

ESTUDIO TERMOGRAVIMÉTRICO DE PURIFICACIÓN DE TALCOS MEDIANTE CLORACIÓN

P. Orosco^{a,b}, E. Perino^b, M. del C. Ruiz^{a,b} y J. González^{a,c}

^aInstituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI)

^bFacultad de Química, Bioquímica y Farmacia, Universidad Nacional de San Luis
Chacabuco y Pedernera, San Luis, Argentina.

^cInstituto de Ciencias Básicas (ICB), Universidad Nacional de Cuyo.
Pablo Orosco: porosco@unsl.edu.ar

RESUMEN

Se ha estudiado mediante termogravimetría la cloración de cuatro muestras de talco, con el objeto de eliminar el hierro contenido en estos minerales. Se realizaron ensayos isotérmicos y no isotérmicos de cloración usando un dispositivo termogravimétrico diseñado en nuestro laboratorio, el cual permite trabajar en atmósfera corrosiva. Se utilizaron muestras de talco provenientes de la Provincia de Mendoza, suministradas por la minera CEMA S. A. El mineral se encuentra acompañado principalmente de clinocloro, de carbonatos tales como dolomita, calcita y magnesita, y de hierro en forma de pirita. Los ensayos experimentales se llevaron a cabo en atmósferas de N₂ y de Cl₂-N₂, en un intervalo de temperatura comprendido entre 600 y 1000°C, durante periodos de tiempo de 15 a 120 min. Los reactivos y los productos fueron analizados por fluorescencia de rayos X (FRX), difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), microanálisis con sonda de electrones (EPMA), y Colorimetría CieLab. Los resultados obtenidos mostraron que aproximadamente a 600°C la pirita presente en el talco reacciona con el Cl₂, formando FeCl₃, el cual a esta temperatura se encuentra en estado gaseoso y por lo tanto es removido del mineral. Se observó también que entre 600 y 700°C la eliminación de hierro aumenta considerablemente y que a temperaturas superiores la extracción del metal disminuye. Además se puede inferir que en todo el intervalo de temperatura luego de transcurridos 15 min de reacción se produce la extracción cuantitativa de hierro. Alrededor de 600°C, como resultado de la interacción entre el mineral y el Cl₂, comienza a formarse enstatita.

La presencia de los carbonatos y el clinocloro favoreció la transformación de enstatita a clinoenstatita, y a una temperatura próxima a 950°C indujeron a la destrucción de la estructura de la clinoenstatita y a la posterior formación de cristobalita, con la consecuente liberación de O₂ y MgCl₂. El análisis de color de los residuos de las muestras cloradas a temperaturas próximas a 800 °C, indicó que hubo una notable decoloración del mineral, como así también un aumento de la claridad.

Palabras Clave: talcos, purificación, cloración, termogravimetría

INTRODUCCIÓN

El talco es un silicato de magnesio hidratado de fórmula Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂, ampliamente usado a nivel industrial por sus propiedades intrínsecas tales como la inercia química, blandura, alta estabilidad térmica y baja conductividad eléctrica. En la Argentina se lo utiliza principalmente en las industrias cerámica, plástica, de pintura, cosmética, etc. Los

talcos argentinos debido a las impurezas que contienen se los emplea en pequeñas cantidades, como materia prima para la fabricación de azulejos. Debido a las altas especificaciones que debe cumplir, no se lo puede aprovechar en materiales refractarios.

La presencia del hierro, que se encuentra adsorbido en la superficie del talco y aquél que forma parte de la estructura del clinocloro, reduce sus propiedades refractarias y disminuye su blancura, proporcionándole una indeseable coloración.

El proceso pirometalúrgico de cloración puede ser una alternativa para alcanzar una alta eficiencia en la remoción del hierro presente en este mineral. Los estudios sobre la reactividad del Fe_2O_3 con Cl_2 han demostrado que la reacción es factible aproximadamente a 650°C , produciendo FeCl_3 , que al ser volátil en esas condiciones, es removido fácilmente (Gennari and Pasquevich.,1996; Kanari et al.,1999; González and Ruiz, 2006; Kanari et al., 2010).

