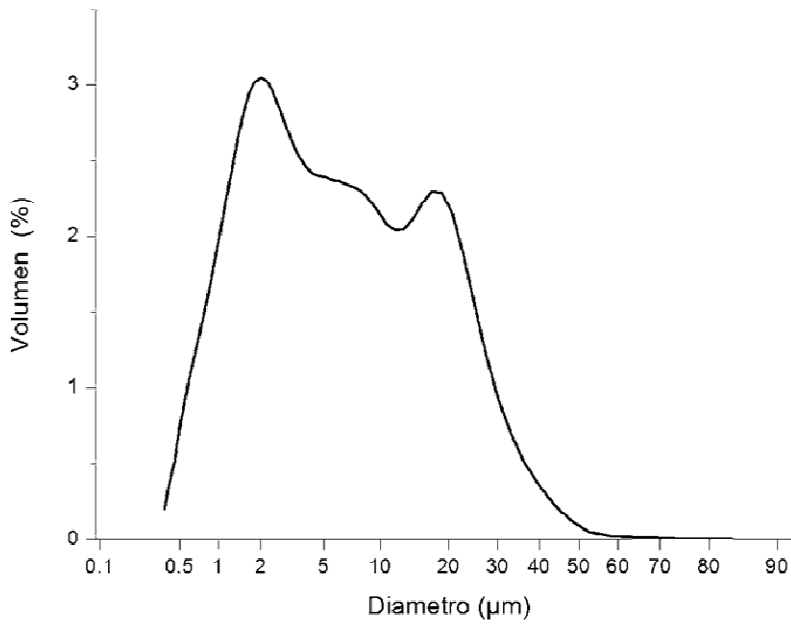


Figura 2. Distribución de tamaño de partícula para la arcilla de caolín.

En la figura 2 se observan dos poblaciones de partículas mayoritarias, una con un tamaño de aproximadamente $2\mu\text{m}$ que ocupa el mayor porcentaje del volumen de la muestra. La segunda población mayoritaria corresponde a partículas con un tamaño de aproximadamente $20\mu\text{m}$ aunque también puede apreciarse la existencia de partículas con un tamaño de hasta $60\mu\text{m}$ y más. Estos tamaños pueden presentarse debido a las cargas de las partículas finas provocando que existan interacciones entre ellas formando acumulaciones de gran tamaño. Esto corresponde con lo observado en las microscopías obtenidas mediante el microscopio electrónico de barrido (MEB).

La figura 3 se presenta la microscopía de la muestra de caolín obtenida con el MEB en la que pueden observarse acumulaciones de caolín de gran tamaño (de entre 30 y $60\mu\text{m}$), esto es atribuido a que las cargas que posee el mineral, interactúan entre sí creando acumulaciones.

