



*Estudio Sobre La
Utilizacion Industrial De
Las Arenas De Magnetita
Titanifera De Necochea*

Dr. A. CHAUDE

~ 1937 ~

Entregado por el Dr. Pastore

ESTUDIO SOBRE LA UTILIZACION INDUSTRIAL DE LAS ARENAS DE
MAGNETITA TITANIFERA DE NECOCHEA.-

por el

Dr. AUGUSTO CHAUDET

INTRODUCCION

El titanio es un elemento sumamente extendido en la naturaleza, basta mencionar como prueba, los datos de la composición media de la corteza terrestre donde figura junto a los constituyentes comunes en proporción aproximada de 0,58%. Su presencia en numerosos minerales y rocas de aplicación industrial tiene a menudo influencia sobre las cualidades de los productos elaborados, constituye, por ejemplo, un factor tan importante en el comportamiento al fuego de las arcillas y caolines, que su existencia más marcada en las primeras puede considerarse como un caracter diferencial con los segundos que suelen a veces merecer una clasificación de deficientes por contener titanio en proporción algo elevada dentro de una buena composición general.-

El estudio de las aplicaciones del titanio y sus compuestos se ha intensificado en los últimos tiempos y aunque el metal no posee las virtudes conocidas de otros como el cromo, vanadio, etc., para la obtención de aceros especiales, son aprovechables sus propiedades en siderurgia y algunos derivados como el anhídrido especialmente, el tetracloruro figuran hoy como materias de consumo importante.-

La industria recurre para la extracción del titanio, a minerales ricos, la ilmenita y el rutilo en primer término, dejando de lado aquellos de ley inferior como las arenas titaníferas tan conocidas en nuestro país.- La abundancia de esta materia prima, la falta de yacimientos conocidos de otras más ricas y las tentativas de industrialización detenidas entre nosotros, nos llevaron a realizar este ensayo de laboratorio.-

El tratamiento que hasta el presente se ha hecho con estas arenas, se reduce a aprovechar la porción menos titanífera dándole destino de óxido de hierro para ciertas industrias que lo necesitan como fundente, mientras que el residuo (colas) queda sin utilizar.- La separación se basa en las propiedades magnéticas del óxido salino de hierro (magnetita), procedimiento satisfactorio tratándose de simples mezclas de éste mineral con ilmenita, pero con estas arenas que contienen más magnetita titanífera que pura se producen bajo la acción del imán, arrastres de proporciones elevadas de titanio que está incorporado íntimamente a las partículas magnéticas.-

Por atención del ingeniero José M. Gerez a quien debemos también la idea de emprender este trabajo, nos fué dado disponer de dos muestras de concentrados obtenidos del mineral de Necóchea (Provincia de B.Aires) que fueron analizadas por el químico de la Dirección Dr. Hector H. Alvarez dando los siguientes resultados:

Muestra I - Porción magnética.-

Muestra II - Porción no magnética (colas).-

	I	II
Residuo silicoso	% 1,74	17,88
Hierro total en (Fe ₂ O ₃)	% 83,48	63,12
Titanio (TiO ₂)	% 18,27	20,88

Calculando de acuerdo con estas cifras los constituyentes mineralógicos se obtiene:

	I	II
Ilmenita (TiO ₂ Fe)	% 34,71	39,67
Magnetita (Fe ₃ O ₄)	% 63,62	40,82

Las proporciones de cada óxido son:

	I	II
Oxido ferroso (FeO)	% 35,97	31,44
Oxido férrico (Fe ₂ O ₃)	% 43,49	28,17
Oxido titánico (TiO ₂)	% 18,27	20,88

Estos datos sobre los productos de la separación magnética demuestran lo expuesto sobre el método; cierto que hay mayor concentración de hierro en uno y de silicatos en otro, pero las cifras de titanio se acercan sensiblemente.-

Las colas presentan la ventaja de un menor contenido de hierro, en cambio, la abundancia de insoluble no deja de tener sus inconvenientes.-

Más tarde llegaron a nuestras manos dos muestras más, una de las cuales fué declarada como concentrado pero dudamos que lo fuera.- Ambas acusaron al análisis un tenor de 30% de anhídrido titánico aproximadamente.-

De todo este material el que más nos ha servido para los ensayos es el rico en ganga silicea y aunque, como dijimos, esta impureza es molesta, es el más indicado para la industrialización por ser el menos ferruginoso.-

Hemos experimentado los diversos métodos empleados por las pocas fábricas extranjeras que preparan el pigmento titánico estableciendo las modificaciones exigidas por la naturaleza de nuestros minerales, pasando a exponer los resultados de acuerdo con el siguiente plan:

- I - Ataque de los minerales.-
- II - Aislamiento del ácido titánico.-
- III- Purificación del mismo.-
- IV - Conclusiones.-

ATAQUE DE LOS MINERALES

Como es sabido, la solubilización de estos minerales requiere el mayor grado posible de fineza de las partículas, gran masa de atacante y acción prolongada; por otra parte, la molesta descomposición de las sales de titanio conduce a menores rendimientos o a complicaciones cuando se desea recuperar los residuos que se forman con tanta facilidad.-

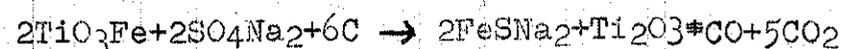
Los procedimientos fundamentales empleados, son: la fusión sulfurante seguida de tratamiento ácido y el empleo directo de los ácidos.-

Fusión sulfurante.- Se mezcla una parte de ilmenita rica (50% de anhídrido titánico) con 3 de sulfato sódico anhidro y media parte de carbón de coque y se funde el todo en un horno eléctrico.- La reducción del sulfato por el carbón produce sulfuro, agente energético que transforma al hierro en sulfuro mientras el titanio queda como titanato sódico impuro.-

La reacción principal es:



pudiéndose producir también en parte ésta:



Colocando la masa fundida en moldes profundos, la capa superior contiene el hierro como sulfuro pues su densidad es de 2,75 mientras que en la inferior, de densidad 3,10, está el titanato de sodio impuro.- Esta sal es muy fácil de disolver en ácido sulfúrico en caliente para realizar luego, con la solución obtenida, las operaciones de que hablaremos más adelante.-

