

## CAOLINES COMO FUENTE ALTERNATIVA DE ALUMINIO

**M. Pantanetti**<sup>a</sup>, M. dos Santos Afonso<sup>b</sup> y R.M. Torres Sánchez<sup>a</sup>,  
*a-CETMIC (Centro de Tecnología en Minerales y Cerámica) - M. B. Gonnet, Argentina;*  
*b-Dep. de Quím. Inorg., Anal. y Quím. Física e INQUIMAE, FCEN, UBA, Ciudad*  
*Universitaria, Pab. II, Bs. Aires, Argentina)*  
*mpantanetti@cetmic.unlp.edu.ar*

### Abstract

La fuerte demanda de aluminio, originada principalmente en el sector automotor y el aumento de costos de los insumos en las principales regiones productoras, en este último año, han generado un aumento del 20% en su precio. Este hecho, y la disminución de la contaminación ambiental originada por el proceso Bayer, donde se utiliza bauxita, genera la búsqueda de fuentes alternativas dentro de los minerales ricos en Al, entre ellos los caolines, para la producción de aluminio. Los caolines, reaccionan con sales o ácidos inorgánicos formando diferentes sales de Al, las que pueden ser procesadas para preparar Al metálico.

Las condiciones óptimas de producción de sulfato de aluminio, con rendimientos adecuados que posibilitan su utilización industrial, para la reacción caolín/sulfato de amonio son: relación molar de 3:1 ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: caolín) y 400°C (1 hr).

En este trabajo se evalúa la influencia de la cristalinidad, la pureza y la disminución del tamaño de partícula, obtenida por dos tiempos de molienda (1000 y 1700seg), de tres caolines (CA, SP y 6T) en la obtención de sulfato de aluminio, como fuente alternativa para lograr aluminio.

Los índices de cristalinidad de Hinckley siguieron el orden SP>6T>CA. En particular la muestra CA, presentó un alto contenido en cuarzo que interfirió en las determinaciones de alguno de sus parámetros. El tamaño de partícula (D<sub>app</sub>) y los valores de superficie (S<sub>w</sub>) disminuyeron con el tratamiento de molienda, asignado en trabajos previos a mayor aglomeración generada por el deterioro estructural y textural de las muestras.

La determinación de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a partir de las áreas del pico a 10,7° (2θ) y el rendimiento de la reacción en Al determinado por solubilización de los productos, mostraron mayores valores en las muestras más cristalinas.

### Introducción

El estudio de la reacción entre el sulfato de amonio y el caolín a temperaturas diferentes, ha sido ampliamente estudiado (1-4), debido al aumento de costos de las materias primas tradicionales y la necesidad de disminuir la alta contaminación ambiental del proceso tradicional (Bayer) utilizado para la obtención de Al.

En la búsqueda de la optimización y mejora del rendimiento de la reacción para obtener Al, a partir de la solubilización del NH<sub>4</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, utilizando caolines como materia prima, Colina et al. (5) indicaron que la calcinación previa de caolín solo aporta un ligero aumento del rendimiento.

Trabajos previos (6) mostraron que el tratamiento mecánico de caolinita modifica su superficie específica con el tiempo de molienda (de 17m<sup>2</sup>/g, y alcanzando un valor máximo de 45m<sup>2</sup>/g con 300 seg de molienda), además de cambiar el estado de coordinación del Al octaédrico a tetraédrico y generar un enriquecimiento superficial en Al (21% de área superficial cubierta por Al, con 1700seg de molienda) en la metacaolinita formada (7).

En particular, los caolines Argentinos, principalmente de la Prov. de Buenos Aires tienen cantidades significativas de minerales que lo impurifican, como el cuarzo (8).

Las propiedades abrasivas del cuarzo confieren a la mezcla formada con caolín limitaciones en sus aplicaciones industriales (papel, cosméticos, pinturas, etc.), generando la necesidad de recurrir a materias primas extranjeras. Sin embargo han sido utilizados con éxito para síntesis de distintos productos como: zeolitas (9),  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (10), Sialon (11), etc.

