

## EFFECTO DEL ULTRASONIDO EN LA DISMINUCIÓN ELECTROQUÍMICA DE IMPUREZAS EN ARCILLAS

A.A Melo López<sup>1</sup>, M.A. Veloz Rodríguez\*<sup>1</sup>, V.E. Reyes Cruz<sup>1</sup>, J.A. Cobos Murcia<sup>1, 2</sup>, J.Hernández Ávila<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Carr. Pachuca-Tulancingo Km 4.5 s/n, Mineral de la Reforma, Hidalgo, C.P. 42184, México.

<sup>2</sup> Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Departamento de Cátedras, Av. Insurgentes Sur 1582, Col. Crédito Constructor, Deleg. Benito Juárez, México D.F., C.P. 03940, México.

\*E-mail Responsable de la investigación: [maveloz70@yahoo.com.mx](mailto:maveloz70@yahoo.com.mx)

### RESUMEN

Las arcillas que se encuentran en el estado de Hidalgo 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. En el presente trabajo se presentan los resultados de la evaluación del pretratamiento ultrasónico en 2 arcillas del estado de Hidalgo, México. Dichas arcillas fueron caracterizadas y evaluadas espectroscópicamente y electroquímicamente, determinando el contenido de sus impurezas. El efecto del pretratamiento fue evaluado empleando técnicas electroquímicas como la voltamperometría cíclica y la cronoamperometría; los resultados indican que el pretratamiento ultrasónico no favorece la disminución de las impurezas presentes en estas 2 arcillas. Los estudios de caracterización a los depósitos obtenidos sobre el electrodo de trabajo, verificaron este resultado.

**Palabras Clave:** Arcillas, purificación, ultrasonido, electroquímica, electrodeposición, hierro, titanio.

## 1. INTRODUCCIÓN

Las arcillas son filosilicatos laminares bidimensionales de la familia de las esmectitas. Su estructura básica está formada por tetraedros de  $\text{Si}^{4+}$  y octaedros donde  $M = \text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  o  $\text{Fe}^{2+}$  y  $^{3+}$  [1]. En la actualidad, este mineral por su versatilidad tiene un gran número de aplicaciones en la industria cerámica, papelera, cementera, pintura, pesticidas, farmacéuticos, cosméticos, etc. [2]. Es por ello que la demanda de estos materiales va en aumento ya que existe un gran consumo de productos que requieren de las arcillas como materia prima. Sin embargo, las arcillas que existen en abundancia están impuras, contaminadas principalmente con óxidos titaníferos [2], disminuyendo el valor que se puede obtener con su venta y restringiendo con ello el uso de dichos materiales. Esto lo convierte en uno de los principales problemas a resolver en la industria minera. Así, la purificación de arcillas, generalmente por medios fisicoquímicos, consigue la eliminación o disminución de estos óxidos y de otros elementos metálicos responsables del color de las arcillas. La tendencia a proponer nuevos métodos de purificación conlleva también el encontrar los parámetros involucrados en la mejora de condiciones de operación. Tal es el caso del uso de un tratamiento ultrasónico que ha mostrado ser de ayuda en la modificación de la estructura cristalina y con ello mejorar los resultados en procesos de purificación de arcillas [Ref]. En este trabajo de investigación, se aborda la purificación electroquímica de 2 tipos de arcillas del estado de Hidalgo, México, y se estudia el efecto del pretratamiento ultrasónico.

## 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 2.1. Caracterización por ICP del mineral de entrada

Las muestras utilizadas fueron una arcilla Caolinítica (ACE) y una arcilla Bentonítica (ABE) la composición química inicial fue determinada en un Espectrofotómetro de emisión por plasma de acoplamiento inductivo (ICP), Posteriormente, las muestras fueron tratadas dentro del baño ultrasónico a temperatura ambiente durante 90 min de exposición, antes de realizar los estudios electroquímicos.