El procedimiento aplicado a nuestros minerales, dió resultados deficientes debido sin duda, en buena parte, a la escasa cantidad tratada.- Sin embargo, la ganga silicosa actúa también desfavorablemente al ser atacada por el sulfuro sódico como puede inferirse recordando los métodos de preparación del silicato sódico y en cuanto a los productos más ferruginosos, la masa de sulfuro de hierro formada es demasiado grande, empleándose así, sin compensación de rendimiento, mucho atacante.- Basta observar la riqueza de los minerales tratados industrialmente para comprender la imposibilidad de aplicar el procedimiento para estos de ley baja.-

ATAQUE DIRECTO POR LOS ACIDOS.- a) Ataque por bisulfatos alcalinos.-

Este tratamiento se utiliza en el análisis de minerales y se basa, como es sabido, en la transformación por el calor, de los bisulfatos de sodio y de potasio en piro-sulfatos, los cuales desprenden anhídrido sulfúrico, acción equivalente a la de un ácido a temperatura alta.- Se emplea la sal de sodio porque además de su costo menor, su comportamiento es más satisfactorio que la correspondiente del potasio.- Puede disponerse de dicha sal ya preparada, pero no hay necesidad de recurrir a ello, bastando mezclar sulfato sódico cristalizado comercial con ácido sulfúrico en estas proporciones:

Sulfato sódico cristalizado 100 p

Acido sulfúrico de 60° B^e 40 p

Aunque en análisis se acostumbra fundir el bisulfato hasta comienzo de desprendimiento de anhídrido sulfúrico y entonces añadir el mineral, en la industria conviene mezclar todo desde un principio.- Se calienta suavemente elevando lentamente la temperatura hasta llegar al rojo vivo que debe mantenerse mientras se observe fluidez suficiente y eliminación de humos blancos.- La transformación en piro-sulfato se verifica entre 260° y 320° produciéndose la descomposición de éste, al rojo.-

Debe regularse el calor de manera a obtener una fusión tranquila, sin efervescencia violenta.- Como el ataque es lento, todo propósito de acelerarlo por exceso de calor conduce solo al agotamiento del piro-sulfato y a la obtención de masas muy duras y difícil de disolver.-

Las cantidades mínimas teóricas necesarias son las siguientes:

Bisulfato de sodio por unidad titanio 6,00

Bisulfato de sodio por unidad óxido ferroso 3,33

Bisulfato de sodio por unidad óxido ferrico 4.48

El cálculo debe hacerse considerando los contenidos en óxidos ferroso y férrico y no el hierro total pues las necesidades de ácido para cada óxido varían.-

Cálculo para 100 partes del concentrado con ganga.-

Bisulfato para el titanio 125,28

Bisulfato para el hierro 230,90
total 356,18

Es decir que con proporciones menores de 1:5 es imposible el

ataque, ya que no puede pretenderse conseguirlo con las cantidades teóricas. Aunque la proporción 1:5 produjo resultados deficientes a pesar de la porfirización previa del mineral; esto no es extraño, pues la experiencia exige en los trabajos de análisis cifras mucho mayores que pueden alcanzar a 30 veces el peso del mineral empleado. Es explicable esta necesidad de atacante para mantener una masa bien fluida que debe persistir en parte al final de la operación, pues el producto debe ser pastoso, húmedo; de lo contrario, la desecación excesiva conduce a depósitos de óxidos y sales básicas muy difíciles de disolver aun por los ácidos. Cuando se ha llegado a estos inconvenientes que revelan también el agotamiento del piro sulfato se impone el agregado de nuevo ácido sulfúrico.

Nuestros ensayos demuestran que la proporción de 1:10 es todavía insuficiente para lograr un buen ataque:

Proporciones	Inatacado total %	% parte útil no atacada
1:3	71,60	53,72
1:4	70,40	52,52
1:5	54,00	36,12
1:5	50,00	32,12
1:10	40,00	22,00

La parte útil no atacada es la ilmenita que queda con la ganga silíceas que contribuye a dificultar la fluidez de la masa a pesar de su inactividad frente al piro sulfato.

En lugar del empleo de los bisulfatos concentrados pueden utilizarse diluciones de estos en ácido sulfúrico, lograndose así alcanzar mayor temperatura sin desprendimiento de anhídrido sulfúrico ni fusión; pero estos medios no merecen mayor tiempo pues no constituyen más que variantes del que pasamos a describir.

b) Ataque con ácido sulfúrico -

Constituye otro de los procedimientos industriales, pero si dá buenos resultados con los minerales ricos, con estas arenas nuestros ensayos revelaron dificultades que hemos tratado de vencer. Empleando cantidades de ácido algo superior a las teóricas diluidas en igual peso de agua y calentando hasta producción de vapores de ácido, se forma una masa fluida blanca que da la impresión de un ataque bastante completo. Pero si se disuelve el producto en agua, se observa el poco éxito obtenido; en efecto, los sulfatos que se producen, especialmente básicos, al insolubilizarse engloban las partículas del mineral impidiendo su ataque completo. Por grandes que sean las proporciones de ácido, el resultado es muy deficiente y el examen químico de los insolubles y aún la simple observación a la vista muestran como ha quedado gran parte de la ilmenita sin disgregar mientras que lo disuelto es principalmente el óxido de hierro.

Esta protección de las partículas contra el ataque se hace más enérgico por la forma en que se depositan los sulfatos. Si se verifica la reacción evitando la agitación, a los pocos minutos se produce una masa cristalina que recuerda el fraguado, sumamente dura y disgregable por agua con dificultad. Esto indica la necesidad de mantener una continua agitación, triturando si es posible los aglomerados que se van formando.

El ataque desigual de los componentes del mineral deja en el insoluble mayor riqueza en titánio y si bien es posible extraer de los líquidos menos cargados el que contiene, no es racional adoptar semejante criterio.