Las modificaciones generadas por el tratamiento mecánico y la activación de los sitios de superficie, sugerida por el aumento de la capacidad de intercambio catiónico de la metacaolinita obtenida por tratamiento mecánico (6), postulan a estos productos como reactivo inicial en la producción de sulfato de amonio. Por ello, es que en este trabajo se evalúa la influencia de la cristalinidad, la pureza y la disminución del tamaño de partícula, obtenida con dos tiempos de molienda (1000 y 1700seg), de tres caolines en la obtención de sulfato de aluminio, como fuente alternativa de aluminio. La evaluación del rendimiento de la reacción de obtención de  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ , se realizó semi-cuantitativamente por valoración de las áreas de los picos de difracción característicos y el análisis por AAS del ataque ácido del  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ , permitió determinar el Al.

### **Materiales y Métodos**

Los caolines utilizados son originarios de Argentina (Caolinera Patagónica) y USA (Spersse y 6Tile), denominados CA, SP y 6T, respectivamente. El tamaño del 50% de las partículas en todas las muestras fue  $< 2\mu\text{m}$ . El  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (Sigma-Aldrich) fue utilizado sin tratamiento. Los análisis químicos de las muestras se realizaron por ICP-AES.

Los distintos tamaños de partícula de los caolines, se obtuvieron mediante molienda en un equipo Herzog (SHM 100), en periodos de 120 seg, para evitar el aumento de temperatura con la molienda, hasta alcanzar los 1000 y 1700 seg. Los productos obtenidos se identificaron indicando en un subíndice el tiempo de molienda ( $\text{CA}_{1000}$ ,  $\text{SP}_{1700}$ , etc.).

Los índices de cristalinidad de Hinckley (IH) (12) y Stoch (13) se determinaron por DRX, en muestras semiorientadas, en un equipo Philips (PW 3710), con condiciones de trabajo: 40Kv y 20 mA, radiación  $\text{CuK}\alpha$  y filtro de Ni. El análisis de las fases cristalinas del caolín CA, fue obtenido mediante la utilización del método de Rietveld (14). La evaluación semicuantitativa del  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$  en los productos de síntesis, se realizó a partir del área de los picos en  $10,7$  y  $24,2^\circ$  ( $2\theta$ ) (ICDD tarjeta 23-0001) utilizando el programa Origin 7.0 (Fitting wizard y la ecuación matemática Pearson VII).

La superficie específica se determinó por adsorción de vapor de agua, ( $S_w$ ) (15) y de  $\text{N}_2$ , ( $S_{\text{N}_2}$ , utilizando el método BET). El diámetro esférico aparente ( $D_{\text{app}}$ ) de las muestras se midió en suspensión acuosa (0,05 % p/p) por dispersión de luz dinámica en un equipo Brookhaven 90mPlus/Bi-MAS Multi Angle Particle Sizing, operado a  $\lambda = 635$  nm, 15 mW láser de estado sólido, ángulo de dispersión  $90^\circ$  y temperatura  $25^\circ\text{C}$ .

El análisis térmico diferencial (ATD) fue realizado en un equipo STA 409/c Netzsch, en 200 mg, rampa de temperatura  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , con alúmina calcinada como material de referencia inerte, en atmosfera de aire y sensibilidad  $500 \mu\text{V}$ .

El contenido en  $\text{Al}^{+3}$  y  $\text{Fe}^{+3}$  de los productos de reacción se determinaron por AAS, previo tratamiento del sólido con ácido sulfúrico, utilizando el método descrito en Ruiz (16).

### Resultados y discusión

El alto porcentaje de SiO<sub>2</sub> presente en la muestra CA (tabla 1), excede la cantidad estequiométrica del caolín (SiO<sub>2</sub>/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> =1,2) indicando la existencia de cuarzo libre. Para evidenciar la existencia de cuarzo en las muestras se realizaron análisis cuantitativos por el método de Rietveld (DRX) y en el caso particular de la muestras CA también se analizaron los ATD (Tabla 1 y Fig. 1).

Tabla 1: Análisis químico, superficie específica (S<sub>w</sub> y S<sub>N2</sub>), índice de Hinckley (IH) y de Stoch (IS) y Diámetro aparente (Dapp), de las muestras indicadas.

