

V.1-REDUCCIÓN DE Fe PRESENTE EN ARCILLAS CAOLINÍTICAS

A.A Melo López^a, M.A. Veloz Rodríguez^{*a}, V.E. Reyes Cruz^a, J.A. Cobos Murcia^{a, b}, J. Hernández Ávila^a, J.A. Azpeitia Vera^a.

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

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

* Autor de correspondencia: maveloz70@yahoo.com.mx

RESUMEN

En este trabajo, se abordará la problemática industrial de la disminución ó eliminación del Fe que se encuentra en las arcillas, mediante estudios del efecto del uso del ultrasonido para facilitar la disponibilidad de Fe durante la purificación electroquímica de 2 tipos de arcillas del estado de Hidalgo, México. Las 2 arcillas en estudio fueron caracterizadas por ICP para obtener el porcentaje de compuestos metálicos en ellas. También fueron estudiadas por técnicas electroquímicas de voltamperometría y cronoamperometría. Dichos estudios mostraron que la densidad de corriente de reducción se incrementó cuando se realizó el uso del ultrasonido en la muestra CFL para los estudios voltamperométricos y cronoamperométricos; lo cual indica que existe una mayor transformación de masa que sin el uso del ultrasonido; dicho en otras palabras mayor depósito de hierro. Por otra parte, se caracterizó por SEM el depósito obtenido sobre la superficie del electrodo de trabajo (Ag), indicándonos un porcentaje mayor de Fe en la muestra CFL que utilizó ultrasonido. Con esto se validan los resultados de los estudios electroquímicos. Finalmente, se caracterizaron las muestras por DRX al final del proceso electroquímico para determinar la disminución de las fases de Fe presentes al inicio de la muestra.

Keywords: Purificación de arcillas, depósito de hierro, tratamiento ultrasónico, voltamperometría, cronoamperometría.

ABSTRACT

In this work, the industrial problems of the Fe diminish or elimination in the clays are approached by studies of the effect of the ultrasound use, to facilitate Fe availability during purification process of two clays of Hidalgo State in Mexico. Those two clays were characterized by ICP to obtain the percentage of the metal compounds in them. Also, the clays were studied by using Voltammetry and Chronoamperometry electrochemical techniques. Such studies showed that the reduction current density, in the voltammetric and chronoamperometric tests, increased in the CFL sample when ultrasound was used, indicating more mass transformation than without ultrasonic treatment; in other

words, more Fe deposited. On the other hand, the deposit obtained on the surface of the working electrode (Ag electrode) was characterized by SEM, indicating higher Fe quantity deposited when the ultrasound was used in the CFL sample. With these observations, the results of the electrochemical tests were validated. Finally, the two samples were characterized by DRX at the end of the electrochemical process to establish the diminishing on the Fe phases present respect to the initial sample.

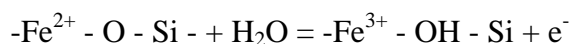
Keywords: Clay Purification, Fe deposit, Ultrasonic treatment, Voltammetry, Chronoamperometry.

1. INTRODUCCIÓN

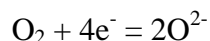
Las arcillas constituyen la principal materia prima para las industrias de cerámicos, pinturas, cementos, cosméticos, etc. Éstas aparecen en todo tipo de formación rocosa, desde la más antigua a la más reciente, y en formaciones ígneas y sedimentarias de todo tipo. Las arcillas son filosilicatos laminares bidimensionales de la familia de las esmectitas. Su estructura básica está formada por tetraedros de Si^{4+} y octaedros donde el metal M puede ser ($\text{M} = \text{Al}^{3+}$, Mg^{2+} o Fe^{2+} y Fe^{3+}) [1]. Esta estructura puede ser modificada con el uso del ultrasonido para algunas aplicaciones en específico. Estas arcillas, usualmente están acompañadas de otros minerales como impurezas tales como el cuarzo, anatasa y sobre todo con hierro en forma de óxidos hidratados o como elemento intercrystalino por remplazo. Como consecuencia de ello, sus características físicas, químicas y mineralógicas varían ampliamente, incluso entre las capas de un mismo depósito arcilloso. Por tanto, en cualquier industria de las ya mencionadas anteriormente, el control de la calidad de sus productos empieza por la caracterización de sus arcillas.

