



ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE DISTINTOS DISPERSANTES EN LA RESPUESTA ELECTROQUÍMICA DEL HIERRO PRESENTE EN SOLUCIONES DE CAOLÍN

Juan Carlos Flores Segura, Víctor Esteban Reyes Cruz, María Aurora Veloz Rodríguez y Clara Hilda Ríos Reyes

Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Correo electrónico de contacto: carlosflores.segura@gmail.com

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se realizó el estudio de la respuesta electroquímica de las especies de hierro presentes en soluciones preparadas a partir de caolín y distintos dispersantes que se utilizan a nivel industrial, además se ajustó el pH de una de las soluciones a fin de aumentar su la electroactividad de las especies. Para llevar a cabo dicho estudio primeramente se realizó un diagrama tipo Pourbaix a fin de establecer los potenciales termodinámicos de oxidación y reducción y posteriormente estos resultados se compararon con estudios cinéticos realizados mediante voltamperometría cíclica. Estos estudios revelaron que las especies de hierro son más electroactivas en las soluciones preparadas con poliacrilato de sodio y hexametáfosfato de sodio y que al ajustar a un pH ácido la electroactividad aumenta.

ABSTRACT

In the present investigation was performed to study the electrochemical response of iron species present in solutions prepared from kaolin and other dispersants that are used at the industrial level, and the pH was adjusted to one of the solutions to increase the electroactivity of species. To carry out this study first conducted a Pourbaix diagram type to establish the thermodynamic potentials of oxidation and reduction and then these results were compared with kinetic studies performed by cyclic voltammetry. These studies revealed that the iron species are electroactive in solutions prepared with sodium polyacrylate and sodium hexametaphosphate, and adjusting to an acid pH the electroactivity increases.

INTRODUCCIÓN

Las arcillas de caolín son ampliamente estudiadas debido a su gran importancia económica e industrial. La arcilla de caolín pura es de un color blanco mate, con una textura suave y no abrasiva, con alta adherencia, además de poseer otras características que la hacen ideal para distintas aplicaciones (Murray). Sin embargo, la arcilla que existe en mayor cantidad en la naturaleza, no se presenta en estado puro, siendo la principal problemática que las impurezas con las que comúnmente contiene, degradan sus propiedades tales como su coloración, su suavidad, y su adherencia. En países como Estados Unidos, Alemania e Inglaterra, se han desarrollado diversas técnicas para disminuir dichas impurezas, sobre todo los óxidos de hierro que son los principales aportadores de pigmentación. Las principales técnicas que se aplican actualmente son: lixiviación (Martínez-Luévanos et al.; Tang et al.; Tuncuk, Ciftlik and Akcil; Xia et al.), separación magnética de alta intensidad (Bertolino et al.; Sultanovich and Karmazin), flotación y floculación (Li, Huang and Pan; Murray). Sin embargo,





la aplicación de estas técnicas es costosa y en México aún no se aplican sistemáticamente para beneficiar el caolín (Minera).

Por otra parte, un estudio previo (Flores Segura et al.), demostró que es viable la aplicación de técnicas más simples para la purificación del caolín, como es el caso de la electrólisis, la que tiene como requisito que el medio dispersor permita la actividad electroquímica. A nivel industrial se aplican diversas sustancias durante el procesamiento del caolín, dichas sustancias se emplean como dispersantes en medios acuosos para procesar, manipular y preparar la arcilla durante los procesos de fabricación. Es por ello que en el presente trabajo de investigación se analiza la actividad electroquímica del hierro presente en las soluciones de caolín preparadas con los dispersantes comúnmente utilizados en la industria, a fin de evaluar si durante los procesos industriales actuales se puede implementar fácilmente la electrólisis para la purificación del caolín.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La construcción de los diagramas tipo Pourbaix fue realizado con el software Outokumpu HSC Chemistry® for Windows (Mansikka-aho). La arcilla fue puesta en solución utilizando agua desionizada adicionando poliacrilato de sodio, hexametáfosfato de sodio, hidróxido de sodio e hidróxido de calcio como dispersante y HCl como ajustador de pH; se agitaron las soluciones por 30 minutos con un agitador por convección marca Tallboys a 5000 rpm con propela de teflón. Los estudios voltamperométricos se realizaron en un reactor tipo Batch con arreglo típico de tres electrodos a 25 °C, acoplados a un potencióstato-galvanostato PAR263A y el software del mismo equipo.