Tratándose de un procedimiento industrial no puede pedirse el ataque completo del mineral en una sola operación como tampoco pretender la combinación total del ácido empleado por más que la materia atacable esté en exceso; basta entonces con un aprovechamiento suficiente, pero parcial, desechando el remanente o volviéndolo a tratar otra vez. Las ilmenitas ricas se amoldan por su composición a estas normas, pues en un ataque insuficiente, las cantidades de titanio disueltas y las del insoluble están en igualdad de proporciones mientras que las arenas que nos ocupan no pueden comportarse tan satisfactoriamente.

Un primer ataque con ácido puede, eliminando gran parte del hierro, producir un concentrado de titanio que podría emplearse exclusivamente abandonando las primeras soluciones pobres. No consideramos aconsejable tal camino creyendo que las concentraciones deben realizarse por los procedimientos aplicados en minería.

Las cantidades de ácidos necesarias son las siguientes en peso:

Acido de 60°Bé por unidad de titanio (TiO ₂):	3,14
" " " " " " " " hierro ferroso (FeO)	:	1,78
" " " " " " " " férrico (Fe ₂ O ₃)		2,34

Para 100 p. de mineral con ganga:

Acido de 60°Bé para el titanio	65,56
" " " " " " " " hierro total	.	122,00
total	<u>187,56</u>

Para una ilmenita como las que emplea la industria la cantidad de ácido teórica es aproximadamente de 2 veces y medio el peso del mineral, cifra aparentemente mayor que la requerida por la arena en estudio, pero menor, en realidad, si se considera las proporciones disueltas de titanio útil y de hierro inútil y nocivo.

Repetidas pruebas nos demostraron, por las causas apuntadas, la imposibilidad de conseguir un ataque satisfactorio con un tratamiento único, obteniendo en cambio, a pesar de las grandes masas de ácido, líquidos muy pobres y residuos altos (50 - 70 %) cuyo aspecto revela su riqueza en titanio.

Pero si la cantidad de ácido necesario se aplica dividida en 5 o más fracciones intercalando cada vez un lavado con agua se logra la solubilización de toda o de la mayor parte útil. He aquí los resultados:

Muestra: mineral con ganga silícea.

- a) 50 grs. más cantidad teórica de ácido sulfúrico, calentamiento hasta formación de pasta seca.

Insoluble total	% 52,00
Parte útil no atacada	" 34,10

- b) Dos nuevos ataques con 10 grs. de ácido sulfúrico lavando cada vez.

Insoluble total	% 28,00
Parte útil no atacada	" 10,00

Aumentando el número de ataques parciales se logra reducir el consumo de ácido y mejores resultados pues en varias experiencias de tal naturaleza obtuvimos como residuo final, la ganga arenosa con aspecto de pureza.

Resultados no tan buenos, pero superiores a los del ataque único se consiguen si la masa de ácido se somete a diluciones y concentraciones alternadas lo que se explica sabiendo que la capa de sul-

es el obstáculo para una acción completa sobre el mineral.

Ejemplo.-

Muestra con ganga - 50 gr. más 85 gr. de sulfúrico, más 100 de agua. Se concentra y diluye sucesivamente 4 veces.

Insoluble total % 21,00
Parte útil no atacada " 3,00

Otros ensayos dieron resultados inferiores, pero se ve que el ácido puede atacar la ilmenita a una concentración inferior a la máxima posible bajo la cual se produce la insolubilización de los sulfatos disueltos.

Esto nos indujo a probar el empleo de un ácido más diluido que el comercial manteniendo la concentración por medio de refrigeración ascendente que produce el retorno del agua que de otro modo se eliminaría:

- a) 50 gr. mineral silíceo + 45 cc. sulfúrico de 66°Bé + 30 cc de agua. Calentamiento a ebullición 2 horas con refrigeración ascendente.

Insoluble total % 27,00
Parte util no atacada " 9,12

- b) Nuevo ataque con 15 cc. de ácido + 10 cc. de agua.

Insoluble total % 21,50
Parte útil no atacada " 3,62

Esta dilución del ácido corresponde a 3 partes del concentrado por 2 de agua en volumen y cuando se trata del comercial a 60° como la proporción de agua está en parte incluida en el ácido la relación será de 3:0,60 aproximadamente y en volumen.

El método del ácido sulfúrico es ventajoso por su simplicidad, economía y por que además de originar líquidos convenientes para la hidrólisis posterior deja borras escasas.

Importa mucho que la cantidad de ácido sea mayor que la teórica para que, como lo mencionamos antes, la masa final no quede seca, debido a sulfatos básicos y ácidos, sino pastosa, blanda, amarillenta y sin coloraciones rojizas marcadas.

- c) Ataque con ácido clorhídrico.

La ilmenita se ataca muy bien, lo mismo que la magnetita, mejor que con el sulfúrico debido sin duda a la mayor estabilidad de las correspondientes sales de hierro. Pero tiene por otra parte este ácido el inconveniente de una rápida pérdida de la concentración por el calor, por lo que el ideal sería hacer actuar durante poco tiempo pequeñas fracciones eliminando sucesivamente las soluciones formadas a fin de mantener siempre la alta concentración original, pues de otro modo se observa disminución rápida de energía junto a precipitaciones de ácido titánico por la hidrólisis, depósitos que ofrecen después una gran dificultad para su disolución.

En el empleo del ácido clorhídrico una gran parte del gas ácido debe perderse necesariamente y si se lo quisiera recuperar habría que recurrir a su captación por instalaciones apropiadas. Para buscar la simplificación del proceso realizamos como con el ácido sulfúrico pruebas de ataque a menor concentración. Cuando se hierven los ácidos de gran riqueza, va perdiéndose el gas disuelto y cuando

la concentración se ha reducido a 20,2 % destila a la temperatura de 110° una solución de la composición fija anotada. Por consiguiente, condensando los productos por refrigeración es posible mantener un grado de acidéz constante, no muy fuerte, pero suficiente para atacar el mineral.

Las proporciones requeridas para el ataque común con ácido comercial es decir 20°Bé, son:

Acido por unidad de titanio	5,70
" " " " hierro ferroso ..	3,15
" " " " hierro férrico ..	4,27

Damos a continuación los resultados de los ensayos:

- a) Muestra con ganga silícea - 50 g + 200 cc. ácido 1,19 - 2 hs. ebullición.

