

Tesis de Posgrado

Estudio sobre el aislamiento del bióxido de titanio contenido en arenas titaníferas

Mochulsky, Marcos

1944

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química
de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Mochulsky, Marcos. (1944). Estudio sobre el aislamiento del bióxido de titanio contenido en arenas titaníferas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0384_Mochulsky.pdf

Cita tipo Chicago:

Mochulsky, Marcos. "Estudio sobre el aislamiento del bióxido de titanio contenido en arenas titaníferas". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1944. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0384_Mochulsky.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

Escuela del Doctorado en Química

ESTUDIO SOBRE EL AISLAMIENTO DEL BÍOXIDO DE
TITANIO CONTENIDO EN ARENAS TITANÍFERAS.

Tesis: 384

Marcos Mochulsky.

Tesis para optar al título de Doctor en Química

Buenos Aires.

- 1944 -

CONDA

Al Profesor Dr. Alfredo S. Chiodin agradezco vivamente el patrocinio y la dirección de este trabajo a la vez que su atenta preocupación para que el mismo se realizara con todos los elementos necesarios.

Debo expresar mi reconocimiento al Profesor Dr. Atilio S. Bado por el uso del Laboratorio de Química Tecnológica y Analítica para la realización de las experiencias de reducción y al Prof. Ing. Ernesto E. Galloni por su guía durante las determinaciones roentgenográficas efectuadas en el Instituto de Física.

Descripción de los minerales titaníferos más importantes.....	1
Yacimientos de los minerales titaníferos.....	3
Yacimientos de arenas ferruginoso-titaníferas de la Pcia.de Bs.Aires..	6
Clasificación granulométrica de las arenas.....	11
Análisis químico de los minerales.....	13
Ensayos de reducción del concentrado magnético.....	18
Disgregación del concentrado magnético para la obtención de solucio- nes de sulfato de titanio.....	27
Hidrólisis de la solución de sulfato de titanio para la obtención del ácido metatitánico.....	34
Calcinación del bióxido de titanio y reconocimiento de su estructura cristalina.....	39
Conclusiones.....	44
Referencias bibliográficas.....	46

Descripción de los minerales titaníferos más importantes.

Ilmenita.- Le corresponde normalmente la fórmula TiO_3Fe y contiene aproximadamente un 52% de TiO_2 . Isomorfa del óxido férrico (hematita), con el cual puede encontrarse asociada en cualquier proporción, dando complejos de fórmula general ($m TiO_3Fe. n Fe_2O_3$); es más común hallarla asociada a la magnetita.

Se presenta bajo la forma de masas cristalinas pardas o negras del sistema hexagonal romboédrico, de fractura concoidal; también se la encuentra como gránulos cementados en rocas ó sueltos, en arenas; a veces, en láminas delgadas. $a_0 = 5.40 \text{ \AA}$.

Densidad variable de 4.35 a 5.3; aumenta con el contenido de Fe_2O_3 . Dureza; 5-6. Brillo metálico a submetálico.

Infusible al soplete; en estado natural es débilmente magnética, pero se convierte en fuertemente magnética cuando se funde el polvo con CO_3Na_2 en llama reductora. Soluble en ClH con gran dificultad, pero completamente soluble en mezcla de FH y SO_4H_2 , así como en la de FH y ClH . (15,17).

Rutilo.- Fórmula: TiO_2 . Cristales del sistema tetragonal, que se presentan como prismas rectos. $a_0 = 4.58 \text{ \AA}$; $c_0 = 2.98 \text{ \AA}$. Densidad: 4.24-4.32. Punto de fusión: $1610^\circ C$. Color: rojo parduzco, ó azul, violeta y hasta amarillento. Puede contener del 1.4 al 4.3% de Fe_2O_3 . Brillo metálico adamantino.

Insoluble en ácidos, pero fácilmente atacable por sales alcalinas fundidas.

Anatasa.- Fórm.: TiO_2 . Cristales tetragonales en forma de octaedros alargados o de pirámides. $a_0 = 3.78 \text{ \AA}$; $c_0 = 9.50 \text{ \AA}$. Densidad: 3.84-3.97. P.F.: alrededor de $1560^\circ C$. Color: verde, azul o pardo; brillo adamantino.

Hacia $920^\circ C$ la anatasa se transforma en rutilo.

Brookita.- Fórm.: TiO_2 . Cristales del sistema ortorrómbico, en forma de tablas delgadas; $a_0 = 9.16 \text{ \AA}$, $b_0 = 5.44 \text{ \AA}$, $c_0 = 5.15 \text{ \AA}$. Densidad: 4.1. P.F. $1610^\circ C$.