RESULTADOS Y ANÁLISIS

Para corroborar la presencia de hierro en el caolín utilizado para realizar las soluciones, se realizó análisis químico por fluorescencia de rayos X, cuyos resultados se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Análisis químico de caolín de mina.

Compuesto	Caolín de mina % en Peso
SiO ₂	59.22
Al ₂ O ₃	38.08
TiO ₂	0.86
Fe ₂ O ₃	1.26

Como puede observarse, el caolín que se utiliza como materia prima, contiene impurezas tales como hierro (1.26%) en forma de óxido, además de titanio (0.86%). Así mismo contiene aluminio y silicio, los cuales forman parte de la caolinita, componente principal de este tipo de arcilla. Las soluciones que se estudiaron se prepararon con éste mineral y con distintos dispersantes que son comúnmente utilizados a nivel industrial, y los cuales son: poliacrilato de sodio, hexametáfosfato de sodio, hidróxido de sodio e hidróxido de calcio.



A fin de establecer el intervalo de potencial termodinámico en dónde se lleva a cabo la reducción electroquímica de hierro conforme al pH de las soluciones, se realizó un diagrama de tipo Pourbaix del sistema $\text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$, el cual se muestra en la figura 1.

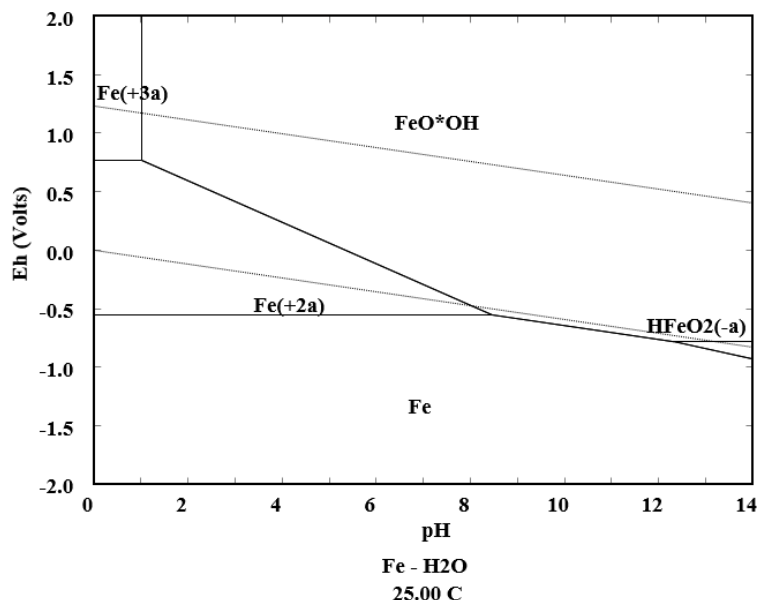


Figura 1. Diagrama tipo Pourbaix de hierro en medio acuoso a 25 °C y Fe 2.35 mM (E vs. SHE)

Como se observa en el diagrama anterior, en un intervalo de pH entre 0 y 1 se presenta la especie soluble Fe^{+3} con un intervalo de potencial de 0.77 V a 2.0 V, a partir de pH 1 y hasta un pH de 8.3 puede existir una especie soluble de Fe^{+2} a un potencial desde 0.77 V hasta -0.53V, como se observa en el diagrama la zona en donde predomina esta especie se va reduciendo conforme aumenta el pH. Así mismo, una de las especies con mayor predominancia en una amplia escala de pH (de 1 a 14) es el FeOOH , una especie de Fe (III), la cual es la más estable en este sistema. También es posible observar que se presenta una reducción de Fe^{2+} a Fe^0 y otra de FeOOH a Fe^0 en potenciales menores a -0.53 V en toda la escala de pH. Sin embargo, a partir de un pH de 8.53 y hasta pH 14, la reducción a Fe^0 se presenta a potenciales más catódicos debido a la inestabilidad del hierro metálico en dichos valores de pH.

Lo anterior indica que en este sistema pueden existir las condiciones termodinámicas para obtener hierro metálico en forma de un recubrimiento y que la electroactividad del Fe aumenta en pH ácidos (Bard and Faulkner). Sin embargo, los dispersantes industriales debido a su naturaleza química, modifican el pH de las soluciones y esto; como se observó en el estudio anterior, afectan la electroactividad de las especies de hierro, es por ello que se realizaron las mediciones del pH de dichas soluciones, cuyos resultados se muestran en la tabla 2.



Tabla 2. pH de las soluciones preparadas con arcilla de caolín a 25 °C.