Insoluble total	% 23,00
Parte útil no atacada	" 5,00
Borras	" 5,80

- b) Muestra idem.- 50 g + 300 cc. ácido al 20 % - 2 hs. con refrigerante ascendente.

Insoluble total	% 26,00
Parte útil no atacada	" 8,10

Se lava el residuo y se ataca en iguales condiciones con 100 cc del mismo ácido.

Insoluble total	% 21,00
Parte útil no atacada	" 3,10

- c) Otro ensayo en iguales condiciones que el a).

Insoluble total	% 42,00
Parte útil no atacada	" 24,10

Este residuo es atacado una vez con ácido sulfúrico.

Insoluble total	% 19,00
Parte útil no atacada	" 1,10

El éxito de este último ensayo demuestra que los ataques repetidos son casi imprescindibles y de mejor resultado cuando se alternan distintos ácidos.

Establecemos así como convenientes el tratamiento combinado; ácido sulfúrico, añadido de cloruro sódico que desprende ácido clorhídrico y fusión del bisulfato formado. Para estas mezclas puede agregarse el cloruro de sodio en proporciones bajas (10 - 20 %) o las necesarias para obtener el bisulfato sin exceso de ácido. Esto último no conviene pues un cierto desprendimiento de ácido clorhídrico en un medio sulfúrico es muy eficaz, especialmente por iniciar el ataque y una vez eliminado los cloruros quedan como sulfatos igual que en el ataque directo.

En todas las operaciones correspondientes a las cifras anteriores, hemos utilizado el mineral sin previa molienda con el propósito de evitar una preparación que encarece el proceso, no la deseamos sin embargo pero podemos afirmar que un grado mayor de fineza no basta para anular ni disminuye mucho los inconvenientes señalados

No así puede opinarse de los tratamientos verdaderamente químicos térmicos previos que experimentamos abundantemente y con éxito.

Por ejemplo, la calcinación al rojo del mineral con pequeños porcentajes (menores de 10 %) de carbón con alcalis diversos (cal, carbonato sódico) dieron productos mucho más atacables al punto de obtenerse una disgregación completa en un solo ataque con ácido. Pero la fusión preliminar con 10 % de cianuro de potasio produjo el mejor resultado, lo que queremos mencionar aunque sea un procedimiento poco aconsejable por lo costoso. Queda, con todo, el recurso de reemplazar el cianuro por sustancias como las que se empleaban antiguamente para prepararlo, nos referimos a la calcinación de restos orgánicos azoados con carbonatos alcalinos.

Muestra: mineral con ganga silícea. 50 g. Calcinación previa con 10 % de cianuro, lavado con agua. Se ataca una vez con ácido sulfúrico (4 veces su peso).

Insoluble total % 23,80
Parte útil no atacada " 5,92

Entre los métodos empleados figura el empleo de diversos reductores que se agregan al ácido sulfúrico o al bisulfato durante el ataque, mencionaremos el cinc metálico, el sulfuro de hierro, catalizadores como el sulfato de cobre y también el carbón.

En esta forma se transforma el hierro férrico en ferroso mucho más estable y de mejor solubilidad.

A nosotros nos dió muy buen resultado la incorporación de 5 % y menos de azufre, productor en estas condiciones de anhídrido sulfuroso.

Preparación de los líquidos.

El lavado con agua del producto resultante del ataque produce la disolución del titanio como tetravalente y la del hierro como di y trivalente. A menudo las masas presentan una coloración violeta que induce a creer en la formación de sulfato titanoso, pero en realidad no ocurre así, pues hemos podido comprobar que tal tono se debe a soluciones de sulfatos de hierro en los de titanio, todos básicos.

La solubilización de los sulfatos es lenta, la transformación de los básicos insolubles en neutros solubles requiere tiempo y un calentamiento a algo menos de 100° es favorable sin peligro de que se presente la hidrólisis por ser muy ácido el líquido. Los productos del ataque con bisulfato exigen mucho más tiempo siendo conveniente dejarlos en contacto muchas horas con agua tibia añadiendo ácido sulfúrico diluido y frío (al 20 %) en cantidades las menores posibles. Estas se gradúan de acuerdo con la solubilización, cuidando de dar tiempo suficiente a cada agregado para actuar a fin de que los líquidos finales sean poco ácidos.

Las mejores soluciones son dadas por los medios sulfúricos; pero con éstos y más todavía con los clorhídricos, queda, además del mineral no atacado, un residuo que llamamos borras y que está compuesto por ácido titánico precipitado y ganga fina. Estas borras acusan una proporción no despreciable de ácido titánico que alcanza al promedio de 26 % en nuestro trabajo. Como ambos insolubles son hasta cierto punto separables mecánicamente, pueden hacerse dos decantaciones a fin de aprovechar la parte rica en titanio la que puede ser sometida con mayor facilidad que el mineral al tratamiento sulfúrico. En cuanto a la cantidad de borras que se forman en nuestras experiencias con ácido sulfúrico no pasaron del 3 % alcanzando por el contrario a 5 % y más en muchos casos cuando empleamos el clorhídrico.

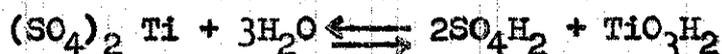
II - OBTENCION DEL ACIDO TITANICO

Una vez producida la disolución, un reposo de 24 horas permite obtener líquidos limpios fácilmente decantables. Sobre estos se practica un análisis rápido a fin de conocer la composición aproximada determinando el hierro ferroso y el total por permanganometría, luego el titanio colorimétricamente.

Nosotros hemos utilizado sin mayor pérdida de tiempo el método gravimétrico para la suma de los óxidos totales previa oxidación con ácido nítrico y el de la hidrólisis para el titanio para que las cifras de este sean comparables con las de los rendimientos industriales. La valoración del ácido total (combinado y libre) la hicimos agregando a un volumen equivalente a 1 o 0,5 cc un exceso medido de hidrato sódico normal, titulando el exceso de alcali en parte alícuota filtrada en presencia de fenolftaleína.