Este trabajo ha sido realizado con la finalidad de encontrar las condiciones que permitan, mediante un proceso de cloración, lograr una eficiente extracción del hierro, principal contaminante que afecta las propiedades refractarias y la coloración de los talcos.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las muestras de talcos utilizadas en este trabajo fueron suministradas por la industria Minera Cema S. A. y han sido distinguidas como talcos T3, 72, C5 y 78

Las composiciones químicas de los talcos fueron determinadas mediante fluorescencia de rayos X (FRX) y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición química (%p/p) de los minerales de talco utilizados.

Muestra	CaO	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	H ₂ O
T3	3	30	43	3	3	18
72	3	30	48	3	3	12
C5	4	32	42	4	4	12
78	5	32	41	5	5	12

En ella se observa que el talco 78 contiene la mayor cantidad de Fe_2O_3 y, como el aluminio solo se encuentra presente en clinocloro, también es el talco que contiene la mayor cantidad de este aluminosilicato.

Las fases presentes en los talcos fueron identificadas mediante DRX.

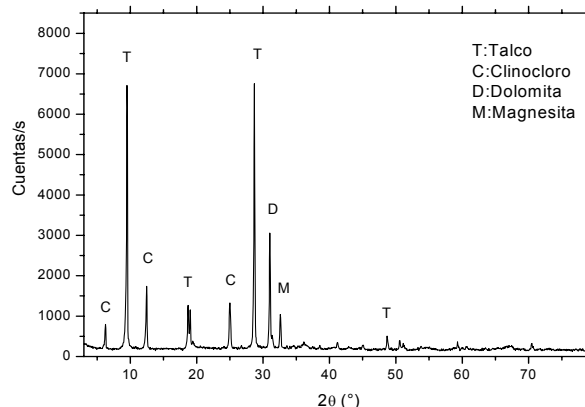


Figura 1. Difractograma del mineral del talco 78.

El difractograma de la muestra 78 (Figura 1) reveló que los minerales presentes son talco, clinocloro, dolomita y magnesita. Los difractogramas de las otras muestras de talco fueron similares. Los resultados mostrados en la Tabla 1 y en la Figura 1, indicaron que todos los talcos contienen las mismas fases, pero con sus componentes en distintas proporciones.

Los ensayos de calcinación no isotérmica, tanto en atmósfera inerte como en corriente de $\text{Cl}_2\text{-N}_2$ se realizaron en un sistema termogravimétrico diseñado para trabajar en atmósferas corrosivas y no corrosivas. Se utilizó 1 g de muestra para cada experimento y se calcinó en corriente N_2 o de flujo $\text{Cl}_2\text{-N}_2$, a una velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar 980°C , registrándose la variación de masa en función de la temperatura.

Los experimentos isotérmicos se llevaron a cabo en un reactor tubular fabricado en cuarzo. Se utilizó 1g de muestra para cada ensayo, se lo colocó dentro del reactor y se lo calcinó en corriente de N_2 a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, hasta alcanzar la temperatura de trabajo. Una vez estabilizada la temperatura, se hizo circular Cl_2 . Cuando finalizó el periodo de reacción, se interrumpió el paso de Cl_2 y se purgó con aire mientras se enfriaba el reactor.

Los residuos de la reacción fueron analizados por DRX, FRX, Colorimetría CieLab, SEM y EPMA.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis termogravimétrico

Los ensayos experimentales de calcinación no isotérmica se llevaron a cabo usando el talco 78 por ser la muestra con la mayor cantidad de Fe_2O_3 y clinocloro, impurezas que afectan a las propiedades refractarias y la coloración del talco.