Dispersante	pH
Hidróxido de sodio	11.58
Hidróxido de calcio	10.76
Poliacrilato de sodio	7.98
Hexametáfosfato de sodio	7.33

Como se esperaba, las soluciones con pH más básicos son las preparadas con hidróxidos, con pH de 11.58 para el hidróxido de sodio y pH de 10.76 para el hidróxido de calcio. Los correspondientes al poliacrilato de sodio y hexametáfosfato de sodio presentan pH más neutro de 7.98 y 7.33 respectivamente. Estos resultados indican que en estos últimos dispersantes se espera una mayor actividad electroquímica de las especies de hierro. A fin de corroborar esta teoría, en las figuras 2 y 3 se presentan los resultados de las voltamperometrías que se realizaron a estas soluciones, agrupadas según su pH.

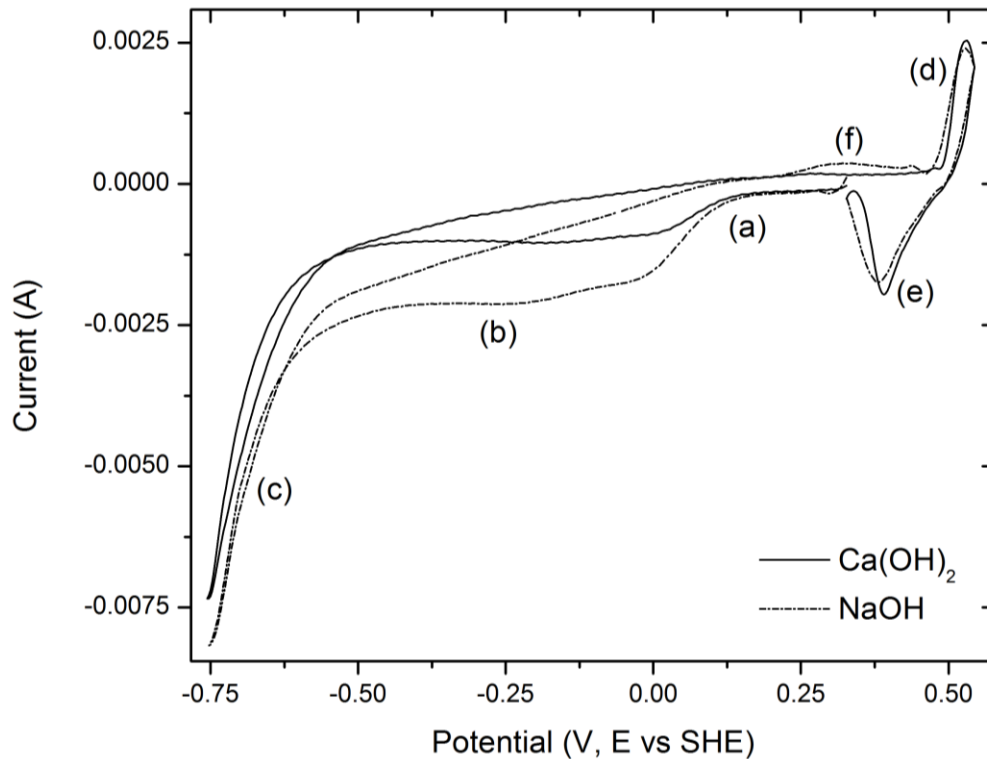


Figura 2. Voltamperometrías obtenidas a partir de las soluciones de caolín preparadas con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y NaOH , a una velocidad de barrido de 25 mV s^{-1} .

Como puede observarse en la figura 2, en la curva voltamperométrica correspondiente al hidróxido de calcio, se presentan distintos procesos de reducción y algunos de oxidación. En





esta curva se observa un proceso de reducción (a) seguido de otro proceso (b) este comportamiento, se atribuye a la reducción del medio ya que de acuerdo al diagrama de pourbaix en un pH de 11.58, no se lleva a cabo la reducción de ninguna especie correspondiente al hierro en los potenciales de entre 0.3 V y -0.51 V el cual es el intervalo de potencial correspondiente a dichos procesos.

Así mismo puede observarse un aumento de la corriente catódica en el proceso (c) a partir de - 0.51 V, este aumento de corriente se presenta con una pendiente elevada, lo cual indica que se está llevando a cabo la evolución de hidrógeno en el electrodo. Esto último es también confirmado por el diagrama de la figura 1, ya que al pH de esta solución, la evolución de hidrógeno comienza a un potencial cercano a - 0.5 V. Así mismo, se corrobora que la reducción de hierro (III) a hierro metálico se lleva a cabo como un proceso acoplado con la evolución de hidrógeno. Por otro lado al invertir el barrido, se observan un proceso de oxidación (d), el cual es atribuido a la oxidación de la especie Fe^{2+} a Fe^{3+} . Al invertir nuevamente el barrido se presenta el proceso (e) el cual según la literatura corresponde a una reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} (Bard and Faulkner).