El ácido libre se deduce por diferencia calculando lo requerido por los óxidos hallados y restándola del total.

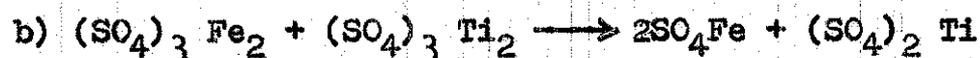
La separación del pigmento titánico se basa en la descomposición por el agua (hidrólisis) de sus sales, en forma análoga a la que se sigue en el análisis químico de los compuestos de titanio y otros metales.



La separación es de ácido metatitanico que después se transforma fácilmente por calcinación en el anhídrido buscado. La reacción es directamente proporcional a la dilución y a la temperatura e inversamente al grado de acidez, por consiguiente se opera a ebullición prolongada con líquidos debilmente ácidos, aunque se trata de un proceso reversible, la transformación inversa o sea la disolución del precipitado no se produce sino en grado despreciable al suprimir la acción del calor dejando enfriar el líquido. El punto de acidez merece atención y la presencia de sales de hierro exige recurrir a la hidrólisis, mientras que si solo existiera las de titanio, todo sería muy simple bastando precipitar el hidróxido correspondiente con un alcali (hidróxido o carbonato sódico). En un medio casi neutro las sales ferrosas no se hidrolizan mientras que las férricas se descomponen parcialmente y mucho más las de titanio, precipitación que puede hacerse cuantitativa si se va eliminando por neutralización el ácido producido.

Adoptando conceptos racionales, diremos que el hidróxido ferroso se precipita bajo un pH de 7 y el férrico de 3. Como el correspondiente al de titanio es un número más bajo, se ve la conveniencia de reducir todo el hierro férrico a ferroso y de mantener una débil acidez con lo cual se asegura un depósito de ácido titánico libre completamente de hierro por tener las sales presentes puntos alejados de precipitación. Además, durante la ebullición debe evitarse la acción oxidante del aire o suplir este cuidado por agregación periódica de reductores.

La reducción del hierro es practicada en la gran industria por electrolisis, medio cómodo y del mejor resultado. Tanto las sales férricas como las de titanio son reducidas por este método, pero como estas deben permanecer al máximo (titánicas, tetraivalentes) la cantidad de líquido a electrolizar no necesita, pues, ser la total sino una parte, de acuerdo con las ecuaciones:



Es decir, un volumen que contenga la proporción de sulfato titánico correspondiente al sulfato férrico total. El consumo de energía para los minerales ricos es escaso por que tratándose de titanatos ferrosos, la solución contiene poco hierro férrico; pero en nuestras arenas dan líquidos muy cargados en hierro lo que no permite el cumplimiento de la ecuación (b) por deficiencia de titánio debiéndose reducir el total.

En el cálculo del volumen a electrolizar se puede tener en cuenta el hierro correspondiente contenido en esa porción y si se extrema la técnica es posible también considerar el hierro ferroso presente ya que éste no consume energía.

No obstante, dado que siempre se produce oxidación durante la hidrólisis, es suficiente contemplar solo el titánio necesario empleando la fórmula:

$$V = \frac{100 \times \text{Fe}_2\text{O}_3 \%}{\text{TiO}_2 \%}$$

El volumen V, correspondiente a 100 partes del líquido total es sometido a electrolisis hasta reducción total y se mezcla al resto de la solución.

La reducción produce un cambio de color a violeta azulado fuerte debido al sulfato titanoso que desaparece al realizarse la mezcla con el líquido total. Es necesario entonces verificar la ausencia total de compuestos férricos mediante la reacción del ferrocianuro que debe producir un abundante precipitado de color ligeramente verdoso azulado. Cuando la reducción ha avanzado mucho y el líquido al ser hidrolizado contiene parte del titanio como trivalente (violeta), éste escapa a la precipitación, lo que es necesario evitar como es lógico. Pero una pequeña proporción de estas sales inferiores traducido en una débil coloración la juzgamos de gran ventaja. Hemos observado que constituye un índice y una garantía de la perfecta reducción del hierro y en efecto, en tales condiciones siempre pudimos obtener un depósito de pigmento de gran blancura y sin recurrir a otras purificaciones que un buen lavado. No todos los métodos de reducción ofrecen estos resultados pues la transformación de las sales de titanio requieren más energía en el caso del hierro; la electrolisis, la acción de los metales como el cinc, el estaño son los de aplicación debiéndose señalar la primera como la más satisfactoria. No dispusimos de los medios para practicarla, pero aplicando los sencillos recursos utilizados en análisis alcanzamos resultados, que creemos poco inferiores a los de la electrolisis. El cinc amalgamado presenta la ventaja de una acción reductora enérgica y las de un consumo mucho menor que cuando se emplea el metal puro. Verdad que en su preparación entra el mercurio pero la dosis es pequeña y además como este elemento noble no se solubiliza durante el proceso, siempre es posible una recuperación.

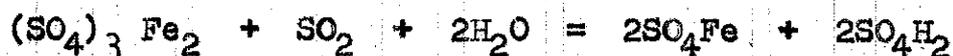
La fórmula empleada es la misma que se indica para el método de Jones:

Se disuelve media parte de mercurio en 25 de ácido nítrico concentrado y se diluye el resultado en 250 partes de agua. En este líquido se sumergen 600 partes de cinc en granalla lo más fina posible, se deja en contacto unos minutos, se decanta y lava bien. Este cinc debe conservarse bajo agua y si no se emplea continuamente es necesario antes de la aplicación, un lavado con ácido sulfúrico diluido al

1/5, para eliminar la capa de óxido que se va formando por descomposición del agua.

Después del tratamiento con este método, las soluciones contienen algo de sulfato de cinc el que no ocasiona molestias por ser su hidrólisis sumamente difícil.