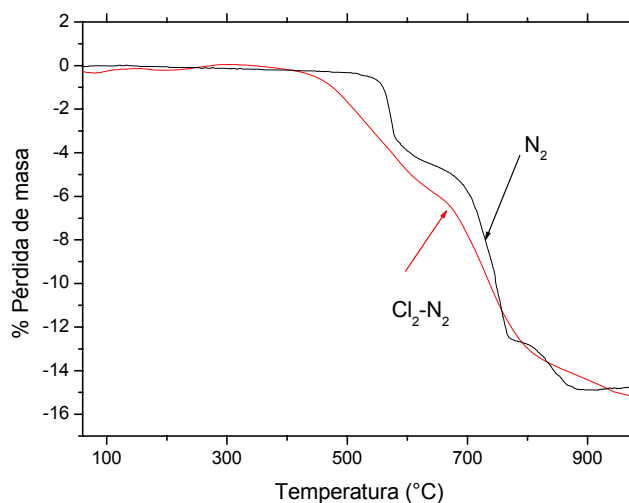


Figura 2. Calcinación en N_2 y en $\text{Cl}_2\text{-N}_2$ del talco 78.

La Figura 2 muestra que el termograma en N_2 se puede dividir en 3 regiones de pérdida de masa, cuyas causas pudieron ser dilucidadas mediante el análisis de los residuos por DRX, como se indica posteriormente. En la primera región se observa una rápida pérdida de masa que comienza alrededor de 550°C y que corresponde a la descomposición térmica de la magnesita y a la deshidroxilación de la intercapa perteneciente al clinocloro. La segunda región, aproximadamente a 650°C , indica una elevada velocidad de pérdida de masa, debida a la descomposición térmica de la dolomita y a la deshidroxilación total del clinocloro, dado que el agua estructural de la capa trilaminar

que forma parte del clinocloro es eliminada. La última región, con una velocidad de pérdida de masa más lenta con respecto a las dos anteriores, comienza alrededor de 800°C y corresponde a la deshidroxilación del talco.

La curva obtenida durante la calcinación en flujo de Cl₂-N₂ del talco 78 tiene tres regiones definidas. La primera región comienza a 450°C, y corresponde a la descomposición térmica de la magnesita y la dolomita. La segunda región, que inicia a 650°C, muestra una velocidad de pérdida de masa mayor que la anterior, y es debida a las siguientes cinco reacciones, según se desprende de los resultados obtenidos mediante DRX, SEM y EPMA, que se describen más adelante:

1) La interacción química entre la dolomita y el Cl₂ que lleva a la formación de CaCl₂, periclase (MgO) y al desprendimiento de O₂ y CO₂.

2) La reacción de cloración de la pirita (FeS₂). Este mineral reacciona con el Cl₂ y el O₂ desprendido durante la cloración de la dolomita, formando FeCl₃ y SO₂, las cuales a esa temperatura se liberan en forma gaseosa.

3) El ataque del Cl₂ a la estructura del talco, lo que provoca la formación de MgCl₂ y la liberación de sílice vítrea y de agua estructural en forma de vapor.

4) La deshidroxilación total de la capa trilaminar que produce la formación de clinocloro amorfo, con liberación de agua estructural y sílice vítrea. Cabe destacar que esta forma de clinocloro es más propensa a reaccionar con el Cl₂.

5) La sílice vítrea, producto de la deshidroxilación del clinocloro y de la cloración del talco, y la periclase, formada a partir del talco, clinocloro y carbonatos, reaccionan para dar enstatita.

La tercera zona de pérdida de masa, que comienza alrededor de 800°C muestra que la disminución de masa es menor con respecto a la anterior. Este hecho es debido fundamentalmente a dos causas. La primera de ellas es el tipo de Fe₂O₃ que aún se halla en la muestra, puesto que a esta temperatura ya se eliminaron todas las partículas de pirita, quedando solamente el Fe₂O₃ que se encuentra adsorbido en la superficie del talco y el que forma parte de la estructura del clinocloro, siendo ambas formas del óxido difíciles de extraer. La segunda causa es la formación de MgCl₂ que actúa como barrera para el ingreso del Cl₂, disminuyendo así el contacto entre el talco y el clinocloro, y en consecuencia la formación de FeCl₃. Aproximadamente a 950 °C ocurre la volatilización del MgCl₂, como consecuencia de la formación de un eutéctico con el CaCl₂.