Muestra	SiO <sub>2</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	TiO <sub>2</sub> %	H <sub>2</sub> O LOI	S <sub>w</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>N2</sub> (m <sup>2</sup> /g)	IH	IS	Dapp (nm)
CA	60,2	26,5	1,5	0,7	11,1	58,0	19,5	0,50	0,80	1250
SP	44,9	39,1	0,3	1,6	13,5	50,0	11,2	0,97	0,99	1500
6T	45,5*	38,1*	0,3*	1,4*	13,8*	80,1	20,5	0,68	0,58	1200

(\*) (determinado en Torres Sánchez et al., 1999)

El alto contenido en cuarzo en la muestra CA (tabla 2) esta confirmado también por el análisis térmico diferencial. En la figura 1, se evidencia un pico endotérmico a 560°C que corresponde al proceso de deshidroxilación (conversión de caolinita en metacaolinita) y un pico exotérmico ubicado en 1000°C, asociado a la transformación metacaolín a espinela o premullita. El proceso de deshidroxilación lleva asociado un cambio en la coordinación del Al que pasa de 6 a 4 y corresponde a la reacción: AlO<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub> → AlO<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O

La deshidroxilación de la caolinita entre 450 y 800°C, para una muestra con 100% de pureza, produce una pérdida de masa de 13,9% (17), en consecuencia en la muestra CA la pérdida de masa de 7,9% corresponde estequiométricamente a un contenido en caolinita del 57%, coincidiendo con lo obtenido por DRX (método de Rietveld).

Los mayores valores de superficie específica (S<sub>w</sub>), respecto de los obtenidos por adsorción de N<sub>2</sub> (tabla 1), se asignaron a la existencia de microporos (18). Los valores de Dapp presentan una relación directa con los valores de S<sub>w</sub> de las muestras 6T y SP (mayor superficie generada por el menor tamaño de partícula). El valor de Dapp de la muestra CA, debido a la coexistencia de caolín y cuarzo, no admite su comparación con el Dapp de las muestras 6T y SP.

Los valores de IH, evidencian la diferencia del grado de cristalinidad entre los caolines 6T y SP. El menor valor del índice de Hinckley respecto al de Stoch obtenido en la muestra CA, es originada por la interferencia del cuarzo en la determinación del índice de Hinckley (13).

Tabla 2: Composición mineralógica de las muestras determinada por el método de Rietveld.

	Caolinita %	Cuarzo %	TiO <sub>2</sub> %
CA	54,2±0,5	45,8±0,7	n.d.
SP	98,0±0,2	n.d.	2,0±0,1
6T	100,0±0,1	n.d.	n.d.

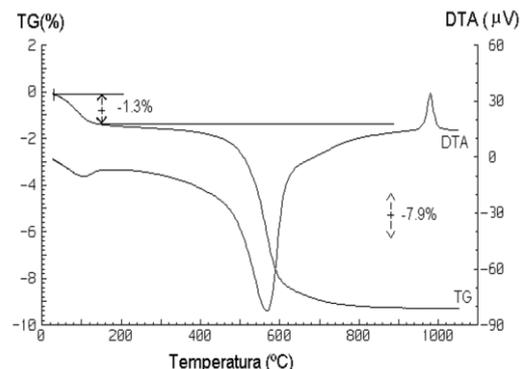


Figura 1: ATD de la muestra CA.

Los valores de  $Sw$  y los  $Dapp$  de las muestras (Fig.2), disminuyen con el aumento del tiempo de molienda de manera general, en coincidencia con lo encontrado previamente para valores de  $S_{N2}$ , y asignado a la mayor aglomeración generada por el deterioro estructural y textural de los productos de molienda (6).

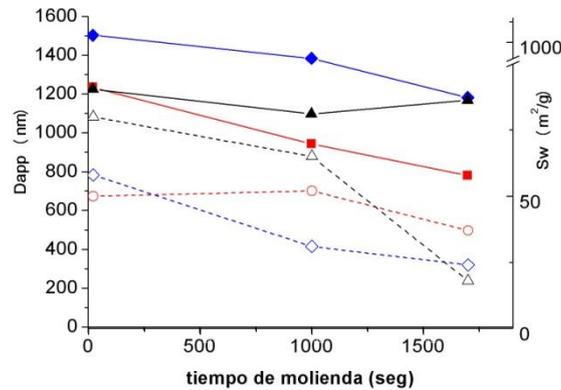


Figura 2:  $Dapp$  y  $Sw$  de : (■), CA ; (◆), SP y (▲) 6T. Las líneas y símbolos llenos indican valores de  $Dapp$  y las vacíos de  $Sw$ .