Una de las características más importantes a evaluar en las arcillas es la composición química y mineralógica, dado que ella influye directamente en las propiedades de los productos en dichas industrias. Por ejemplo, en la industria cerámica, las arcillas con alto contenido de caolinita van a permitir obtener productos cerámicos con carácter refractario, coloración clara y buena resistencia mecánica, [2]; por otro lado, el alto contenido de Fe en la composición química de las arcillas en sus diferentes fases cristalográficas como oxihidróxido férrico amorfo ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), maghemita ($-\text{Fe}_2\text{O}_3$), magnetita (Fe_3O_4), lepidocrocita ($-\text{FeOOH}$), hematita ($-\text{Fe}_2\text{O}_3$) y goethita (FeOOH); puede ser perjudicial para esta industria y muchas más (cemento, cosméticos, pinturas, papel, etc.) ya que le confiere un color a las arcillas que va desde beige hasta tonos rojizos, siendo esto uno de los principales problemas a resolver en la industria minera.

El hierro en las rocas se presenta en estado divalente y se libera a través de una reacción combinada hidrolítica oxidativa del tipo [3]:



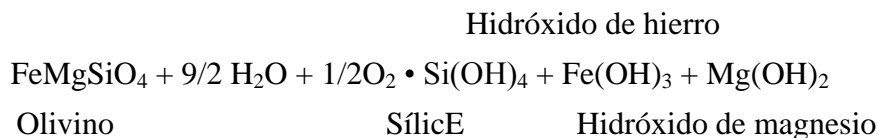
En la cual el oxígeno atmosférico capta el electrón:



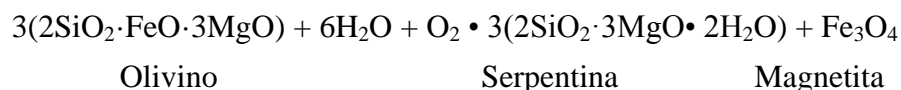
La oxidación provoca la pérdida de electrones del catión con lo que se modifican el tamaño y la carga del mismo. Ello causa un desequilibrio en la estructura del mineral, lo que obliga al catión a abandonar la red, dejando un hueco hacia donde puede ser atraído un H^+ , la solubilidad del hierro es radicalmente modificada por la oxidación. El Fe^{2+} en la forma catiónica o como hidróxido $\text{Fe}(\text{OH})_2$ es relativamente

fácil de remover del medio en solución; en cambio, ante la presencia de oxígeno y si el pH es superior a 3.5, el Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} que precipita como $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ de muy baja solubilidad [4].

La descomposición del olivino es un buen ejemplo de una oxidación asociada a una hidratación que da lugar a la formación de óxidos e hidróxidos de hierro:



En ocasiones aparecen, como productos intermedios, la serpentina y la magnetita, pero si sigue oxidándose e hidratándose dará sucesivamente hematita y goethita o estilpnosiderita [5]:

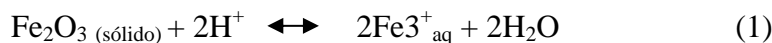


La formación de óxidos de hierro en el suelo es afectada por la materia orgánica y por las bacterias. El hierro forma quelatos metálicos con la materia orgánica y algunas bacterias participan en el ciclo del hierro. La distribución de hierro extraíble depende de la presencia de la materia orgánica.

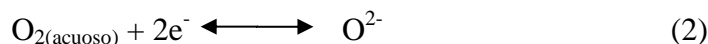
La solubilidad del hierro en el suelo depende de la disolución de los oxihidróxidos de Fe(III), de los procesos hidrolíticos, de la formación de complejos del hierro y del potencial redox. En resumen, la solubilidad del hierro puede ser significativamente afectada por la formación de otros compuestos de hierro, como sulfatos, sulfuros y carbonatos [5, 6].

La reacción del hierro en los procesos de alteración depende del sistema Eh-pH del medio ambiente y del estado de oxidación de estos compuestos. Valores bajos de pH 5 y del potencial redox favorecen las formas ferrosas; pH de 8 ó valores redox crea un medio ambiente estable para hierro férrico. El potencial de electrodo para Fe(II)/Fe(III) es -0.771 V [7].