Comparando las curvas descritas en la Figura 2, observamos que durante la cloración de este mineral, la pérdida de masa continúa hasta la temperatura final investigada. Este hecho confirma que se produce la cloración del Fe₂O₃, el cual se libera en forma de FeCl₃ volátil.

Ensayos de caracterización (DRX,SEM,EPMA, CieLab)

La Figura 3 muestra los difractogramas de rayos X de las muestras tratadas en N₂ a diferentes temperaturas y tiempos de calcinación. Se observa que a 600°C ocurre la deshidroxilación parcial del clinocloro, esto se percibe en el diagrama de rayos X por la disminución de la altura de dos de sus picos característicos, ubicados a 2θ: 12° y 25°, respectivamente. Además, a esa temperatura desaparece la fase magnesita presente en la muestra. A 650°C, con un tiempo de calcinación de 45 min, se produce la descomposición de la dolomita y el clinocloro presente en el mineral, comienza a descomponerse totalmente. A 850 °C y un tiempo de 105 min se produce la formación de enstatita, como consecuencia de la deshidroxilación del talco y de una simultánea reorganización de la estructura por el desplazamiento de cationes. La portlandita (Ca(OH)₂) y la periclase aparecen a la misma temperatura debido a la cristalización de los óxidos proveniente de la descomposición térmica de los carbonatos. La formación de portlandita se debe a la posterior hidratación con la humedad ambiente.

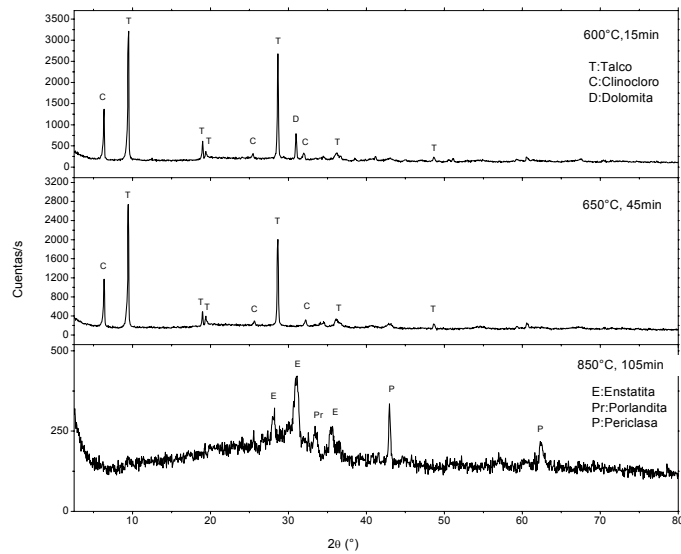


Figura 3. Difractograma del talco 78 calcinado en N₂.

Los difractogramas de los residuos de las calcinaciones en Cl₂-N₂ se presentan en la Figura 4.

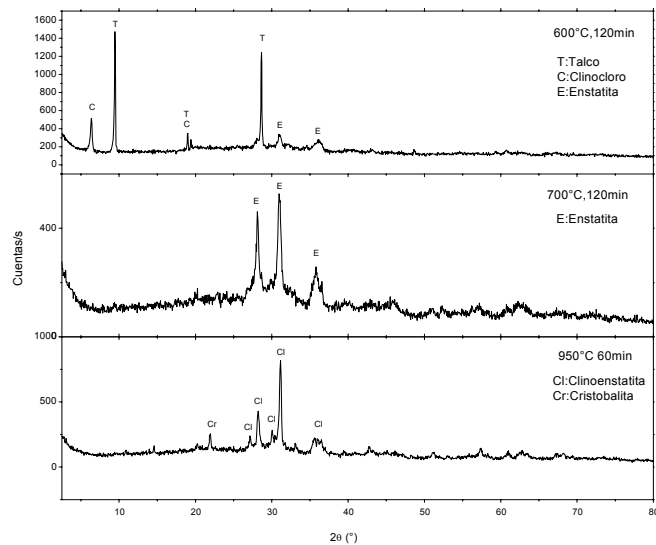
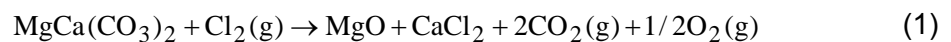