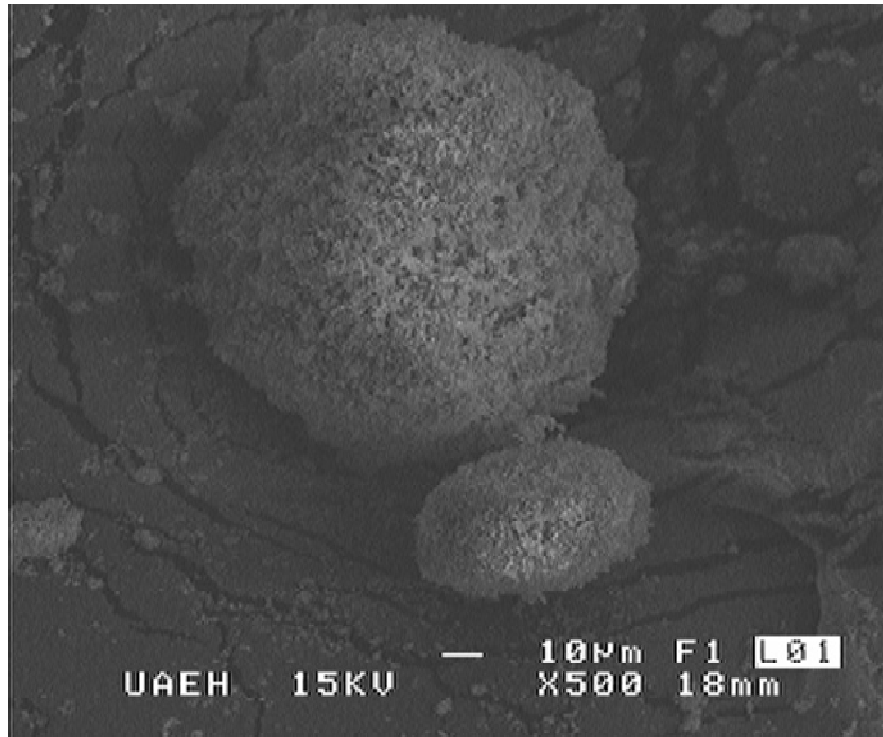


Figura 3. Microscopía de la arcilla de caolín obtenida con el (MEB).

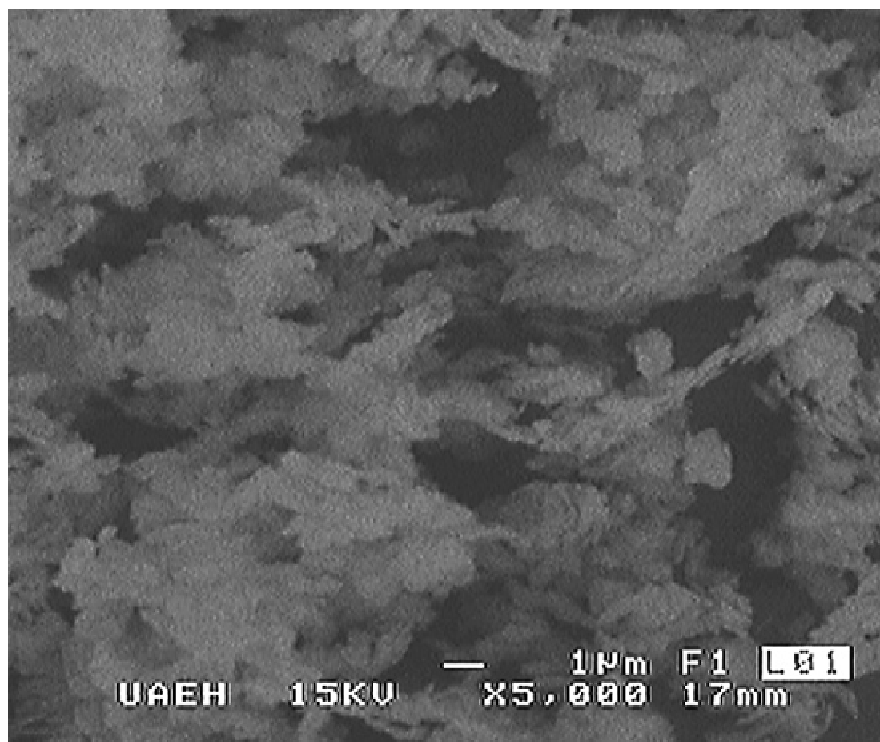


Figura 4. Microscopía de la arcilla de caolín obtenida con el (MEB) a 5000 aumentos.

En la figura 4 se observa la misma muestra que la de la figura 3, con mayor número de aumentos aunque de baja resolución, en ella se logra observar el apilamiento de placas lo cual es característico de la caolinita.

Los resultados obtenidos del análisis químico, Tabla 1, muestran contenidos importantes tanto de hierro como de titanio. Además, la proporción en peso observada entre la alúmina (Al_2O_3) y la sílice (SiO_2) no corresponde con la fórmula de la caolinita, la cual es 1:2, esto se debe a la presencia de cuarzo en exceso. Se presume que toda la alúmina presente está formando la caolinita.

% en peso			
Fe_2O_3	TiO_2	Al_2O_3	SiO_2
0.6834	0.6934	23.3334	18.8347

Tabla 1. Composición química de las muestra de arcilla de caolín.