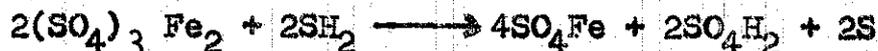
En numerosos ensayos, la mayoría, hemos utilizado la reducción por el anhídrido sulfuroso o sus productores los bisulfitos (metabisulfito, pirobisulfito de sodio comercial). Como el gas sulfuroso puede hacerse burbujear en el líquido en ebullición se evita la oxidación del hierro ferroso:



La acción es lenta y se realiza mejor en un medio poco ácido; esto es de considerar observando como aumenta la acidez que es necesario eliminar. Cada unidad de óxido férrico disuelto como sulfato engendra 1,23 de ácido sulfúrico, cantidad fuerte como se ve y que puede evitarse substituyendo el gas sulfuroso por los bisulfitos.

Las proporciones requeridas son de 0,40 de gas por unidad de hierro férrico (óxido). Al saturarse de sulfuroso, el líquido frío toma un color rojo marcado que luego por el calor es reemplazado por el verde claro de las soluciones ferrosas, la reducción se verifica por consiguiente al llevar a ebullición mientras que en frío es muy lenta.

El hidrógeno sulfurado transforma muy bien el hierro férrico en ferroso con depósito de azufre:



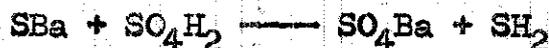
Hay, como en el caso anterior, puesta de ácido en libertad.

La forma de introducirlo es añadir al líquido, sulfuro de hierro, con el inconveniente de un aumento de éste, tan perjudicial. En la industria no conviene, ni se emplea como medio de reducción directa, pero sí, para facilitar el ataque de los minerales como lo mencionamos al tratar el punto e indirectamente se aprovechan sus propiedades al ser engendrado como consecuencia de la incorporación de sulfuro de bario, agregado de mucha importancia.

Hemos dicho que estando las sales de hierro al mínimum, las de titanio se hidrolizan dando ácido titánico puro; pero el precipitado tiende a la forma coloidal, se adhiere a las paredes y al hacerlo retiene fuertemente el hierro; esto se evita comodamente mediante la precipitación simultánea de sulfato de bario por agregado al baño de sulfuro de bario soluble:



o neutralizando el ácido libre:

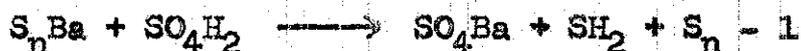


Esta ventaja es accesoria frente a la primordial que ha creado este método. El pigmento titánico es caro y la experiencia ha demostrado que sus bondades no disminuyen mucho aplicándolo mezclado con otros, de ahí la presencia en el comercio de diversos tipos cuyos tenores en sulfato de bario llegan hasta el 75 %.

El sulfato de bario se obtiene por reducción con carbón, alfojo, de la baritina; el producto que el agua extrae es algo complejo por

contener más bien poli que monosulfuros junto a otros derivados. Esto no tiene importancia bastando tomar como base para el cálculo el tenor en bario. Conociendo el rendimiento en titanio se obtendrá el sulfato de bario que se quiera, sabiendo que para una unidad es necesario añadir un volumen de solución de sulfuro equivalente a 0,58 de bario.

Junto con la mezcla deseada queda azufre libre proveniente de la descomposición de los productos:



Este azufre es fácil de destruir calcinando en presencia de aire. Establecida la conveniencia de que los líquidos sean lo menos ácidos posibles y como la reducción por el gas sulfuroso engendra una cantidad de sulfúrico nocivo proporcional a la del hierro, el sulfuro de bario cumple una cuarta misión, la de neutralizante.

Puesto que la mezcla con yeso constituye también un tipo comercial, la cal apagada puede utilizarse para modificar la acidéz; en tal caso se forma un abundante precipitado de yeso que sin embargo, es fácilmente separable y como lo hemos comprobado, retiene solo mínimas cantidades de titanio. Lógicamente, la aplicación se hará sobre líquidos fríos y la proporción se valora sobre la base de que cada unidad de ácido sulfúrico libre necesita 0,57 de óxido de calcio. Ahora, si el filtrado se calienta, al disminuir la solubilidad del yeso que lo está saturando se producirá una nueva separación que siempre será insuficiente para constituir la mezcla buscada porque el sulfato de calcio (yeso) tiene muy poca solubilidad. Para el mismo fin puede prestarse el sulfito de calcio, del industrial que con el ácido sulfúrico produce sulfato de calcio y gas sulfuroso reductor. Es necesario recordar, que empleando el sulfuro de bario en un medio donde existe ya sulfuroso libre, éste reaccionaría con el sulfhídrico dando lugar a la destrucción neutra:



Si la transformación del hierro se ha cumplido, este depósito de azufre destructible por calcinación no es perjudicial.

En análisis químico, para la determinación del titanio por hidrólisis, método en uso, se establecen como cifras convenientes de acidéz libre las inferiores a 5 por mil de sulfúrico. Por otra parte, la sal al descomponerse pone en libertad el ácido que la forma, de donde la norma de operar con pequeñas cantidades y a gran dilución. En la industria no es posible el trabajo con proporciones directamente múltiples de las del laboratorio y por más que se trate de ajustar a las reglas de la hidrólisis, el rendimiento no puede ser total. Damos aquí algunos resultados:

1) Solución de sulfato de titanio.

TiO ₂	13,70 %
SO ₄ H ₂ combinado	16,78 "
SO ₄ H ₂ libre	77,22 "

Diluciones e hidrólisis.

Acidéz libre o/oo	o/o de TiO ₂ precipitado.
7,72	74,40
3,86	83,60
1,93	87,10
0,96	96,00

Otros ensayos semejantes acusan resultados que concuerdan sensiblemente. Se ve así la influencia grande de la acidéz que convendría

ir eliminando durante la ebullición por agregados periódicos de agua alcalina que además compensaría las pérdidas por evaporación cuando no se emplea recuperación del vapor como es lo más correcto.

Si en lugar de someter a ebullición la totalidad del líquido diluido se lo prepara con mayor concentración agregándolo poco a poco en exceso de agua hirviente, los rendimientos mejoran; en efecto las primeras porciones de la sal de titanio se encuentran en solución mucho más diluida y por lo tanto en condiciones más favorables para la descomposición. Claro que para las posteriores, el medio va mejorando progresivamente pero el resultado final tiene que ser superior al obtenido por el método corriente.