#### 2.1.1. Estudios electroquímicos

Tanto los estudios voltamperométricos como cronoamperométricos se realizaron con un arreglo típico de tres electrodos. Se utilizó como electrodo de trabajo una placa de Plata de alta pureza, como contraelectrodo se utilizó un electrodo dimensionalmente estable (DSA) y como referencia un electrodo de Calomel Saturado (SCE) inmerso en un capilar de Luggin. El estudio

cronoamperométrico se realiza imponiendo un potencial de -1300 mV vs SCE durante 3600 s, los depósitos generados son evaluados por MEB y EDS.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las 2 arcillas estudiadas (Arcilla caolinítica Escondida ACE y Arcilla Bentonítica, ABE), se caracterizaron inicialmente por ICP, para determinar las principales impurezas contenidas en las muestras.

#### 3.1. Análisis cuantitativo de las muestras de entrada

La tabla 1 muestra los resultados del análisis cuantitativo por (ICP) de las muestras de arcillas ACE y ABE. En la tabla 1 se observa que la muestra ACE presenta mayor contenido de Fe y Ti. Las propiedades de la arcilla ABE provoca que tengan muchas limitaciones en las industrias del papel, cerámica, pintura o farmacéutica, debido a la cantidad de impurezas y la tonalidad que pueda dar al final del proceso.

**Tabla 1.** Composición química de las arcillas.

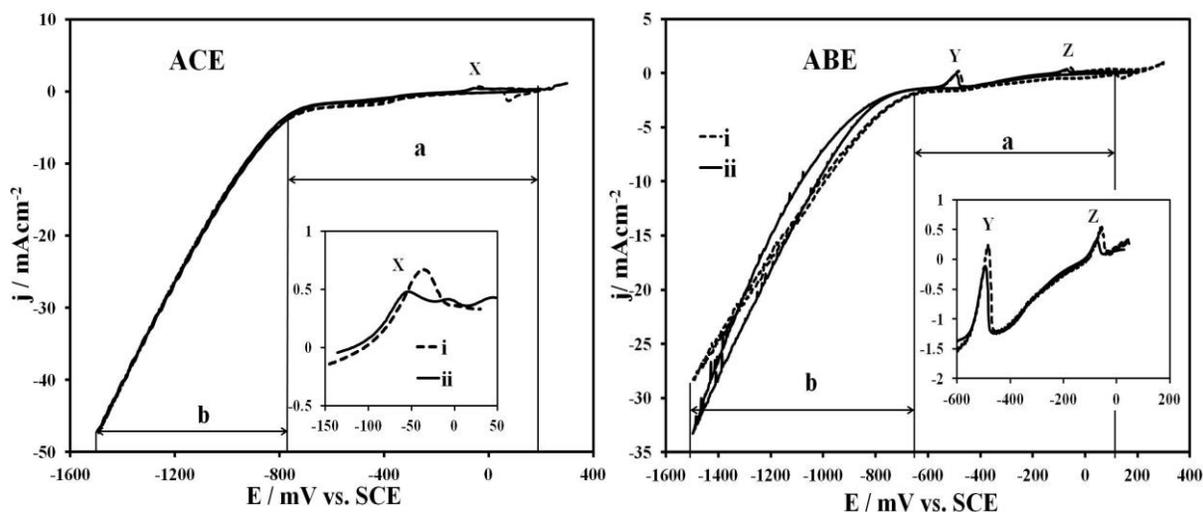
MUESTRA	% en peso				
	Al	Fe	Ti	Zr	Si
ACE	29.397	3.573	0.558	0.038	56.819
ABE	34.638	3.028	0.148	0.121	47.951

#### 3.2 Estudio Voltamperométrico

A continuación se muestran los voltamperogramas iniciando en dirección catódica a una velocidad de barrido de 25 mV/s, de la arcilla caolinítica Escondida (ACE, fig. 1A) y de la arcilla Bentonítica (ABE, fig. 1B), sin tratamiento (i) y con tratamiento ultrasónico (ii).