3.2 Estudios Electroquímicos

En la figura 5 se muestra la respuesta voltamperométrica de la solución del caolín a una velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} cuando se inicia el barrido en dirección catódica.

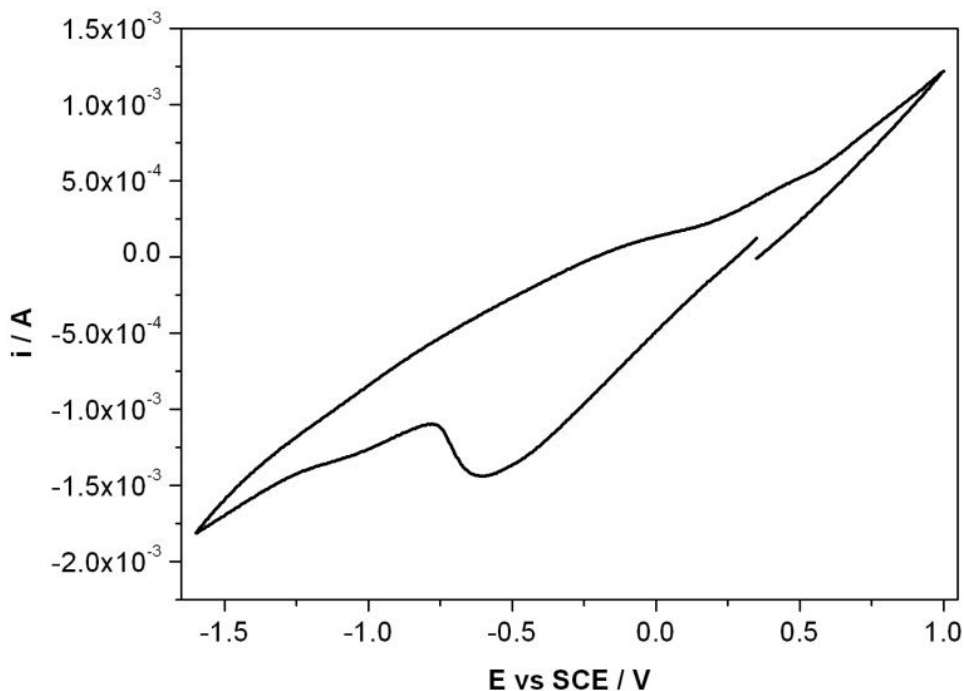


Figura 5. Voltamperograma obtenido sobre una superficie de Ag en una solución de caolín contaminados con óxidos de hierro Proveniente del municipio de Agua Blanca a un velocidad de barrido = 20 mVs^{-1} .

En la figura 5 se observa 2 procesos de reducción uno en el intervalo de 0.280 a -0.780 V vs SCE y otro en el intervalo de -0.780 a -1.6 V vs SCE. El primer proceso es atribuido a la reducción de la especie de hierro presente en el caolín y el segundo a la reducción del medio. Al invertir en barrido de potencial se observa 1 proceso de oxidación que inicia en -0.167 V, atribuido a la oxidación de los productos reducidos del caolín en el barrido directo.

Estos resultados indican que se puede llevar a cabo la reducción del hierro presente en el caolín en el intervalo de potencial de 0.28 a -0.780 V y en un intervalo de corriente de 0 a -1.46×10^{-3} A.

Con el propósito de conocer el potencial de celda que se debe utilizar en un arreglo de 2 electrodos se realiza un estudio cronopotenciométrico. La figura 6 muestra el transitorio cronopotenciométrico de la reducción del caolín cuando se impone un corriente de -1.46×10^{-3} A al electrodo de Ag.

