



## **CARACTERIZACIÓN DE ARCILLAS DEL MUNICIPIO DE AGUA BLANCA DE ITURBIDE DEL ESTADO DE HIDALGO (MÉXICO)**

Andy Alán Melo López, María Aurora Veloz Rodríguez, Víctor Esteban Reyes Cruz, Juan Carlos Flores Segura y Felipe Legorreta García

Centro de Investigaciones en Materiales y Metalurgia, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, C.P. 42184 Pachuca, Hidalgo, México. Tel. y Fax: (01 771)7172-000

### **ABSTRACT**

This paper presents the results of characterization of 9 types of clays: purple kaolin (CMO), Bentonite kaolin, (CBE), Flores kaolin (CFL), Escondida kaolin (CES), Paraíso kaolin (CPA), La Loma kaolin (CLO), Lindero kaolin (CLI), X kaolin (CX) and a gray clay (AGR) of the company Caolinera Flores, of the municipality of Agua Blanca de Iturbide in the state of Hidalgo (Mexico). These samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The characterization showed that the first 8 samples contain tridymite, dolomite, magnetite and a high content of kaolinite, while the gray clay (AGR) contains quartz in a majority phase, also magnetite. Electrochemical studies of cyclic voltammetry, chronoamperometry, and chronopotentiometry for 2 of these samples (Purple Kaolin and gray clay) showed that under certain energetic conditions is possible to remove impurities such as Fe.

### **RESUMEN**

Este trabajo presenta los resultados de caracterización de 9 tipos de arcillas: caolín morado (CMO), caolín Bentonítico (CBE), caolín flores (CFL), caolín escondida (CES), caolín Paraíso (CPA), caolín La Loma (CLO), caolín Lindero (CLI), caolín X (CX) y una arcilla gris (AGR); de la empresa Caolinera Flores, del municipio de Agua Blanca de Iturbide del estado de Hidalgo (México). Éstas muestras fueron caracterizadas por difracción de Rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB). La caracterización mostró que las primeras 8 muestras contienen tridimita, dolomita, magnetita y un alto contenido de caolinita, mientras que en la arcilla gris (AGR) contiene cuarzo en una fase mayoritaria, también magnetita. Estudios electroquímicos de voltamperometría cíclica, cronopotenciometría y cronoamperometría para 2 de estas muestras (Caolín morado y arcilla Gris) mostraron que bajo ciertas condiciones energéticas de potencial es posible la remoción de impurezas como el Fe.

### **INTRODUCCIÓN**

Los caolines son arcillas compuestas principalmente de minerales del grupo del caolín, que es un producto de la descomposición de rocas feldespáticas, un silicato de aluminio hidratado cuyo componente principal es la caolinita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). En la actualidad, esta arcilla es uno de los minerales más utilizados en la industria cerámica, además este mineral por su versatilidad tiene un gran número de aplicaciones y es utilizado en la industria del papel, cementera, pintura, pesticidas, farmacéuticos y cosméticos [1-2].

México es uno de los países que posee una gran cantidad de estos recursos minerales. Tan solo en el estado de Hidalgo se tiene un importante potencial de minerales no metálicos como es el caso de las arcillas caoliníticas cuyos yacimientos se extienden hasta el estado de Veracruz [3]. Las arcillas que se encuentran en estos estados son muy heterogéneas, clasificándose principalmente por su coloración, que va desde blancas, beige e incluso rojas. Éste es uno de los principales problemas a resolver en la industria, de aquí la importancia de





hacer investigación que permita aprovechar al máximo este mineral no metálico con la intención de ponerlo en las especificaciones que demanda la industria y con ello aumentar su valor agregado.

Es por ello, que en este trabajo de investigación, se abordará esta problemática mediante estudios de i) caracterización, en 9 muestras de arcillas y ii) electroquímicos, en 2 diferentes tipos de arcillas, las cuales presentan más contenidos de óxidos de hierro.

Con estos estudios se pretende dar lugar a un análisis de la viabilidad de la remoción de las impurezas como óxidos de hierro, titanio entre otras, a los diferentes tipos de arcillas caoliníticas. Esto permitirá diseñar un proceso óptimo para la purificación de dichas arcillas. Lo cual aumentará la cantidad de arcillas útiles, aplicadas en los distintos sectores industriales.