Actualmente, el proceso industrial para la purificación o desferrificación de arcillas consiste en la disolución selectiva del ion férrico (Fe^{3+}) en una solución ácida con pH del orden de 1.0 en (1). Los cuales pueden estar en forma de granos, separados o bien en forma de películas adheridas a los granos de otros minerales.



A pesar de las condiciones de acidez la reacción de reducción del ion férrico es fuertemente reversible generando un proceso de blanqueo altamente ineficiente [8]. Dicha reversibilidad es asociada a una reacción de competencia, producto de la reducción del oxígeno disuelto en el agua en (2) incrementando los potenciales de concentración de hidrosulfito para alcanzar los niveles de blanqueo que industrialmente se requieren [8, 9].



Esta competencia fue relacionada por Muñoz García [8] con la aparición de precipitados de Fe en forma de sulfatos hidratados de hierro y jarositas que vuelven a dar coloración a los minerales de arcilla que han sido blanqueados.

Por otro lado, Panias y colaboradores [10] reportan que algunos ácidos débiles forman complejos selectivamente con los iones de Fe, como el caso del ácido oxálico que al combinarse el ion oxalato con el hierro, se forma el oxalato de hierro, como complejo en medio acuoso en (3).



Además, este proceso genera demasiados riesgos bajo la mirada de las actuales regulaciones ambientales y de desarrollo minero sostenible, por lo que se hace indispensable implementar nuevas técnicas, con menor consumo de agua y energía.

Es por ello, que en este trabajo de investigación, se profundiza sobre el estudio de esta problemática para facilitar la extracción del hierro que se encuentra alojado entre las placas tetraédricas y octaédricas, mediante estudios del efecto del uso del ultrasonido durante la purificación electroquímica de 2 tipos de arcillas del estado de Hidalgo, México. El parámetro a evaluar es el porcentaje de remoción de impurezas principalmente, óxidos de hierro. Con este estudio se pretende aportar conocimientos para la optimización del proceso para la purificación de arcillas y aumentar la cantidad de arcillas útiles para ser aplicadas en los distintos sectores industriales que lo demandan.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las muestras utilizadas fueron 2 arcillas caoliníticas denominadas Flores (CFL) y Escondida (ACE), 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 minutos de exposición en un baño ultrasónico marca Branson modelo 3510, de 100W de potencia a 42kHz de frecuencia, antes de realizar los estudios electroquímicos. Tanto los estudios voltamperométricos como cronoamperométricos, se realizaron con una celda electroquímica típica 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. Se realizaron voltamperometrías cíclicas y posteriormente, cronoamperometrías donde se realizaron depósitos potenciostáticos a -1300 mV durante 3600 s. La caracterización de los depósitos adheridos al electrodo de trabajo se llevó a cabo utilizando la técnica de dispersión de energías dispersivas de Rayos X (EDS) con un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) marca Jeol y modelo JSM 6300. El análisis de caracterización de las fases mineralógicas se realizó mediante difracción de rayos X, con un difractómetro de rayos Inel, modelo EQUINOX 2000 con fuente de radiación Cu K α y comparadas con un software Match versión 3.2.2.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

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 CFL y ACE.

Tabla 1. Composición química de las arcillas CFL y ACE

MUESTRA	Al	Zr	Fe	Ti	Ca	Si
CFL	23.65	0.08	2.28	0.71	0	52.81
ACE	29.4	0.04	3.57	0.56	0.01	56.82

En la tabla 1 se observa que la muestra ACE presenta un mayor contenido de Fe. La composición química de la arcilla ACE nos indica que ésta arcilla tenga 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. Mientras que, la arcilla CFL puede ser utilizada en algunas aplicaciones

industriales pero con ciertas restricciones, de acuerdo a los controles de calidad de cada industria; debido a la cantidad de Fe presente en la arcilla.

3.2 Estudio Voltamperométrico Cíclico

A continuación se muestra en las Figuras 1, los voltamperogramas de las arcillas en estudio, (CFL, fig. 1a) y (ACE, fig. 1b). Sin tratamiento y con tratamiento ultrasónico.