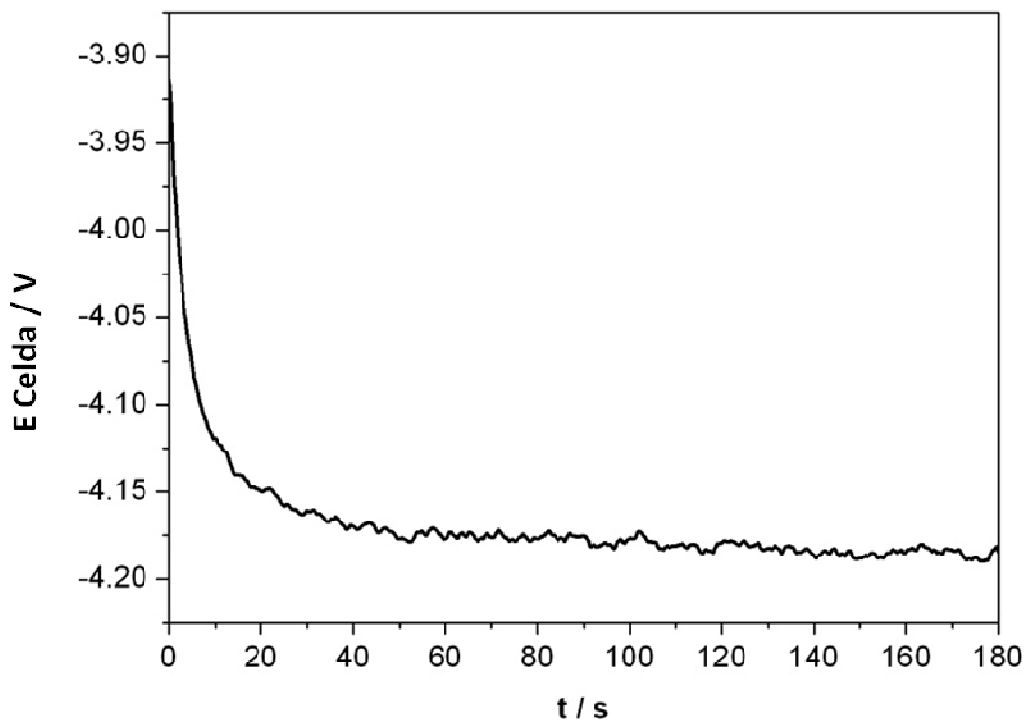


Figura 6. Transitorio cronopotenciométrico obtenido sobre una superficie de Ag en una solución de caolín contaminada con óxidos de hierro proveniente del municipio de Agua Blanca cuando se impone una corriente de -1.46×10^{-3} A.

En la figura 6 se observa una disminución considerable del potencial de celda hasta -4.16 V vs SCE en el intervalo de tiempo de 0 a 30 s. A tiempos mayores de 30 s se presenta un potencial constante para el resto del tiempo de electrolisis. Este comportamiento indica que se está reduciendo una sola especie y que esta no se agota en la solución; en este caso la especie atribuida al óxido de hierro.

Con la información de estos resultados se realiza el proceso de macroelectrólisis del caolín para tener una mayor transformación de la especie reducida de hierro presente en el mineral.

En la tabla 2 se muestran los resultados de los análisis del análisis químico con Plasma acoplado (ICP) realizados a las muestras de caolín sometidas a macro-electrólisis cuando se impone un potencial de celda en el intervalo de 3.5 a 4.3 V.

POTENCIAL APLICADO	CONTENIDO DE ÓXIDO DE HIERRO ANALIZADO	PORCENTAJE DE ÓXIDOS DE HIERRO REMOVIDO
0V	0.6834	0
3.5V	0.6156	9.91850
3.7V	0.5859	14.2717
3.9V	0.5760	15.7075
4.1V	0.5656	17.2363
4.3V	0.5797	15.1689

Tabla 2. Resultados de los análisis realizados a las muestras de caolín sometidas a macro-electrólisis cuando se impone un potencial de celda en el intervalo de 3.5 a 4.1 V.

En la tabla 2 se observa que conforme se incrementa el potencial de celda se disminuye la cantidad de óxidos de hierro presente en la muestra. Estos resultados dan lugar a la obtención de un caolín con mayor grado de pureza.