## **METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

Los 9 tipos de arcillas: (caolín Morado (CMO), caolín Bentonítico (CBE), caolín Flores (CFL), caolín Escondida (CES), caolín Paraíso (CPA), caolín La Loma (CLO), caolín Lindero (CLI), caolín X (CX) y una arcilla gris (AGR)), fueron caracterizadas por las técnicas de: Difracción de rayos X, con un difractómetro de rayos Inel, modelo EQUINOX 2000 con fuente de radiación Cu K $\alpha$ . y Microscopía Electrónica de Barrido mediante un microscopio electrónico, modelo Jeol JSM 6300. En el estudio electroquímico se utilizaron técnicas voltamperométricas y cronoamperométricas, con un arreglo típico de tres electrodos (trabajo, auxiliar y referencia) y entrada de nitrógeno. Se utilizó como electrodo de trabajo una placa de Ag de alta pureza, como contraelectrodo se utilizó una barra de grafito, mientras que como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de Calomel Saturado (Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) inmerso en un capilar de Luggin [E=242 vs electrodo estándar de hidrógeno (SHE)].

La celda se acopló a un equipo Potenciostato/galvanostato Modelo PAR263A de la marca Princeton Applied Research, con una interfaz de usuario PowerSuite 2.56, todos los barridos por voltamperometría se realizaron a una velocidad de 25 mV·seg<sup>-1</sup>.

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN.**

La tabla 1 muestra los resultados del análisis cualitativo por (EDS) de las 9 muestras de arcilla.

En la tabla se observa que las muestras CMO y AGR son las que presentan un mayor contenido de óxidos de hierro lo que hace que esta arcilla tenga muchas limitaciones en aplicaciones industriales debido a su coloración. Las muestras de CFL, CPA y CLI presentan óxidos de hierro en una cantidad menor, pero considerable para algunas aplicaciones industriales. El menor contenido de óxidos de hierro y titanio se encuentra en la muestra CES, lo que hace de ésta una arcilla que cumple con las especificaciones requeridas para los procesos industriales.





Tabla 1. Composición química de las arcillas

Muestra	% en peso	
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
CX	1.45	3.75
CBE	0.78	0.39
CMO	7.27	0.6
CFL	0.33	0.99
CES	0.23	0.37
CLO	1.77	2.14
CLI	0.33	0.59
CPA	0.37	1.06
AGR	2.99	0.95

Los difractogramas de las arcillas analizadas se describen en las figuras 1 y 2

A continuación se reportan los difractogramas de las arcillas analizadas: la muestra de arcilla gris (figura 1) y las 8 muestras de arcilla blanca (figura 2), estas muestras fueron comparadas con la base de datos del software Match [4].

El difractograma de la arcilla (AGR) presenta un alto contenido en cuarzo (JCPDS 00-003-0427) y en menor proporción magnetita (JCPDS 00-076-0956), anatasa (JCPDS 00-002-0387), así como rutilo (JCPDS 00-076-1940), con esto podemos definir que efectivamente existen óxidos de hierro.

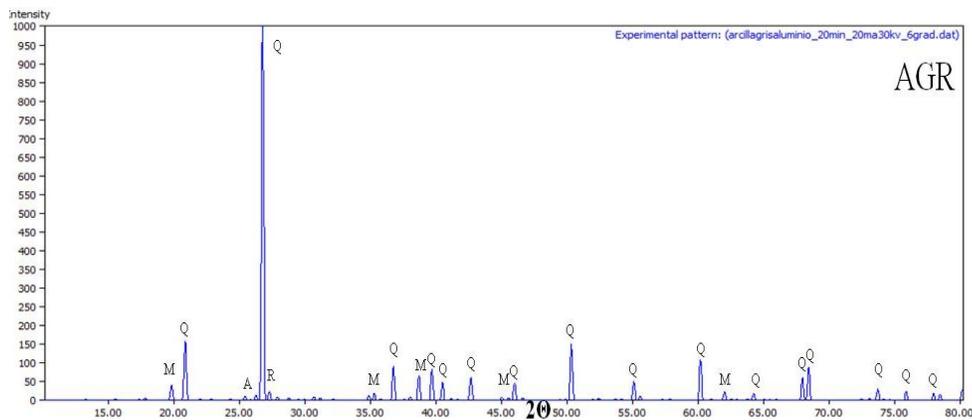


Figura 1. Difractograma de difracción de rayos X de la arcilla gris (AGR). (Q: cuarzo; A: anatasa; R: rutilo; y M: magnetita).