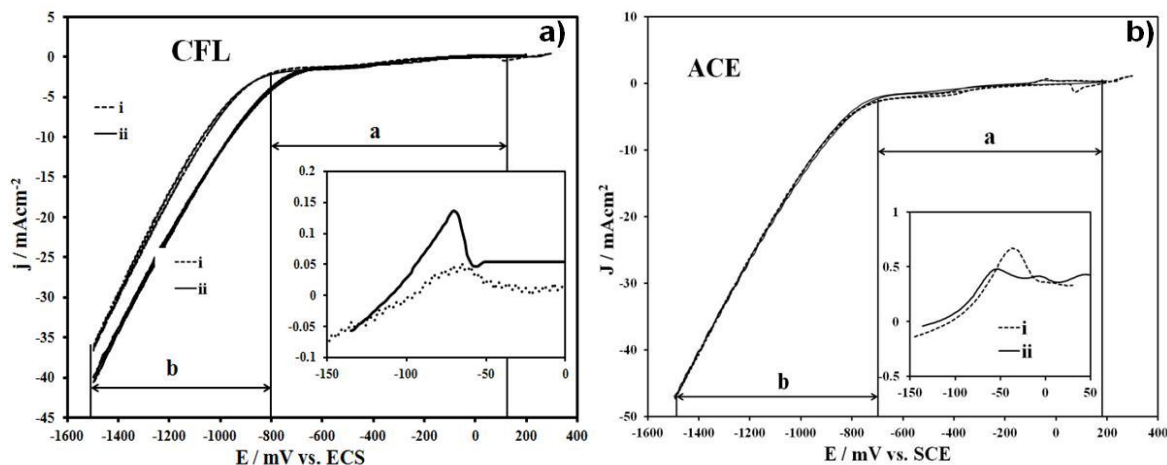


Figura 1. Voltamperogramas cíclicos de las arcillas: Flores (CFL, fig. 1a) y Escondida (ACE, fig. 1b), en una ventana de potencial de -1600 a 400 mV, iniciando en dirección catódica a una velocidad de barrido de 25 mVs^{-1} . Sin emplear (i) y empleando (ii) el tratamiento ultrasónico.

La Figura 1a, se aprecia que ambos voltamperogramas ocurren 2 procesos de reducción, el primero en el intervalo (a) de 140 a -800 mV y (b) de -800 a -1500 mV vs SCE. Que son asociados a la reducción del medio electrolítico y de los óxidos de Fe, respectivamente. Cuando se invierte el barrido de potencial en sentido anódico, se aprecia en el intervalo de -150 a 74 mV vs SCE (ver ampliación fig. 1a) la oxidación de la especie de hierro reducida durante el barrido catódico. Por otra parte, se observa que la arcilla sin el tratamiento ultrasónico presenta una menor corriente de oxidación respecto a la que fue tratada con ultrasonido, 0.05 mA y 0.13 mA, respectivamente (ver ampliación fig. 1a); atribuido a que se tiene un menor depósito de Fe durante el barrido catódico.

La Figura 2 muestra los voltamperogramas cíclicos de la arcilla caolinítica Escondida (ACE), en la cual se observan 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, que son asociados a la reducción del medio electrolítico y de los óxidos de Fe, respectivamente. Al invertir el barrido de potencial en sentido anódico, se observa en el intervalo de -100 a 50 mV vs SCE (ver ampliación fig. 1b) la oxidación de la especie de hierro reducida durante el barrido catódico. Proceso que ha sido caracterizado y reportado anteriormente [11].

Asimismo, se observa que la arcilla sin el tratamiento ultrasónico presenta una mayor corriente de oxidación respecto a la que fue tratada con ultrasonido, 0.4 mA y 0.7 mA, respectivamente (ver ampliación, fig. 1b); atribuido a que se tiene a mayor de depósito de Fe durante el barrido catódico.

Con el fin de corroborar el efecto que tiene el tratamiento ultrasónico sobre la concentración de Fe en las muestras de arcilla, se realiza un estudio cronoamperométrico para las 2 arcillas en estudio a tiempos largos de 3600 s imponiendo el mismo potencial de -1300 mV vs SCE.

3.3 Estudio cronoamperométrico con pretratamiento ultrasónico

En la figura 2, se muestran los transitorios cronoamperométricos de las dispersiones de arcillas (CFL, fig. 2^a y ACE, fig. 2b).