Figura 4. Difractograma del talco 78 calcinado en mezcla Cl₂-N₂.

En la Figura 4 se observa que a 600°C en un periodo de reacción de 120 min, desapareció la fase dolomita debido a la interacción de este mineral con el Cl₂ dando como productos CaCl₂ y periclasa, de acuerdo a la siguiente reacción:

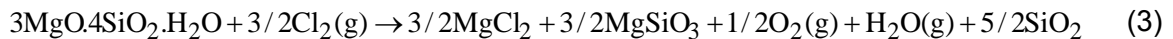


Además, a esta temperatura se produce la deshidroxilación parcial del clinoclora con la eliminación del agua estructural y la separación de la sílice vítrea, la cual, junto al MgO

originado en la reacción (1) y en presencia del agente clorante, a través de un mecanismo en etapa de estudio, da como producto enstatita (reacción (2)).

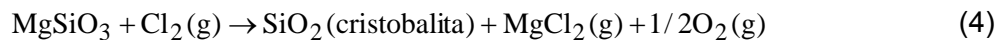


A partir de 700°C, el talco 78 es atacado por el Cl₂ según se puede apreciar en la Figura 4, como consecuencia de la siguiente reacción:



El Cl₂ ataca la estructura del talco y éste se descompone y cristaliza a enstatita a una temperatura inferior a la que lo hace en atmósfera inerte. La periclasa originada en la descomposición de los carbonatos acelera la reacción (3), puesto que interacciona con la sílice liberada para formar más enstatita, según indica la reacción (2). La reacción de cloración del talco se completa en un periodo de 120 min.

El MgCl₂ comienza a volatilizar a 950 °C, debido a la presencia del CaCl₂, el cual al formar un eutéctico con el primero, ocasiona la disminución de su temperatura de ebullición. Este fenómeno favorece en gran medida el ataque del Cl₂ a la estructura de la enstatita y la clinoenstatita descomponiéndolas en cristobalita y liberando MgCl₂ y O₂, según la reacción (4):



Las cantidades de Fe₂O₃ removido de la muestra de talco 78 fueron determinadas por FRX. En la Figura 5 se presentan los resultados de los análisis realizados a las muestras tratadas a distintas temperaturas y tiempos de reacción.

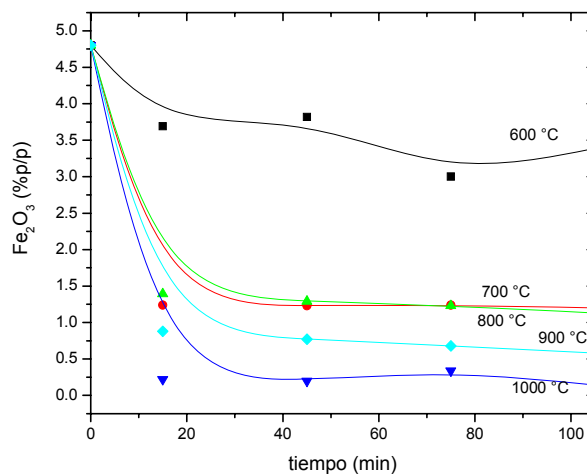


Figura 5. FRX de Fe₂O₃ en los residuos del talco 78

En la Figura 5 se puede observar que, en el rango de temperatura comprendido entre 600 y 700°C, se produce un considerable aumento en la velocidad de extracción del Fe₂O₃ a medida que la temperatura se eleva. Ello es debido a que el hierro que se está removiendo en este intervalo de temperatura, es aquél que forma parte de las partículas de pirita que se encuentran dispersas en el talco.