En la curva correspondiente a la solución preparada con hidróxido de sodio, se presentan también los procesos de reducción (a) y (b) en el intervalo de potencial de entre 0.3 V y - 0.59 V, los cuales se tribuyen a la reducción del medio. La única diferencia con los procesos correspondientes a los de la solución preparada con hidróxido de calcio, es que se presentan con una corriente más catódica para los mismos potenciales, sobre todo en el proceso (b). Así mismo, el proceso (c) comienza a un potencial de - 0.6 V el cual es ligeramente más catódico que en la curva anterior, esto puede atribuirse a que la naturaleza química de este dispersante desplaza levemente la evolución de hidrógeno hacia este potencial. En el intervalo de potencial del proceso (c) se lleva a cabo la reducción de especies de hierro hasta hierro metálico acoplado a la evolución de hidrógeno. Por otra parte, al invertir el barrido, se presenta un proceso (f), el cual se presume que corresponde a la oxidación de las especies reducidas durante (a, b o c). También en esta curva, se presentan los procesos (d) y (e), los cuales según la literatura corresponden al cambio de Fe^{2+} a Fe^{3+} y viceversa (Bard and Faulkner).

Los resultados de las voltamperometrías correspondientes a las soluciones dispersas con poliacrilato de sodio y con hexametáfosfato de sodio se presentan en la figura 3.

Como se puede observar en la curva correspondiente al poliacrilato de sodio (figura 3) se presenta un proceso de reducción (a) en un intervalo de potencial entre 0.27 V y 0.02 V. Este proceso, se atribuye a la reducción del medio ya que como se corrobora con el diagrama de la figura 1, en dicho intervalo de potencial, a un pH de 7.98, no existe la reducción de especies de hierro. Así mismo, presenta un proceso reductivo (b) en un intervalo de potencial entre 0.02 V y - 0.57 V, en el cual se puede estar llevando a cabo la reducción de la especie $FeOOH$ a una especie soluble de Fe^{2+} . Al seguir la dirección del barrido, se observa que se presenta un aumento de corriente catódica a partir de un potencial de - 0.57 V hasta - 0.75 V denominado proceso (c), dicho proceso corresponde a la reducción de Fe^{2+} a hierro metálico e evolución de hidrógeno, que corresponde a los resultados del diagrama de la figura 1. Por otra parte, al invertir el barrido se presenta el proceso (d) el cual se atribuye a la oxidación de las especies reducidas en los procesos (a, b o c). También en esta curva, se presentan los procesos (e) y (f), los cuales según la literatura corresponden al cambio de Fe^{2+} a Fe^{3+} y viceversa (Bard and Faulkner).