La Figura 1A, se observa en ambos voltamperogramas 2 procesos de reducción, el primero en el intervalo (a) de 180 a -710 mV y (b) de -710 a -1500 mV vs SCE. Los cuales son asociados a la reducción del medio electrolítico y de los óxidos de Fe y Ti, respectivamente. Al invertir el barrido de potencial en sentido anódico, se observa en el intervalo de -100 a 50 mV vs SCE (ver ampliación) la oxidación de la especie de hierro y titanio reducidas durante el barrido catódico. Proceso que ha sido caracterizado y reportado anteriormente [3]. Asimismo, se aprecia que la arcilla sin el tratamiento ultrasónico presenta una mayor corriente de oxidación (pico X) respecto

a la que fue tratada con ultrasonido, 0.69 mA y 0.44 mA, respectivamente (ver ampliación); atribuido a que se tiene a mayor de depósito de Fe y Ti durante el barrido catódico.



**Figura 1A y 1B.** Voltamperograma cíclico en una ventana de potencial de -1600 a 400 mV, iniciando en dirección catódica a una velocidad de barrido de  $25 \text{ mVs}^{-1}$ . Sin emplear (i) y empleando (ii) el pretratamiento ultrasónico.

En la figura 1B se tiene que con o sin el tratamiento ultrasónico se presentan nuevamente los procesos de la reducción del medio y la reducción de los óxidos de Fe y Ti, en los intervalos (a) de 100 a -640 mV vs SCE y b) -640 a -1500 mV vs SCE respectivamente. Mientras que en el barrido anódico se aprecian los procesos de oxidación en ambos tratamientos, de -570 a -460 mV vs SCE y en entre -100 a 30 mV vs SCE. El primer pico corresponde a la oxidación de otra especie electroactiva en la arcilla Bentonítica (ABE) que puede ser atribuido a procesos redox del Zr que se encuentra en alta proporción en esta arcilla y el segundo pico correspondiente al proceso a la oxidación de las especies de Fe y Ti codepositadas durante la reducción. Esta arcilla presenta una mayor corriente en los picos de oxidación (Y y Z) para la muestra no tratada con ultrasonido; lo cual indica que se genera un mayor depósito de las especie de Fe y Ti presentes en la arcilla.

Es importante mencionar que el tratamiento ultrasónico desplaza los potenciales de reducción de las arcillas a potenciales más negativos y disminuye la corriente catódica. Este comportamiento podría generar una disminución en la remoción de las impurezas de las arcillas.

### 3.3 Estudio cronoamperométrico

En las figuras 2A y 2B, se muestran los transitorios cronoamperométricos de la soluciones de las arcillas (ACE, fig. 2A y ABE, fig. 2B). Observando que al imponer un potencial de -1300

mV vs SCE durante un tiempo de 3600 s, se obtiene el comportamiento típico de caída exponencial de la corriente durante los procesos capacitivos asociados a la adsorción y polarización de especies sobre la superficie del electrodo a tiempos cortos. Además, se observa el característico comportamiento de la nucleación de metales con el incremento de la corriente faradaica y la presencia de un máximo de corriente. En las figuras 2A y 2B se observa que la corriente de reducción de las especies de Fe y Ti para la muestra de arcilla sin tratamiento ultrasónico es mayor que aquella con el tratamiento durante todo el tiempo de electrólisis. Estos resultados indican que hay una mayor masa transformada y depositada sobre el electrodo de Ag sin tratamiento ultrasónico y concuerda con los resultados del estudio voltamperométrico.