Por otra parte, todas las muestras (figura 2), presentan un alto contenido de caolinita (JCPDS01-078-1996); debido a la intensidad y definición de los picos alrededor de 22° y 27.5°, típico de una arcilla blanca. Además de contener en menor proporción el óxido de silicio en sus diferentes fases como cuarzo (JCPDS 00-003-0427), dolomita (JCPDS 03-065-0466) y tridimita (JCPDS 99-100-4263), también se encontró el óxido de hierro como



hematita (JCPDS 99-100-9723), el cual se puede encontrar en otras fases diferentes como magnetita o maghemita. También se encontró el óxido de titanio que es parte de las impurezas en las arcillas.

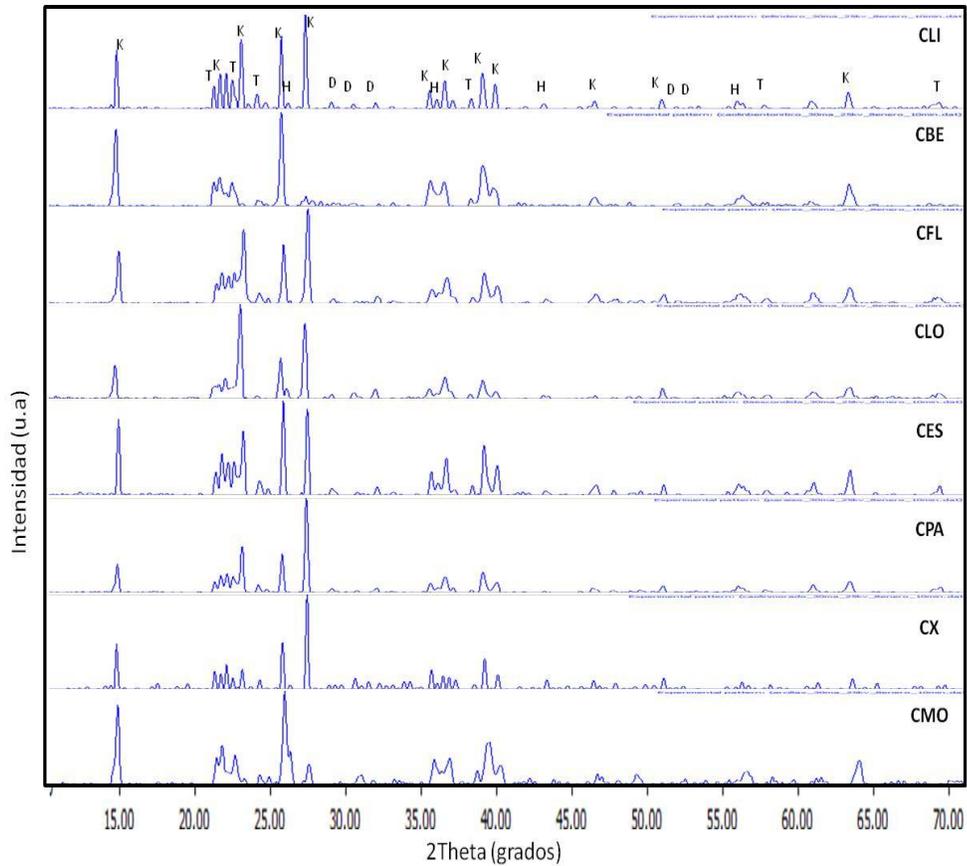


Figura 2. Difractogramas de difracción de rayos X de las arcillas CLI, CFL, CLO, CX, CPA, CES, CBE Y CMO. (K: caolinita; H: hematita; D: dolomita; T: tridimita).