A 800 °C, la velocidad de extracción no cambia respecto a la observada a 700°C, como consecuencia de la formación de $MgCl_2$ a partir de la magnesita y del talco, el cual se deposita sobre la muestra y actúa como barrera a la difusión del Cl_2 . Además, esta temperatura no es lo suficientemente alta para extraer el Fe_2O_3 que se encuentra fuertemente adsorbido en la superficie del talco. La extracción de este óxido recién se produce cerca de 900°C, ocasionando un significativo aumento en la velocidad de extracción. En la Figura 5, además podemos observar que en el intervalo de temperatura estudiado, no se percibe una extracción significativa de Fe_2O_3 para periodos de reacción superiores a 15 min.

El análisis por SEM y EPMA de las muestras de talco sin tratamiento y calcinadas en flujo de Cl_2-N_2 corroboran los resultados obtenidos mediante FRX. Las Figuras 6a y b muestran imágenes SEM obtenidas con electrones retrodifundidos del talco 78 sin tratamiento y calcinado a 650°C en mezcla Cl_2-N_2 , respectivamente. Según el análisis por EPMA las partículas brillantes de la Figura 6a corresponden a la fase pirita, una de las formas en que se encuentra el hierro en estos minerales. Dicha fase no se observa en la Figura 6b.

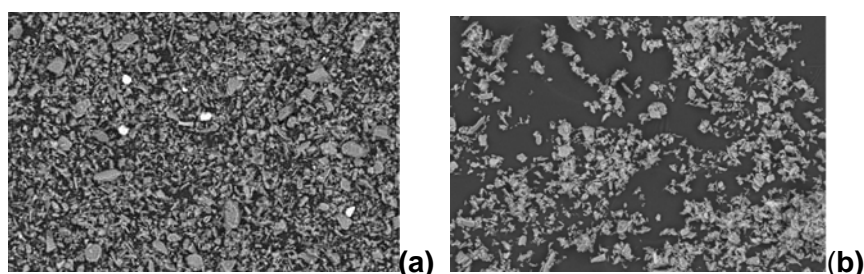


Figura 6. Micrografías SEM de la muestra de talco 78 (a) sin tratamiento, (b) calcinada en Cl_2-N_2 a 650°C.

La Figura 7 muestra las imágenes obtenidas con electrones secundarios, de partículas de clinocloro (señaladas con una flecha) sin tratamiento y cloradas a 650°C y a 1000°C.

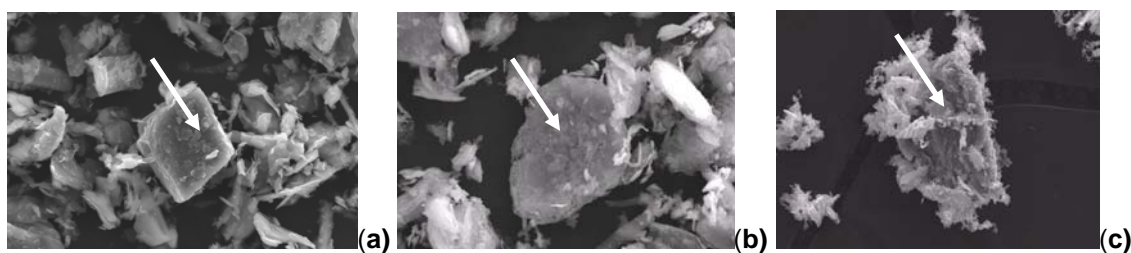


Figura 7. Micrografías SEM de partículas de clinocloro del talco 78 (a) sin tratamiento, (b) calcinada en Cl_2-N_2 a 650°C (c), calcinada en Cl_2-N_2 a 1000°C

La Figura 7a muestra una partícula sin atacar cuya composición (Tabla 2) corresponde a clinocloro. En la Figura 7b se observa el ataque del Cl_2 a 650°C sobre el clinocloro, y la composición superficial de esta partícula indica que se ha formado $MgSiO_3$, y que ha disminuido la cantidad de Fe_2O_3 . En la Figura 7c se aprecia el colapso del $MgSiO_3$ debido a la reacción (4) y la relación Si:Mg obtenida corrobora esta observación. La Tabla 2 demuestra que la remoción de Fe_2O_3 es continua.