La molienda durante 1000 seg generó una disminución de  $Dapp$  del 8% en SP y 6T, mientras que en el caolín CA fue de 24%, evidenciando la influencia del  $SiO_2$  de mayor dureza (dureza 7 y entre 2 y 2,5 mohs para cuarzo y caolín, respectivamente (19)). El aumento del tiempo de molienda a 1700 seg provocó una disminución de  $Dapp$ , respecto de las muestras iniciales, del 44, 25 y 2% para CA, SP y 6T, respectivamente. Teniendo en cuenta la presencia de  $SiO_2$ , en la muestra CA, la disminución de los  $Dapp$  con 1700 seg, evidenció la influencia de la mayor cristalinidad de las muestras SP y CA ( $IL = 0,97$  y  $0,80$ ) en la generación de aglomerados menores, respecto al caolín menos cristalino (6T, con  $IL = 0,58$ ), que evidencia un aumento importante en la aglomeración del material (6)

Los picos del  $NH_4Al(SO_4)_2$  se identificaron como fase cristalina mayoritaria (fig. no mostrada). En particular, en los productos de reacción de la muestra CA, la presencia de cuarzo ( $25,6^\circ (2\theta)$ ), no permite la utilización del pico del  $NH_4Al(SO_4)_2$  a  $24,2^\circ (2\theta)$  para realizar el análisis semicuantitativo. El área del pico de reflexión a  $10,7^\circ (2\theta)$  se analizó para determinar los valores semicuantitativos de la fase  $NH_4Al(SO_4)_2$  (tabla 3). Los coeficientes de correlación en todos los casos fueron  $R^2 > 0,97$ .

La mayor producción de  $NH_4Al(SO_4)_2$  fue para el caolín mas cristalino y de alto grado de pureza (SP), aumentando dicha producción con el tiempo de molienda utilizado. La muestra CA, con contaminación de  $SiO_2$ , produjo la menor conversión entre las tres muestras evaluadas. Los valores de áreas de la muestra CA, no pueden ser comparados con las otras muestras ya que la presencia del cuarzo cuyos picos son de gran intensidad, generan una disminución relativa en el resto de los picos de la muestra.

Tabla 3: Áreas de los picos DRX de  $NH_4Al(SO_4)_2$

Muestra	Área del pico $10,7^\circ (2\theta)$	Muestra	Área del pico $10,7^\circ (2\theta)$	Muestra	Área del pico $10,7^\circ (2\theta)$
CA	784	SP	5321	6T	6146
CA <sub>1000</sub>	842	SP <sub>1000</sub>	8327	6T <sub>1000</sub>	7598
CA <sub>1700</sub>	840	SP <sub>1700</sub>	9473	6T <sub>1700</sub>	5844

El rendimiento de la reacción para los tres caolines estudiados (fig. 4), mostró los valores máximos para los caolines más cristalinos. En el caso de la muestra CA, para el cálculo del rendimiento se normalizó teniendo en cuenta que solo el 54,2% de la masa utilizada es caolín.

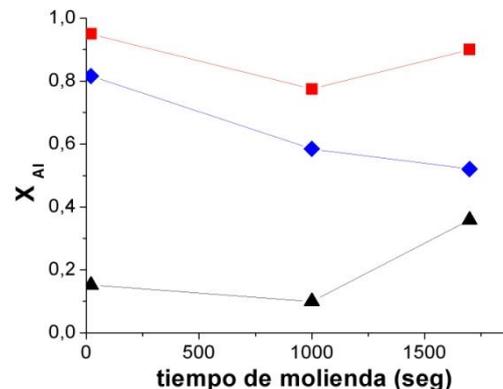


Figura 4:  $X_{Al}$  de las muestras indicadas. Los símbolos corresponden a: (■), CA ;(◆), SP y (▲), 6T.

El mayor rendimiento encontrado entre las muestras CA y SP, de similar índice de cristalinidad, coincide con la disminución en la extracción de compuestos solubles de Al para caolines con mayor tamaño de partícula encontrada por Fetterman et al. (1963).