La figura 3 muestra las micrografías de las arcillas obtenidas mediante MEB de baja resolución. En las muestras de arcillas caoliníticas se observan partículas planas en forma de placas, típicas de la caolinita, con un tamaño promedio alrededor de 2  $\mu\text{m}$ . También, es posible apreciar, que las partículas no se ordenan en una sola dirección, haciendo aglomerados del tipo “card house”. No obstante en la micrografía de la muestra de arcilla gris AGR, se puede apreciar que poseen una forma más definida y un tamaño de partícula mayor, debido probablemente a la pureza de la arcilla, ya que no contiene tantos minerales en su composición química como las muestras caoliníticas.



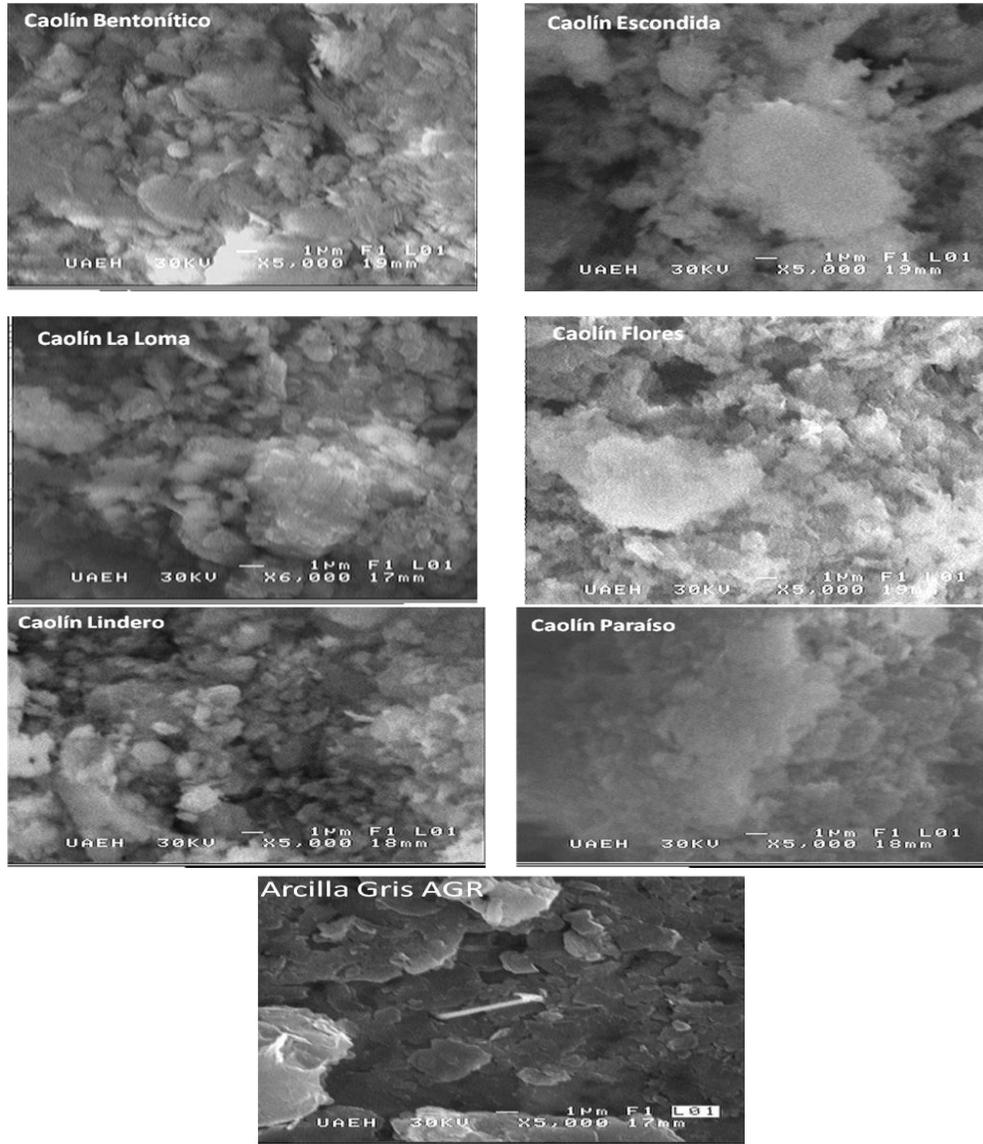


Figura 3. Micrografías de las muestras de arcilla: CLI, CFL, CLO, CX, CPA, CES, CBE Y CMO y la AGR, obtenidas mediante MEB de baja resolución.