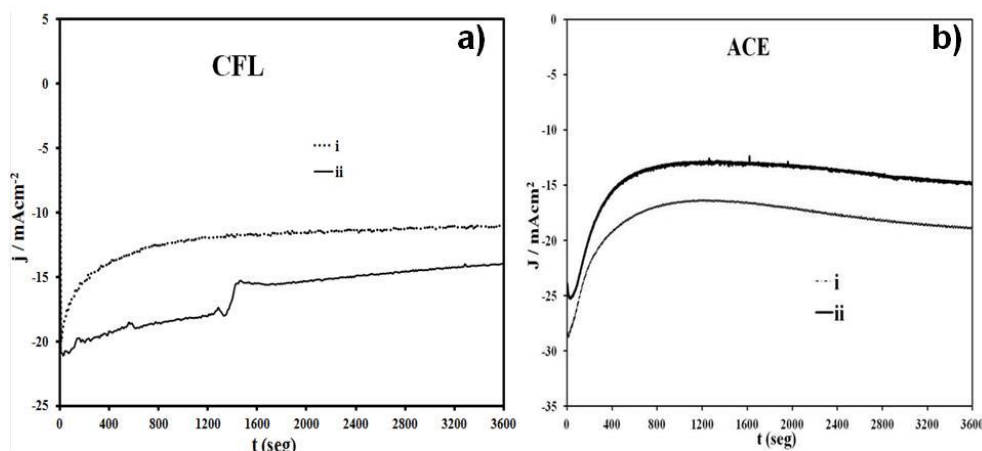


Figura 2. Transitorios cronoamperométricos a un potencial impuesto de -1300 mV durante 3600 s en el sistema Ag/disolución de arcilla caolinítica Flores (CFL fig. 2a) y arcilla Escondida (ACE fig. 2b). Sin tratamiento (i) y con tratamiento ultrasónico (ii).

En la figura 2, se observa en las 2 arcillas en estudio 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 [12]. En la figura 2a de la arcilla CFL, se observa que la corriente de reducción de la especie de Fe con el tratamiento ultrasónico (ii) es mayor que las que no fueron tratadas (i). Lo que nos indica que existe un mayor depósito de la especie reducida con el tratamiento ultrasónico y concuerdan con los estudios voltamperométricos. Sin embargo, para la arcilla ACE fig.2b, se aprecia que la corriente de reducción de la especie de Fe sin tratamiento ultrasónico (i) es mayor que aquella con el tratamiento ultrasónico (ii) durante todo el tiempo de electrólisis. Este resultado indica que hay una mayor masa transformada y depositada sobre el electrodo de Ag sin tratamiento ultrasónico, lo cual también concuerda con los resultados del estudio voltamperométrico.

3.4 Caracterización de los depósitos

Una vez obtenidos los depósitos de las arcillas estudiadas, se evalúan estos codepósitos adheridos sobre la superficie del electrodo mediante Microscopía Electrónica de Barrido EDS.

En la Tabla 2, se muestra el contenido del depósito de Fe que es el metal de interés de este trabajo. Dicho depósito, sin el tratamiento del ultrasonido presentan un menor porcentaje de masa depositada de Fe para la arcilla CFL que cuando se hace el tratamiento ultrasónico. En la arcilla ACE, se aprecia que

sucede lo contrario en comparación con la arcilla CFL, la muestra que fue tratada con el tratamiento ultrasónico presento un menor contenido de Fe. Estos resultados son congruentes con los obtenidos en los estudios voltamperométricos y cronoamperométricos.

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

<i>Muestra</i>	<i>% en peso de Fe</i>
<i>CFL sin ltrasonido</i>	<i>0.67</i>
<i>CFL con ltrasonido</i>	<i>2.09</i>
<i>ACE sin ltrasonido</i>	<i>9.79</i>
<i>ACE con ltrasonido</i>	<i>3.8</i>

3.5 Caracterización por Difracción de Rayos X

A continuación se reportan los porcentajes iniciales y finales de las fases cristalinas de las arcillas CFL (fig. 3, Tabla 3) y ACE (fig. 4, tabla 4), después del proceso electroquímico. Las 2 muestras presentan un alto contenido de caolinita típica de las arcillas blancas, además del óxido de silicio en sus diferentes fases como el cuarzo, tridimita y dolomita. También se encontró el óxido de hierro como magnetita, ferrosilita, hematita o maghemita. Además, se encontró el óxido de titanio como anatasa y rutilo.