### Conclusiones

La determinación de  $NH_4Al(SO_4)_2$ , a partir de las áreas del pico a  $10,7^\circ$  ( $2\theta$ ) mostró mayores valores en las muestras más cristalinas, aumentado con el tratamiento de molienda; en coincidencia con el rendimiento de la reacción en Al determinado por solubilización de los productos, evidenció el mismo orden general con disminución para los productos de molienda. El contenido en cuarzo de la muestra CA, no interfiere en el rendimiento de la reacción de obtención de Al.

**Palabras claves:** Caolín, aluminio, molienda, sulfato de aluminio.

**Agradecimientos:** Este trabajo fue subsidiado por ANPCyT- PICT proyectos 1360 y 32678.

### Referencias

1. Nagaishi T., Ishiyama S., Yoshimura J., Matsumoto, M. Reaction of ammonium sulphate with  $Al_2O_3$ . J. Thermal Anal. 23, 1982, 201-207.
2. Bayer G., Kahr G., Mueller M. Reactions of ammonium sulphate with kaolinite and other silicate and oxide minerals. Clay Min. 17, 1982, 271-283.
3. Fetterman J., Sun S. Alumina extraction from a pennsylvania diaspore clay by an ammonium sulfate process. Alumina. 1, 1963, 33-335.
4. Fouda M., Amin R. Characterization of products of interaction between kaolin ore and ammonium sulphate. Chem. Technol. Biotechnol. 56, 1993, 195- 202.
5. Colina F., Abellan M., Caballero, I. High-temperature reaction of kaolin with ammonium sulfate. Ind. Eng. Chem. Res. 45, 2006, 495-502.
6. Torres Sánchez R., Aglietti E., Porto J. PZC modification of mechanochem. treated kaolinite. Mater. Chem and Phys. 20, 1988, 27-38.
7. Torres Sánchez R., Basaldella E., Marco J. The effect of thermal and mechanical treatments on kaolinite characterization by XPS and IEP measurements. J. Coll. and Interf. Sci. 215, 1999, 339-344.
8. Zalba P., Morosi M., Conconi S., Segovia L. En: Arcillas de Tandilia, Geol., Mineralogía y propiedades Tecnológicas, CIC, Bs. Aires. 2010.

9. Basaldella E.I., Kikot A., Pereira E. Synthesis of zeolites from mechanically activated kaolin clays. *React. Solids*. 8, 1990, 169-177.
10. Torres Sánchez R., Boix A., Mercader R. Grinding assistance in the transformation of gibbsite, *J. Mater. Res.* 17, 2002, 712-717.
11. Mazzoni A., Aglietti E., Pereira E.  $\beta$ -sialon preparation from kaolinitic clays. *Appl. Clay Sci.* 7, 1993, 407-420.
12. Hinckley D. Variability in crystallinity values among the kaolin deposits of the coastal plain of georgia and south Carolina. *Clays Clay Min.* 13, 1963, 229-235.
13. Aparicio P., Galan E. 1999. Mineralog. interference on kaolinite crystallinity index measurements. *Clay Clay Min.* 47, 12-27.
14. Rietveld, HM. 1969. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystal.* 2: 65-71.
15. Zabala S., Torres Sánchez R. Water movement caused by spreading surfactants in unsaturated systems of particles of nonuniform size. *J. Disper. Sci. and Technol.* 2, 2007, 957-968.
16. Ruiz M. Obtención de alumina por ataque ácido de materiales no bauxíticos españoles activados por aportación de energía mecánica. Ph.D. Dissertation, Univ. Sevilla, Spain, 1988.
17. Sánchez J., Pérez J., Sobrados I., Sanz J. Influence of grinding in pyrophyllite - mullite thermal transformation assessed by  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectroscopies J., *Chem. Mater.* 9, 1997, 677-682.
18. Iller R. En: *The chemistry of silica*. J. Wiley and Sons, Inc /NY, 1979.
19. [www.segemar.gov.ar/P\\_Oferta\\_Regiones/Oferta/Caolin/Usosy especificaciones.htm](http://www.segemar.gov.ar/P_Oferta_Regiones/Oferta/Caolin/Usosy especificaciones.htm).