### Estudios Voltamperométricos

Las curvas voltamperométricas aportan una primera información acerca de los procesos de oxidación y reducción, los cuales tienen lugar en la interfase (electrodo-solución), y éstas permiten conocer, tanto la reversibilidad, como las etapas en donde se llevan a cabo dichos procesos.

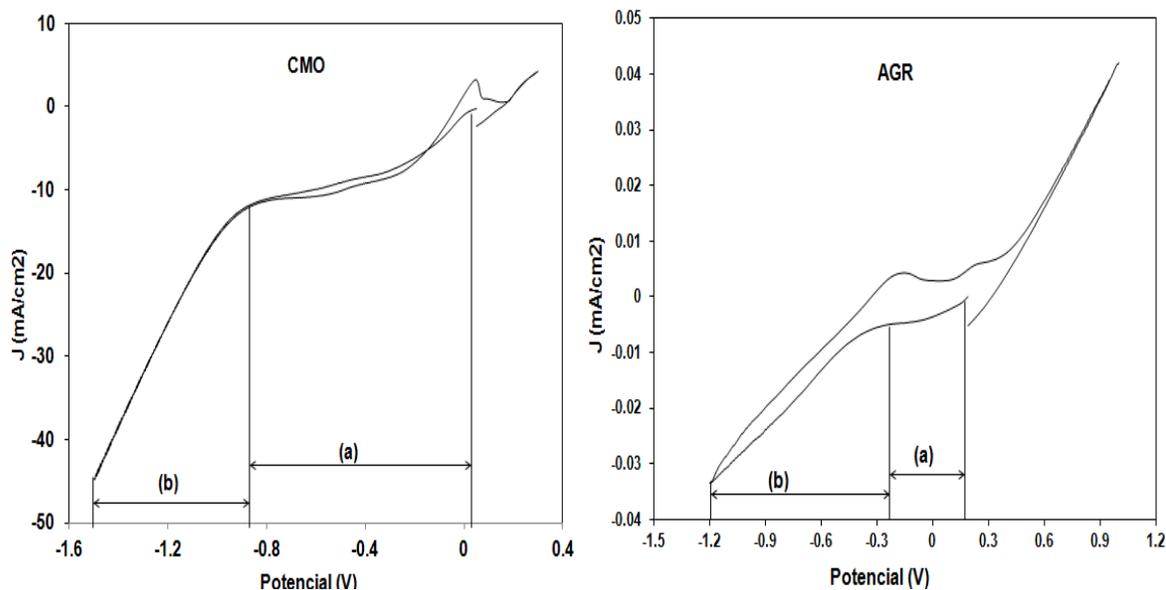
Se realizó un estudio sobre 2 tipos de arcilla que contienen más óxidos de hierro como lo son: la arcilla morada (CMO) y la arcilla gris (AGR). La respuesta voltamperométrica de la solución de arcilla CMO (figura 4) presenta un proceso catódico (a en las figuras 4 y 5) en el intervalo de 0.02 a -0.89 V vs ESC, el cual es atribuido a la reducción del medio. También se aprecia otro proceso de reducción en el intervalo de -0.89 a -1.49 V vs ESC (b en las figuras



4 y 5), el cual es atribuido a la reducción de óxidos de Fe. Al invertir el barrido de potencial se aprecia un proceso de oxidación en el intervalo de  $-0.022\text{V}$  a  $0.07\text{V}$  vs ESC, el cual puede ser atribuido a la oxidación de la especie hierro reducida en el barrido directo.