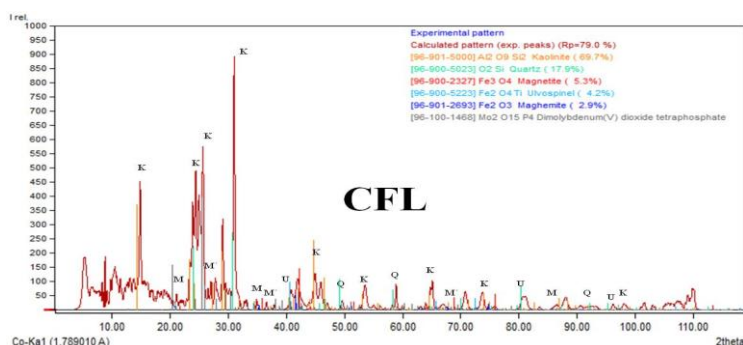


Figura 3. Difractograma de Difracción de Rayos X de la muestra de arcilla CFL, posterior al tratamiento electroquímico.

Tabla 3. Determinación del % de fases en la arcilla CFL al inicio y al final del proceso electroquímico.

FASE	FÓRMULA	PDF	%INICIAL	%FINAL
Magnetita	Fe_3O_4	(969002326)	5.3	4.2
Maghemita	Fe_2O_3	(969002693)	2.9	3.3
Ulvospinel	$\text{Fe}^{2+}\text{TiO}_4$	(969005223)	4.2	1.9

En la tabla 3, se aprecia un aumento en el porcentaje de la fase de Maghemita lo cual puede ser debido a que la reducción de la fase de Magnetita aún no se lleva a cabo en su totalidad. Por otra parte, se aprecia la disminución de la fase de Ulvospinel y de la magnetita cuando se le aplica el tratamiento electroquímico.

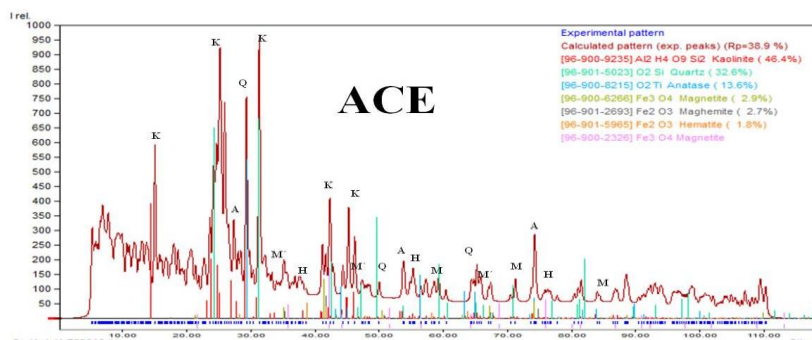


Figura 4. Difractograma de Difracción de Rayos X de la muestra de arcilla ACE, posterior al tratamiento electroquímico.

Tabla 4. Determinación del % de fases en la arcilla ACE al inicio y al final del proceso electroquímico.

FASE	FÓRMULA	PDF	%INICIAL	%FINAL
Hematita	Fe ₂ O ₃	(961011241)	1.9	1.8
Maghemita	Fe ₂ O ₃	(969012693)	5.1	2.7
Magnetita	Fe ₃ O ₄	(969006266)	1.3	2.9
Anatasa	TiO ₂	(969008215)	13.8	13.6

En la tabla 4, se puede observar la disminución de las fases de hematita, maghemita y anatasa cuando se aplica el tratamiento electroquímico y se compara la muestra con el mismo patrón de pdf que se ocupó para indexar las muestras iniciales. En el caso de la magnetita no sucede lo mismo, ya que se atribuye que parte de los óxidos de la muestra que se habían reducido de las otras fases se volvieron a oxidar para aumentar el porcentaje de la fase de magnetita.