Ejemplo:

Solución de Sulfato de titanio

- a) Ebullición directa del líquido diluido - TiO_2 precipitado % 65.
 b) Agregado poco a poco al agua hirviente - TiO_2 precipitado % 89.

Para evitar la neutralización del exceso de ácido se piensa inmediatamente en el método de atacar el mineral con una cantidad insuficiente de ácido lo que en teoría debe conducir a líquidos casi neutros. Es sabido que semejante comportamiento no se realiza con todos los productos aún mucho menos resistentes que estos titanatos y si recordamos cual irregular es la disgregación de las arenas estudiadas comprenderemos que el procedimiento no representa tan fácilmente una solución. Veamos los resultados de nuestros ensayos:

I) Mineral de la siguiente composición.

Ganga silicea % 23,20
 Titanio (TiO_2) " 31,60
 Hierro en .. (Fe_2O_3) " 48,54

$$\text{Relación } \frac{TiO_2}{Fe_2O_3} = 1,53$$

Ataque - 25 gr. - 250 gr. bisulfato.
 Inatacado % 66,80.

Composición de la parte soluble.

Titanio (TiO_2) % 6,30
 Hierro (Fe_2O_3) " 21,00

$$\text{Relación } \frac{TiO_2}{Fe_2O_3} = 3,50$$

Comparando las relaciones del titanio con el hierro (1,53 y 3,50) se ve claramente como el ataque incompleto ha dejado mucho más titanio en el insoluble disolviéndose, en cambio, hierro inutil.

II) Muestra idem.

Mineral en exceso - 50 gr. de sulfúrico 66°Bé - Se lava, el líquido contiene:

Titanio (TiO_2) % 6,10
 Oxido ferroso (FeO) " 5,76
 Oxido férrico (Fe_2O_3) " 5,10
 A. Sulfúrico total . " 49,42

A. Sulfúrico para el titánio ..	14,94
A. sulfúrico para el hierro ...	17,13
A. sulfúrico libre	17,35
A. sulfúrico aprovechado	65.- %

La cantidad de ácido libre de la solución es, pues, grande y la aprovechada, no muy satisfactoria.

Si el ataque ha sido hecho con bisulfato, la acidez de la solución es mínima, sin embargo hemos visto que es necesario facilitar la disolución por agregado de ácido.

La disolución abundante es otra de las condiciones a llenar, produciéndose así comodamente la moderación de la acidez; pero observando la concentración mínima a que en análisis se lleva las substancias disueltas (1:500) se comprende la imposibilidad de ajustar de la misma manera la reacción en la industria. No es difícil obtener diluciones mayores de 1:20 fraccionando los líquidos a fin de evitar una sola operación de grandes proporciones, además, una neutralización parcial en la forma que hemos descripto no puede ser tan costosa. El líquido debe ser sometido a ebullición franca manteniendo el volumen constante y evitando la acción del aire y si se ha tenido el cuidado de llevar la reducción hasta obtener un mínimo color violado debido al sulfato titanoso el hierro se mantiene bien como ferroso. En cuanto al tiempo que debe durar el calentamiento damos a continuación los resultados de un ensayo ilustrativo:

Solución de sulfato de titanio con 3 % de ácido libre.

Tiempo de ebullición	TiO ₂ precipitado.
20'	70 %
50'	75 "
90'	76 "

La descomposición no ha sido total por exceso de acidez libre, podemos así, concluir que una hora es suficiente para llegar a un rendimiento satisfactorio.

Producida la precipitación de la mezcla de pigmentos, debe ser separada después de su sedimentación y lavada abundantemente con agua caliente libre de aire. El lavado tiene una importancia capital por la gran afinidad del titánio por el hierro y las marcadas propiedades absorbentes del sulfato de bario.

Si las sales ferrosas permanecen inalteradas es más fácil su arrastre en solución que cuando se oxidan, en este caso son retenidas fuertemente. Haremos notar que el color del precipitado húmedo está muy lejos de indicar con seguridad el grado de pureza, salvo cuando está muy impregnado, sucediendo con mucha frecuencia que un polvo secado al aire presenta un color blanco satisfactorio y al calcinarlo toma el desagradable amarillento de un producto inútil. El agua puede sustituirse en los primeros lavados por soluciones débiles de reductores como el ácido sulfuroso; no lo aconsejamos, sin embargo, por habernos dado resultados inciertos pareciéndonos que lo mejor es el uso de soluciones diluidas de sulfato titanoso fuertemente reductor.

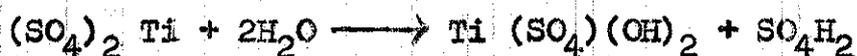
Purificación

Cuando un pigmento calcinado o simplemente seco presenta color amarillento, solo queda volverlo a atacar como si fuera el mineral, pero para los productos húmedos en estas condiciones se puede recurrir a tratamientos químicos. El bisulfato de sodio actuando largo tiempo seguido de ácido sulfúrico diluido y lavado acuoso es utilizable.

Además de éste hemos ensayado el procedimiento aplicado a la eliminación del hierro de las arcillas consistente en el aprovechamiento del hidrosulfito de sodio, potente y conocido reductor. Con proporciones de 0,2 % de sal y de ácido sulfúrico en volumen grande de agua (1000 partes), los resultados han sido a veces satisfactorios, mientras que en otros casos, el hierro quedó retenido.

Un método indicado en los primeros tiempos de la extracción del pigmento es el de la acción sucesiva de los sulfuros alcalinos y del ácido sulfuroso. Si se pone en digestión varios días el pigmento impuro con sulfuros alcalinos (amonio, sodio) el hierro pasa a sulfuro tomando la masa un color negro verdoso; lavando entonces con agua para extraer el exceso de sulfuro alcalino y añadiendo ácido sulfuroso se observa la decoloración lenta al transformarse el sulfuro de hierro oscuro e insoluble en ditionato incoloro y soluble. Otro tanto ocurre si están presentes compuestos de manganeso, mientras que el titanio queda en todo momento inalterado. Estos métodos de purificación son secundarios y utilizables cuando accidentalmente se hubiera llegado a un producto impuro, pues es conveniente como regla, proceder con todos los cuidados que conduzcan desde un principio a la obtención de un material limpio de hierro.