Así mismo se observa que conforme se incrementa el potencial de celda se disminuye la cantidad de óxidos de hierro presente en la muestra, hasta determinado punto, se observa claramente como al aumentar el potencial de celda a partir de 3.5 V hay una tendencia a la disminución del contenido de óxidos de hierro, hasta un punto máximo a 4.1 V, que es el potencial de celda arrojado en el cronopotenciograma de la solución, lo que corrobora que son los óxidos de caolín la especie que se reduce. Una vez que se sobre pasa este punto, a 4.3 V, se presume que comienza a reducirse también el medio, ocasionando disminución en la reducción de los óxidos de hierro.

4. Conclusiones

Los resultados obtenidos mediante análisis químico y DRX de la arcilla de caolín indican que presenta un alto contenido de caolinita además de la presencia de cuarzo e impurezas, principalmente de óxidos de hierro y titanio. Las microscopías obtenidas por MEB revelaron la presencia de partículas con tamaños mayores a 30µm, aun que en su mayoría corresponden a partículas finas, esto fue corroborado con el análisis de tamaño de partícula que mostró en mayor medida que se tienen partículas micrométricas con un tamaño de 2µm aproximadamente.

Los estudios electroquímicos (voltamperometría y cronopotenciometría) mostraron que la solución de partículas micrométricas de caolín tienen una buena respuesta a los procesos de reducción de las especies presentes en este mineral. El intervalo de potencial donde se reduce la especie de hierro del caolín es de 3.5 a 4.3 V.

Los análisis químicos con plasma acoplado después de macroelectrólisis a potencial de celda controlados indican que las técnicas electroquímicas son una alternativa viable para purificar el caolín debido a que conforme se incrementa el potencial se incrementa la cantidad de hierro removido.

Agradecimientos

Los autores agradecen a FOMIX-HIDALGO por el apoyo económico otorgado para la realización de esta investigación y al Área Académica de Ciencia de la Tierra y Materiales de la Universidad

Autónoma del Estado de Hidalgo por el apoyo sin el que no hubiese sido posible la realización de los estudios.

El autor Juan Carlos Flores Segura agradece a CONACyT por la beca otorgada para realizar estudios de doctorado, con número CVU/Becario 373338/250633.

Referencias

1. H. H. Murray. (2006), *Applied clay mineralogy. Occurrences, processing and application of kaolins, Bentonites, palygorskite-sepiolite, and common clays*. Elsevier. Reino Unido.
2. S. E. Coordinación General de Minería.(2010), *Anuario estadístico de la minería mexicana ampliada 2009*. Coordinación General de Minería No. 39, ISBN 970-9897-14-4, México.
3. FIFOMI (2004). *Inventario físico de los recursos minerales del municipio de agua blanca, Hgo. CRM*. México.
4. S. Chandrasekhar y S. Ramaswamy. "Influence of mineral impurities on the properties of kaolin and its thermally treated products", *Applied Clay Science*, No. 21 (2002) pp. 133-142.
5. Dirección General de Promoción Minera (2007). *Perfil de mercado de caolín*. Coordinación General de Minería. México.
6. P. Raghavan et al. "Value addition o paper coating grade kaolins by the removal of ultrafine coloring impurities". *International journal of mineral processing*, No. 50 (1997) pp. 309-316.
7. N. J. Saikia et al. "Characterization, beneficiation and utilization of a kaolinite clay from Assam, India". *Applied clay science*, No. 24 (2003) pp. 93-103.
8. A.B. Luz y A. Middea. "Purification of kaolin by selective flocculation". *43rd Annual conference of metallurgist of CIM*, ISBN-10 1894475496, Hamilton, Ontario, Canada, Agosto 22-25 (2004). pp. 243-253.
9. R. Asmatulu. "Removal of the discoloring contaminants of east georgia Kaolin clay and its dewatering". *Turkish J. Eng. Env. Sci*, No. 26 (2002) pp. 447-453.
10. C. Cameselle et al. "Electrokinetic Bleaching of Kaolin Clay", *6th Symposium on electrokinetic remediation*, Depósito Legal: VG-586-2007, Vigo, España, Junio 12-15. (2007) pp. 133-134.

Para mayor información:

Juan Carlos Flores Segura: carlosflores.segura@gmail.com