En la figura 5 correspondiente a la AGR, también es posible observar los dos procesos de reducción uno en el intervalo de  $0.19$  a  $-0.225\text{V}$ (a) y otro en el intervalo de  $-0.225$  a  $-1.2\text{V}$  (b); atribuidos a la reducción del medio y a la reducción de las especies de hierro respectivamente. Al invertir el barrido de potencial se aprecian dos procesos de oxidación uno en el intervalo de  $-0.26\text{V}$  a  $-0.044\text{V}$  vs ESC y otro en el intervalo de  $0.12\text{V}$  a  $0.3025\text{V}$  vs ESC, atribuidos a la oxidación de la especie hierro reducida en el barrido directo y a la evolución de oxígeno.

Por otra parte, se aprecia que en la muestra CMO, el proceso (a) presenta una mayor densidad de corriente catódica respecto de la muestra AGR. Este comportamiento puede ser atribuido a que se tiene una mayor cantidad de reducción de las especies de hierro y que además se está llevando a cabo la evolución de hidrógeno.



Figuras 4 y 5. Voltamperogramas obtenidos en las soluciones de arcilla CMO y arcilla AGR respectivamente, a una velocidad de barrido de  $25\text{ mV/s}$  cuando se inicia el barrido en dirección catódica.

El resultado del estudio voltamperométrico indicó que la reducción de los óxidos de Fe se lleva a cabo en el intervalo de potencial de:  $-0.89\text{V}$  a  $-1.49\text{V}$  vs ESC para la muestra de arcilla CMO y de  $-0.026\text{V}$  a  $-1.19\text{V}$  para la muestra de arcilla AGR.

Con la finalidad de identificar si el proceso (b) es la reducción de los óxidos de hierro en la muestra con menor cantidad de hierro (AGR) se realiza un estudio cronopotenciométrico, utilizando una densidad de corriente de  $-5.11\text{E}-06\text{ A/cm}^2$ , que fue determinada a partir de los voltamperogramas.



## Estudio Cronopotenciométrico

En la figura 6 se muestra el transitorio cronopotenciométrico de la solución de arcilla AGR, donde se observa una disminución considerable del potencial de celda hasta  $-0.395\text{V}$  en el intervalo de tiempo de 0 a 20 s. A tiempos mayores de 20 s se presenta un potencial casi constante para el resto el tiempo de electrólisis. Este comportamiento indica que en la arcilla se está reduciendo una sola especie y que ésta no se agota en la solución; que es atribuida a especie de óxido de hierro. Sin embargo para la arcilla CMO, el gran incremento en la densidad de corriente catódica se puede también atribuir a una reacción acoplada de reducción del hierro y del hidrógeno.

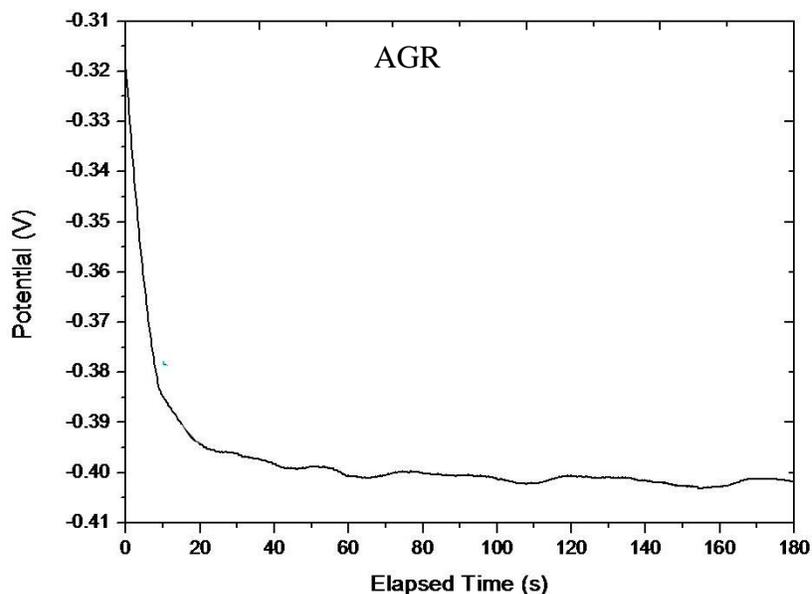


Figura 6. Transitorio cronopotenciométrico de la muestra de arcilla AGR, se llevó a cabo durante 180 segundos utilizando un arreglo de 3 electrodos con una densidad de corriente de  $-5.11 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ , obtenida en los estudios voltamperométricos.