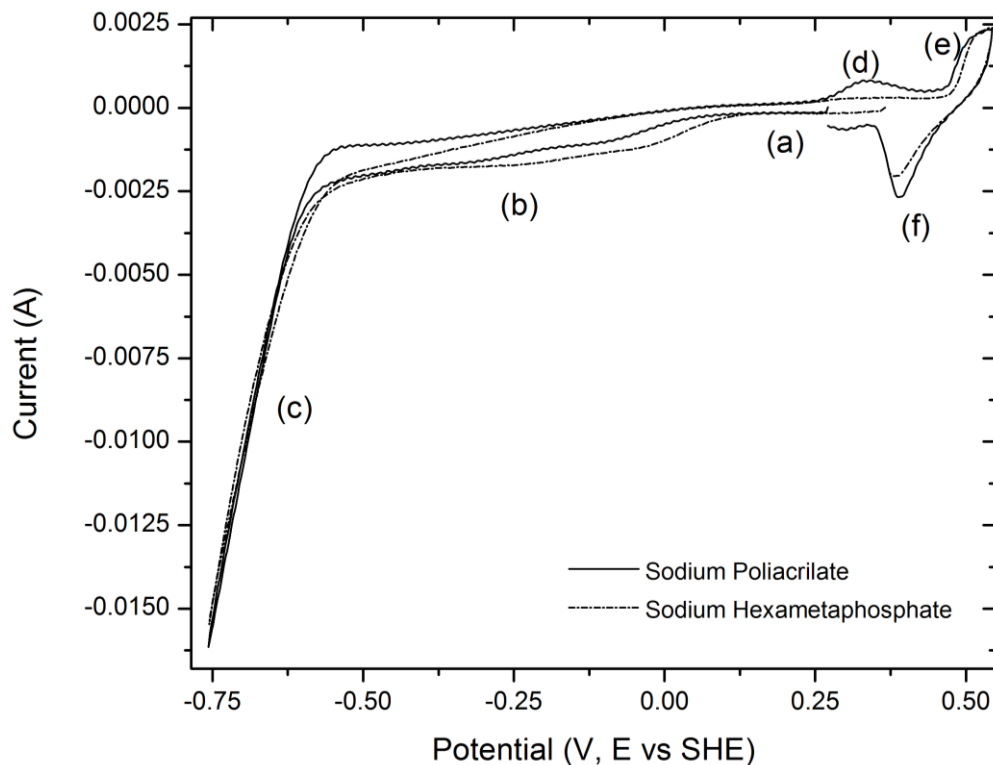


Figura 3. Voltamperometrías obtenidas a partir de las soluciones de caolín preparadas con Poliácridato de sodio y hexametáfosfato de sodio, a una velocidad de barrido de 25 mV s^{-1} .

Por otro lado, en la curva de la solución preparada con hexametáfosfato de sodio (figura 3), se presentan también los procesos de reducción (a, b y c) de una forma muy similar a la curva anterior y casi en los mismos potenciales. Los cuales son atribuidos a la reducción del medio para el caso de (a) y (b) y a la reducción de FeOOH a Fe^0 acoplado con la evolución de hidrogeno para el caso del proceso (c). También se observa que esta curva presenta un pico de oxidación (e) al invertir el barrido y el correspondiente proceso (f) al realizar de nuevo la inversión.

El comportamiento muy similar de estos dos dispersantes puede atribuirse a que el pH en ambas soluciones es muy cercano, además que ambos dispersantes poseen sodio en su composición química.

Al realizar la comparación de las cuatro soluciones se aprecia que se 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 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 en la 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 poliácridato de sodio a 1.2 y cuyos resultados de la voltamperometría se muestran en la figura 4.

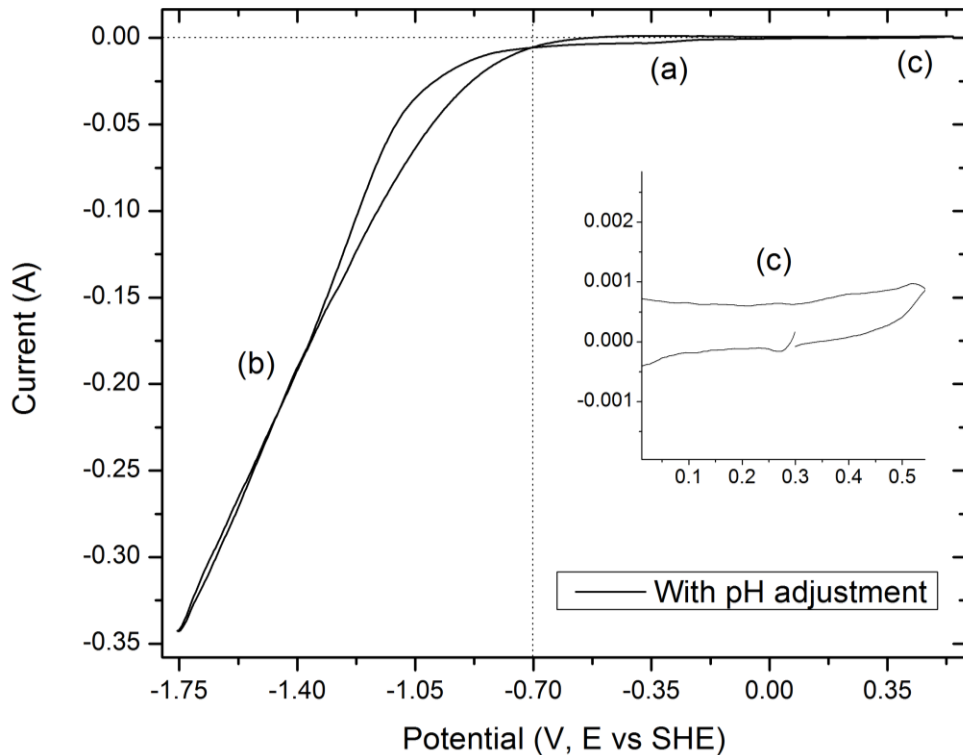


Figura 4. Voltamperometrías obtenidas a partir de la solución de caolín preparada con poliacrilato de sodio y con ajuste de pH, a una velocidad de barrido de 25 mV s^{-1} .