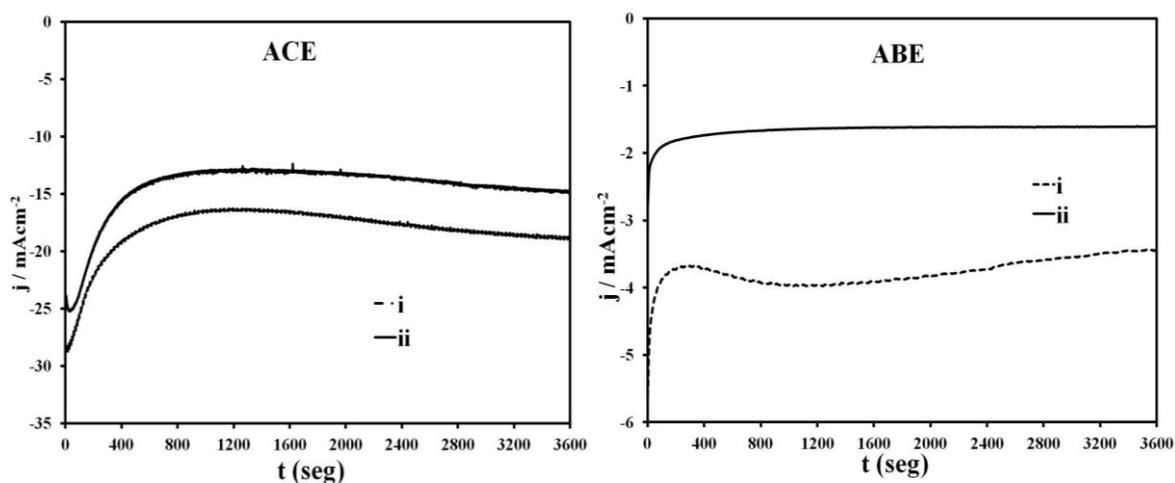


Figura 2A y 2B. Transitorios cronoamperométricos a un potencial impuesto de -1300 mV durante 3600 s. Sin tratamiento (i) y con tratamiento ultrasónico (ii).

### 3.4 Caracterización de los depósitos por MEB y EDS

La Tabla 2 muestra porcentaje del contenido de Fe y Ti de los codepósitos adheridos sobre la superficie del electrodo de trabajo, con y sin tratamiento ultrasónico los cuales se caracterizaron mediante MEB, utilizando EDS.

Tabla 2. Composición química de los depósitos proveniente de las arcillas (ACE y ABE) por EDS

<i>Muestra</i>	<i>% en peso</i>	
	<i>Fe</i>	<i>Ti</i>
<i>ACE sin ultrasonido</i>	9.79	0.32
<i>ACE con ultrasonido</i>	3.8	0
<i>ABE sin ultrasonido</i>	2.09	1.14
<i>ABE con ultrasonido</i>	0.67	0

En la tabla 2 se aprecia que los depósitos sin el tratamiento del ultrasonido presentan un mayor porcentaje de masa depositada de Fe y Ti en comparación con aquellos que se obtienen al realizar el tratamiento ultrasónico, congruente con los resultados voltamperométricos y cronoamperométricos.

#### 4. CONCLUSIONES

Los estudios voltamperométricos y cronoamperométricos indicaron que el pretratamiento ultrasónico sobre la arcillas en estudio no mejoran la remoción del hierro que se encuentra presente entre las placas cristalinas del mineral. Además de que el tratamiento ultrasónico desplaza los procesos de reducción de las arcillas a potenciales más negativos dando lugar a un menor depósito de las impurezas de Fe y Ti presente en las arcillas. Los resultados de caracterización a los depósitos obtenidos sobre el electrodo de trabajo corroboran este comportamiento.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al CONACYT y al PROFOCIE por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación.

#### 6. REFERENCIAS

- [1] J. M. Adams and R. W. McCabe, "Chapter 10.2 *Clay Minerals as Catalysts*", in *Developments in Clay Sci.*, 1st ed. Vol 1, B.K.G.T. Faiza Bergaya and L. Gerhard. Ed. Elsevier. pp. 541-581, (2006).
- [2] H. H. Murray. *Applied Clay Mineralogy*. Ocurrences, Processing And Application Of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, And Common Clays. p. 67-76. Elsevier. Países Bajos, (2007).
- [3] A.A Melo, M.A Veloz and V.E. Reyes, *Study of clays electrochemical purification*, *Chemical Engineering Transactions*, 41, 55-60 DOI: 10.3303/CET1441010, (2014).
- [4] N. R. Sanabria, M. A. Centeno, R. Molina and S. Moreno, *Pillared clays with Al-Fe and Al-Ce-Fe in concentrated medium: Synthesis and catalytic activity*. *Appl. Catal., A*, vol. 356 (2), pp. 243-249,(2009).