Con el fin de corroborar el proceso acoplado de la reducción de Fe con la evolución de hidrógeno en la muestra CMO con mayor concentración de Fe, se realiza un estudio cronoamperométrico a tiempos largos.

## Estudio Cronoamperométrico

En la figura 7, se muestra el transitorio cronoamperométrico de la solución de arcilla blanca CMO cuando se impone un potencial de  $1.3\text{V}$  vs ESC sobre el electrodo de Ag durante 7200 seg.

En la figura 7, se observa la carga de la doble capa en el intervalo de tiempo de 0 a 38 s. A tiempos mayores de 38 s se aprecia una disminución en la corriente catódica hasta un tiempo de 1500 s; el cual puede ser atribuido al depósito de Fe sobre la superficie del electrodo de Ag. También, se aprecia que a tiempos mayores de 1500 s se incrementa la corriente catódica. Con este comportamiento se comprueba que se está llevando a cabo, además del depósito de Fe, la evolución de hidrógeno.

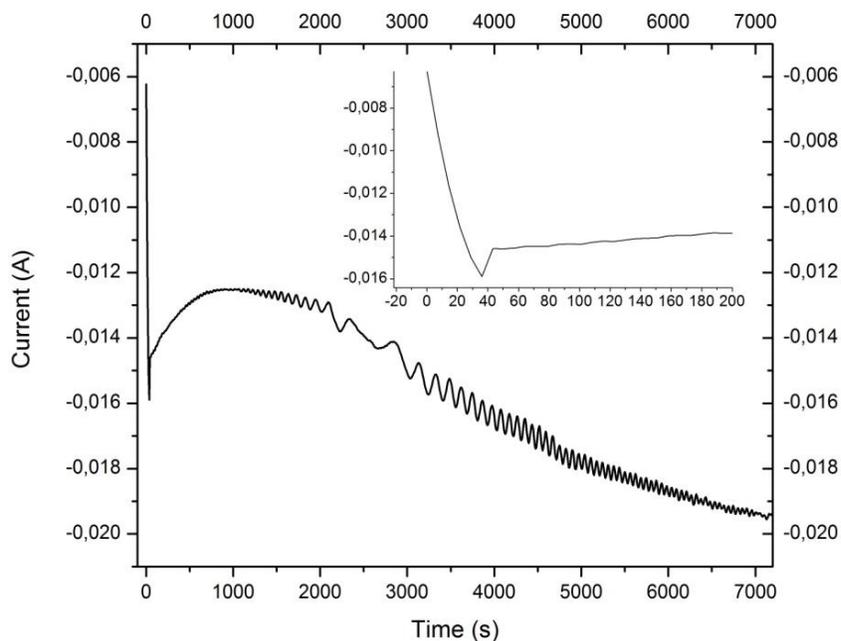


Figura 7. Transitorio cronoamperométrico de la muestra de arcilla CMO, se llevó a cabo durante 7200 segundos utilizando un arreglo de 3 electrodos con un potencial de 0.6V, obtenido en el estudio voltamperométrico.

Con el fin de verificar el depósito que quedó adherido sobre el electrodo utilizado en este trabajo, se realizó un estudio de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) sobre los productos de reducción encontrados en la superficie de Ag de alta pureza.

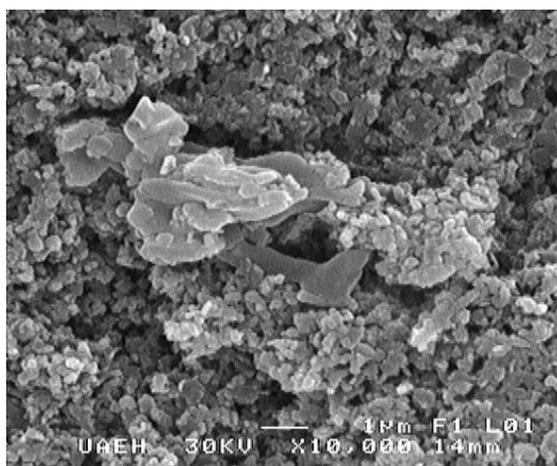


Figura 8. Microfotografía de la muestra de arcilla CMO obtenida mediante MEB de baja resolución.