Tabla 2. Análisis EPMA de las partículas de clinocloro contenidas en el talco 78, sin tratamiento y en los residuos obtenidos de la cloración a 650°C y 1000°C.

Muestra	MgO (%p/p)	Al ₂ O ₃ (%p/p)	SiO ₂ (%p/p)	Fe ₂ O ₃ (%p/p)
Partícula Fig. 7(a)	14,84	3,85	12,65	3,00
Partícula Fig. 7(b)	17,86	8,05	17,91	1,47
Partícula Fig. 7(c)	16,89	4,07	19,59	1,03

La Figura 8, muestra la variación del parámetro “L”, claridad, para la muestra 78 calcinada en N₂ y Cl₂-N₂. En ella se observa que las muestra cloradas entre 600°C y 900°C poseen una claridad próxima al 95%,(el 100% corresponde al blanco puro). A la misma temperatura en corriente de N₂ tiene una claridad del 60%. Estos datos están vinculados con la remoción del Fe del mineral.

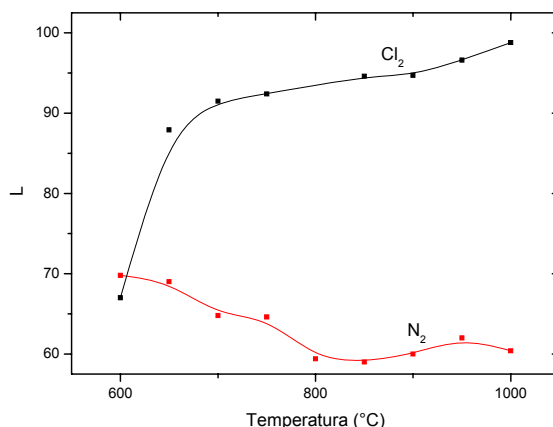


Figura 8. Análisis colorimétrico de la muestra de talco 78.

CONCLUSIONES

El proceso pirometalúrgico de cloración ha demostrado ser un método eficiente para la extracción de Fe₂O₃ del talco. Los resultados experimentales obtenidos permiten establecer que las condiciones óptimas para alcanzar una extracción cuantitativa de hierro, sin producir la pérdida de magnesio, son 900°C y un tiempo de reacción de 15 min.

REFERENCIAS

- GENNARI F. C., PASQUEVICH D. M. *Kinetics of the chlorination of hematite*. Thermochemica Acta, 284, 325-339, 1996.
- GONZÁLEZ J.A., RUIZ M. DEL C. *Bleaching of kaolins and clays by chlorination of iron and titanium*. Applied Clay Science, 33, 219-229, 2006.
- KANARI N., ALLAIN E., GABALLAH I., MINERAL PROCESSING AND ENVIRONMENTAL ENGINEERING TEAM *Reactions of wüstite and hematite with different chlorinating agents*. Thermochemica Acta, 335, 79-86, 1999.
- KANARI N., MISHRA D., FILIPPOV L., DIOT F., MOCHÓN J., ALLAIN E. *Kinetics of hematite chlorination with Cl₂ and Cl₂ + O₂: Part I. Chlorination with Cl₂*. Thermochemica Acta, 497, 52-59, 2010.

AGRADECIMIENTOS: Los autores agradecen al FONCyT, la U.N.S.L., al CONICET y a la U.N.Cuyo por el soporte financiero brindado.