Los óxidos de hierro (goethita, lepidocrocita, magnetita, maghemita y ferrihidrita, cualquiera como producto final o como un precursor de goethita y/o hematita) pueden formarse a partir de la oxidación de un sistema de Fe(II) por cambios ligeros en el porcentaje de oxidación, concentración de hierro y temperatura.

4. CONCLUSIONES

La caracterización inicial de las arcillas CFL y ACE provenientes del Estado de Hidalgo, México, mediante ICP, indican la presencia de un alto contenido de Hierro.

Las respuestas voltamperométricas y cronoamperométricas de la arcilla CFL indican que se tiene una mayor disminución de las impurezas de Fe cuando se realiza el tratamiento ultrasónico. Sin embargo, no sucede lo mismo con la arcilla ACE, que se tiene una menor disminución de Fe cuando se le aplica el tratamiento ultrasónico.

Los resultados de caracterización de los depósitos empleando EDS, establecen que en la arcilla CFL el uso de un pretratamiento ultrasónico pone en disponibilidad mayor cantidad de Fe para ser depositado y no así para la arcilla ACE que tuvo un porcentaje de Fe menor cuando se utilizó el tratamiento ultrasónico.

Por medio del estudio de difracción de Rayos X se determinó que existe una disminución en el porcentaje de las fases de magnetita y ulvospinel para la arcilla CFL y una disminución del porcentaje de fases de hematita y maghemita, para la arcilla ACE.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo del CONACyT, a través del Programa de Cátedras para Jóvenes Investigadores. A. Melo-López y J. A. Azpeitia-Vera agradecen la beca otorgada para sus estudios doctorales.

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. 2006, pp. 541-581.
- [2] Vieira, C.M.F., Sánchez, R. and Monteiro: S.N. Characteristics of clays and properties of building ceramics in the state of Rio de Janeiro, Brazil, *Construction and Building Materials*, 2008. p. 22, 781-787.
- [3] Besoain: E. *Minerales de arcillas de suelos*. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura. 1985. San José, Costa Rica.
- [4] Ford, I.N: *Dinámica mineral en el suelo, algunos puntos de referencia para su estudio*. Departamento de Suelos, 1984. Universidad Autónoma Chapingo. Chapingo, Estado de México.
- [5] Murad, E. y W.R. Fischer: The geobiochemical cycle of iron. In: Stucki, J.W., B.A. Goodman y U. Schwertmann (eds.). *Iron in soils and clay minerals*. NATO ASI Series C217. D. Reidel Publishing Company. Dordrecht, The Netherlands. 1985. pp. 1-18.
- [6] Schwertmann, U.: Some properties of soil and synthetic iron oxides. In: De Boedt, M.F., M.H.B. Hayes y A. Herbillon (eds.). *Soil colloids and their associations in aggregates*, NATO ASI Series B214. D. Reidel Publishing Company. Dordrecht, The Netherlands. 1990. pp. 57-84.
- [7] Bodek, I., W.J. Lyman, W.F. Reehl y D. Rosenblatt: *Environmental inorganic chemistry, properties, processes and estimation methods*, 1988. Pergamon Press. New York.
- [8] A. M. Muñoz García and M. O. Bustamante Rúa: "Blanqueo de caolines de la union Antioquia usando métodos hidro-electrometalúrgicos". Tesis de Maestría, 2010. Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia.

- [9] A. M. Gómez Jiménez y M. O. Bustamante Rúa: “Estudio del efecto de la fracción de ultrafinos, sobre blanqueo de caolines”. Tesis de Maestría, 2012. Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia.
- [10] D. Panias, M. Taxiarchou, I. Douni, I. Paspaliaris, y A. Kontopoulos: “Mechanisms of dissolution of iron oxides in aqueous oxalic acid solutions”, *Hydrometallurgy*, 1996, vol. 42, no. 2, pp.257–265.
- [11]. Melo López A.A., Veloz Rodriguez M.A., Reyes-Cruz V.E: Study of clays electrochemical purification, *Chemical Engineering Transactions*, 2014. Vol. 41, 55-60 DOI: 10.3303/CET1441010.
- [12] A.B. Soto, E.M. Palomar-Pardavé and I. González: " Electrochemical Nucleation of Cobalt on to Glassy Carbon Electrode from Ammonium Chloride Solutions", (1996) *Electrochim. Acta* 41 pp 2647.