La figura 8 muestra la microfotografía de la muestra CMO obtenida mediante MEB de baja resolución, en la cual se observa el depósito masivo de los núcleos metálicos de Fe provenientes de la superficie del electrodo de Ag, el cual se pudo corroborar con un estudio de EDS como se muestra en la Tabla 2.



Tabla 2. Análisis semicuantitativo de la muestra de arcilla CMO obtenida mediante MEB de baja resolución utilizando EDS.

PROZA Correction Acc.Volt.= 30 kV Take-off Angle=42.73 deg  
Number of Iterations = 6

Element Compound	k-ratio No. of (calc.) Cations	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % Err. (1-Sigma)	Compound Formula
Na-K	0.0000	4.769	0.00	0.00	+/- 0.00	Na <sub>2</sub> O
0.00	0.000					
Mg-K	0.0319	2.701	7.69	8.62	+/- 0.83	MgO
14.29	2.969					
K -K	0.0000	1.230	0.00	0.00	+/- 0.00	K <sub>2</sub> O
0.00	0.000					
Ca-K	0.0051	1.169	0.32	0.59	+/- 0.53	CaO
0.83	0.123					
Ti-K	0.0987	1.212	5.41	11.96	+/- 1.28	TiO <sub>2</sub>
19.95	2.090					
Fe-K	0.0302	1.198	1.40	3.62	+/- 1.22	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
5.17	0.542					
Al-K	0.0501	2.426	9.77	12.16	+/- 1.26	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
22.97	3.773					
Si-K	0.0765	2.249	13.27	17.20	+/- 1.32	SiO <sub>2</sub>
36.79	5.127					
O -K	---	5.894	62.14	45.86 s	---	---
---	---					
Total			100.00	100.00		
100.00	14.625					

## CONCLUSIONES

Los estudios voltamperométricos indicaron que los intervalos de potencial donde se puede llevar a cabo la purificación de las arcillas CMO y AGR son entre: -0.89V a -1.49V vs ESC y de -0.026V a -1.19V, respectivamente. El estudio cronopotenciométrico indica que se tiene la reducción de una sola especie en la muestras AGR cuando se impone una densidad de corriente de  $-5.11 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>, atribuida a los óxidos de Fe. Mientras que el estudio cronoamperométrico indicó que al imponer un potencial de 1.3V se tiene el depósito de Fe proveniente de la arcilla CMO acoplado a la reducción de hidrogeno, lo cual se corrobora con el análisis de EDS.

Con los resultados obtenidos en este trabajo se demostró que las técnicas electroquímicas pueden ayudar en el proceso de purificación de las arcillas contaminadas ayudando a aumentar su blancura y con ello su valor agregado. Es necesario realizar más estudios con el fin de acotar con mayor precisión, tanto los intervalos de potencial o corriente útiles, así como las concentraciones de hierro en las que el proceso se facilite.

## REFERENCIAS

- [1] H. H. Murray. *Applied Clay Mineralogy. Occurrences, Processing And Application Of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, And Common Clays*. p. 67-76. Elsevier. Países Bajos (2007).
- [2] Siddiquia, M. A., Ahmeda, Z. A., Saleemi, A., *Evaluation of Swat kaolin deposits of Pakistan for industrial uses*, Applied Clay Science, Vol. 29, pp. 55-72 Arabia Saudita(2005).
- [3] Departamento de Estadística Minera. *Anuario Estadístico de la Minería Mexicana Ampliada 2009*. Servicio Geológico Mexicano, pp 208-209, México, 2010.
- [4] PDF-2 Database Copyright International Centre for Diffraction Data (ICDD), Matchversion 1.10! Copyright © 2003-2010 CRYSTAL IMPACT, Bonn, Germany, www.cristalimpact.com