La hidrólisis de las sales, en general, produce no solo el desdoblamiento total sino que da lugar a reacciones parciales como la formación de sales básicas.



Estos sulfatos básicos son también insolubles por lo que el ácido titánico contiene una cierta cantidad de ácido sulfúrico imposible de eliminar por lavaje. Esto representa una impureza nociva que no puede permitirse; cierto que la calcinación puede impulsar el ácido, pero se requiere elevada temperatura por lo que resulta mucho más cómodo transformarlo en sulfato de bario mediante digestión en caliente con la cantidad necesario de carbonato de bario que se calcula determinando el ácido sulfúrico que contiene el producto. Para cada unidad de ácido se necesitan dos de carbonato de 100 %. El agregado de este neutralizante debe ser hecho sobre el precipitado bien fresco ya que tratándose de reacción entre sustancias insolubles hay que facilitar el contacto entre las mismas.

Por calcinación, el ácido titánico pierde toda su agua dando el anhídrido que es el que se debe emplear como pigmento. La obtención del ácido titánico puro ofrece como único inconveniente la forma coloidal tanto más acentuada cuanto menor ácido es el líquido, así que para colocarnos en las condiciones más desfavorables y por que la industria utiliza también el producto puro hemos creído acertado prescindir en nuestro trabajo de la mezcla de sulfato de bario.

Conclusiones

Como ocurre en otras industrias, las operaciones que acabamos de describir se basan en las mismas reacciones utilizadas en el análisis químico de las materias primas, ajustándose también al mismo orden de desarrollo. Pero la enorme desproporción entre las cantidades de sustancia tratada y de reactivos utilizados y sobre todo la influencia del factor económico dan origen a un nuevo problema muy distinto del que representa un análisis. Asimismo, un procedimiento industrial planeado para materias primas de una composición determinada debe ser modificado a veces profundamente cuando aquellas cambian. Tales son las razones que nos llevaron a examinar el caso particular de estos minerales.

La utilización de las ilmenitas ricas es llevada a cabo en forma productiva y sin dificultades por algunos establecimientos extranjeros y si los minerales existentes en el país reunieran características de alta ley, ya sería probablemente un hecho la extracción del pigmento o por lo menos podría intentarse con seguridad de éxito con solo seguir los métodos mencionados.

Las páginas anteriores demuestran como a causa de las anomalías de composición, estas arenas titaníferas exigen modificar en parte la técnica corriente y una vez salvadas las dificultades técnicas queda todavía la discusión del punto más delicado o sea el económico.

Haciendo el balance de los rendimientos de los dos tipos de minerales con el tratamiento sulfúrico, tenemos:

	<u>Ilmenitas puras</u>	<u>Arenas</u>
100 p de ácido sulfúrico de 60°Bé producen de ácido titánico	20	10

El gasto de ácido es, pues, doble, considerando las cifras teóricas y si se piensa en el comportamiento dificultoso de las arenas bajo el ataque, como lo hemos detallado al describir nuestras experiencias, debe suponerse que este exceso de ácido es aún mayor. La recuperación del sulfato de hierro necesita consumo de calor, además esta sal no tiene la importancia de otras como para esperar de ella compensación suficiente del gasto de ácido.

Cuando la industria se halla ante minerales que no poseen una riqueza de más de 40 % de titánio, no se acostumbra tratarlos pero si sucediera lo contrario reconocese como primer problema a resolver, el de la concentración que elimine el máximo posible de hierro. La relación hierro titánio de las ilmenitas buenas es de 1, mientras que para nuestro concentrado mejor es de 3, aproximadamente.

Es indiscutible que antes de proceder a la industrialización de las arenas titaníferas se impone una concentración que reduzca la relación de los componentes, por lo menos a 1,5 o 2 ya que alcanzar la cifra teórica es imposible. Las muestras que hemos examinado son el resultado de operaciones deficientes y como la técnica de concentración de minerales ha avanzado tanto y dispone cada vez más de nuevos recursos de base altamente científica, consideramos que merece el caso éste, una tentativa por parte de los dedicados a esta rama, por que el titánio es un elemento verdaderamente noble por sus múltiples aplicaciones.

El trabajo realizado nos ha permitido obtener de estas arenas pobres, muestras de anhídrido titánico de color y purezas satisfactorias y si en el ataque hemos luchado con dificultades, éstas se presentaron en mucho menor grado que en el resto de la marcha.

Queda como obstáculo de importancia el mayor consumo de productos químicos, pero si pensamos en el bajo precio del ácido sulfúrico vemos que el inconveniente económico no es tan grave como para anular definitivamente toda posibilidad de utilización de estos minerales si las pruebas de mejor concentración fracasaran.

Si el ácido titánico tuviera como única aplicación la de servir como pigmento no vacilaríamos en formular conclusiones negativas, pero sucede que las interesantes y conocidas propiedades del titánio convierten a sus principal compuesto en materia prima de derivados

cuya necesidad puede presentarse en casos de emergencia.

En cuanto a las aplicaciones del titánio otras que como pigmento para pintura, no creemos del caso tratarlas pues deberíamos limitarnos a una mera transcripción de las obras generales i monográficas entre las que debemos mencionar la excelente de William M. Thornton. De ésta hemos tomado los bosquejos sobre los métodos de extracción y con respecto a obras de carácter verdaderamente industrial de ninguna nos ha sido posible disponer y menos de un folleto en alemán cuya existencia conocemos y que nos hubiera resultado de gran valor por comprender la descripción de todas las patentes acordadas para esta industria.

Creemos conveniente mencionar los ensayos que efectuamos sobre la preparación del tetracloruro de tanta importancia hoy día.

El método empleado fué el clásico de hacer pasar una corriente de cloro en caliente sobre una mezcla de anhídrido y carbón preparado en ciertas condiciones; el resultado fué bien satisfactorio, pero es necesario hacer notar que las exigencias de proceder con un material completamente seco son ineludibles pues la acción de una humedad que parecería despreciable basta para hacer fracasar la operación.

...---000000---...