Como se puede observar en la figura 4, el voltamperograma con pH ácido se diferencia a los anteriores 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 Fe^{2+} a hierro metálico y corresponde a lo observado en el diagrama de la figura 1 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 Fe^{2+} . Al invertir el barrido no se tiene ningún pico de oxidación. Sin embargo, es importante resaltar que en un potencial de -0.7 V se aprecia un cruce en la curva con una corriente cercana a 0 A , el cual corresponde a un proceso de electrocristalización, este proceso podría corresponder al par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$.

No obstante, en el diagrama de la figura 1, 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 4 este se presentó desplazado a potenciales más negativos; esto puede deberse a que las condiciones interfaciales son distintas ya están presentes especies sólidas en la solución.

Un estudio de macroelectrólisis corroboraría estos resultados ya que al imponer ese potencial de reducción se esperaría observar un pico de oxidación correspondiente.



CONCLUSIONES

Mediante el análisis por fluorescencia de rayos X se corroboró la presencia de impurezas en el caolín utilizado como materia prima para preparar las soluciones. Así mismo, mediante el diagrama de Pourbaix Fe + H₂O se corroboró que existen las condiciones termodinámicas para llevar a cabo la reducción electroquímica de las especies de hierro presentes en las soluciones. Por otro lado, los estudios electroquímicos revelaron que, en las soluciones preparadas con los dispersantes comúnmente utilizados en la industria, las especies de hierro presentan electroactividad y es posible reducirlas hasta hierro metálico. Las condiciones de pH de estas soluciones provocan que las especies reducidas sean inestables y que los procesos se presenten con baja eficiencia. Por otra parte, se recomienda ajustar el pH para llevar un proceso de reducción más eficiente y lograr depósitos metálicos a fin de separar definitivamente el hierro del seno de la solución.

BIBLIOGRAFIA

- Bard, A.J., and L.R. Faulkner. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Wiley, 2000. Print.
- Bertolino, Luiz Carlos, et al. "Influence of Iron on Kaolin Whiteness: An Electron Paramagnetic Resonance Study." *Applied Clay Science* 49.3 (2010): 170-75. Print.
- Flores Segura, Juan Carlos., et al. "Purification of Kaolin Clays by Means of Electrochemical Techniques." *Recent developments in metallurgy, materials and environment* Eds. Pech-Canul., Martin I., et al. Vol. 1. Editorial Cinvestav IPN, 2012. 145-54. Web.
- Li, Xuanhai, Zuqiang Huang, and Liuping Pan. "Applications of Flocculant in Bleaching and Washing of Kaolin." *Journal of Central South University of Technology* 6.2 (1999): 120-23. Print.
- Mansikka-aho, Jarkko. *Outokumpu Hsc Chemistry® for Windows*. Vers. 5.1. Computer software 2002.
- Martínez-Luévanos, A., et al. "Leaching Kinetics of Iron from Low Grade Kaolin by Oxalic Acid Solutions." *Applied Clay Science* 51.4 (2011): 473-77. Print.
- Minera, Promoción. *Perfil Del Mercado De Caolín*. 2007. Web.
- Murray, H.H. *Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Applications of Kaolins, Bentonites, Palygorskitesepiolite, and Common Clays*. Elsevier Science, 2006. Print.
- Sultanovich, E. A., and V. I. Karmazin. "Kaolin Beneficiation in a High-Gradient Magnetic Separator with a Ball Matrix." *Magnetic and Electrical Separation* 5.1 (1993): 1-15. Print.
- Tang, Aidong, et al. "Effect of Mechanical Activation on Acid-Leaching of Kaolin Residue." *Applied Clay Science* 48.3 (2010): 296-99. Print.
- Tuncuk, A., S. Ciftlik, and A. Akcil. "Factorial Experiments for Iron Removal from Kaolin by Using Single and Two-Step Leaching with Sulfuric Acid." *Hydrometallurgy* 134-135.0 (2013): 80-86. Print.
- Xia, Guang-hua, et al. "Iron Removal from Kaolin Using Thiourea Assisted by Ultrasonic Wave." *Ultrasonics Sonochemistry* 19.1 (2012): 38-42. Print.