Como los tres minerales anteriores, se disgrega bien con SO_4H_2 . (4,17,53,54)

Titanita (ó osfero).- Fórm.: ($SiO_2.TiO_2.CaO$). Contiene aproximadamente 40.8% de TiO_2 . Cristales del sistema monoclinico, en forma de cuña. $a_0 = 6.55 \text{ \AA}$,

$b_c = 8.70 \text{ \AA}$, $c_c = 7.43 \text{ \AA}$. Densidad: 3.5.- Color blanco ó coloreado. Se descompone completamente por la mezcla de SO_2H_2 y PH . Se puede disgregar con CO_3Na_2 . (4, 54).-

Arizonita.- Fórm.: $(\text{Fe}_{203.3} \text{T}_{102})$. Contiene 60% T_{102} y 40% Fe_{203} . Forma cristalina probablemente monoclinica. Color gris acero oscuro con brillo submetálico. El Fe_{203} puede estar reemplazado por el Cr_{203} . Parece ser el principal constituyente de algunas arenas consideradas como ilmeníticas, especialmente las de Quilon (India) y Cabo Dakar (Senegal). (18).-

Magnetita.- Fórm.: $(\text{FeO}.\text{Fe}_{203})$. Cristales del sistema cúbico, presentándose como octaedros y también en dodecaedros. $a_c = 8.42 \text{ \AA}$. Dens. = 5.16-5.18. Color negro; brillo metálico a submetálico. Fuertemente magnética; calentada a 220°C en presencia de oxígeno se transforma en Fe_{203} rojo, sin cambio apreciable de magnetismo ni en el espectro de rayos X; pero si posteriormente se calienta a 550°C , la estructura cambia a la de la hematita y desaparece el magnetismo.

Puede presentarse en cristales, en masas, con estructura granular (gruesa o fina) ó como arena suelta, etc. Soluble en ClH , dando las reacciones del Fe^{II} y del Fe^{III} . Suele hallarse frecuentemente impurificada por ilmenita, que cuando excede de cierto límite, es causa de que éste mineral no se puede utilizar como materia prima para la obtención del Fe , debido a que el T_{102} contenido dá, con los fundentes comunes, escorias viscosas difíciles de separar y que a menudo quedan incluidas en el seno de la fundición obtenida (4, 3, 54).

Magnetita titanífera.- Su composición química es, cualitativamente, muy semejante a la de la ilmenita. Se presenta en masas de estructura granular, ora gruesa ó fina, cuyo contenido en T_{102} puede ser del 16.70% y 52.64% de Fe (yacimientos de la mina Romay, Santiago del Estero); también bajo la forma de granos finos, sueltos, formando parte de las arenas ferruginosas de las playas marítimas y de algunas fluviales (costa atlántica de la Provincia de Buenos Aires, id. de la Patagonia, playas de Chile y del Perú, de Nueva Zelanda, desembocadura del Río Negro (Territorio Nacional de R. Negro), costa del Arroyo Claromecó (Prov. de Buenos Aires), etc. (5, 9, 10).

Yacimientos de los minerales titaníferos.

Yacimientos de ilmenita.- Por haber constituido hasta hace poco tiempo la fuente principal de materia prima para la fabricación del TiO₂, comenzaremos por referirnos a los yacimientos de la India, cuyos depósitos mas importantes se hallan en la costa de Travancore, donde la Travancore Minerals Co. efectúa el beneficio en una usina situada en Monavala Furichi; las arenas en explotación llegan a contener hasta 70% de ilmenita. La capa explotada llega hasta 2.40 metros de profundidad; la arena se seca al sol, se pasa por tamices, mesas de concentración y separadores magnéticos, aislándose así del granate, rutilo, zirconita y monacita. El producto se transporta hasta Kola-chel, a 5 millas de distancia, de donde se embarca para América del Norte y Europa.

En el litoral de los Estados Unidos de Norteamérica la ilmenita existe en forma de arena en Pablo Beach (Florida) y en Los Angeles y Santa Cruz (California).

En las costas de Senegal y Ceilón se conocen yacimientos de valor.

En la costa de Noruega, entre Ekersund y Sogndal, las arenas son ricas en ilmenita, que procede de los yacimientos de hierro titaníferos del interior (7).

En Ivry (Québec, Canadá) y en Portugal existen depósitos importantes. En Naracoopa (King Island, Australia), existe un yacimiento de arena que contiene ilmenita, casiterita, monacita y oro; es de color negro; el concentrado magnético contiene aproximadamente un 45% de TiO₂ (8).

En la costa italiana del Adriático, en Nigeria (Africa) y en el Japón también existen arenas ilmeníticas, de menor valor que las anteriores.

En Brasil, los yacimientos mas ricos están localizados en la costa de Espírito Santo; son arenas monacíticas, resultantes de la descomposición de rocas que contienen monacita, ilmenita, granate y zirconita. Tienen un contenido de 55-58% de TiO₂ (las de Travancore: 52-54%), lo cual se explica por la presencia de rutilo en algunas muestras. Fueron explotados los yacimientos situados a pocos kilómetros al norte de la ciudad de Guarani, por la Compagnie Minière Franco-Brésilienne; aquellos se presentan como capas de

arena altamente concentrada en minerales de valor. La separación previa en mesas oscilantes eliminaba la mayor parte del cuarzo, y por extracción magnética se separaba la ilmenita de la monacita y del zircón. La usina estaba situada cerca de la costa y dotada de cinco separadores magnéticos alimentados por la corriente procedente de un generador accionado por una caldera de 22 HP. El transporte de la arena se efectuaba mediante una línea de decauville (desde unos 2 kms. de distancia). La usina tenía capacidad para producir unas 300 bolsas diarias o sea unas 18 toneladas diarias (7).

Yacimientos de mineral de hierro titanífero. - Los minerales de hierro titaníferos son casi siempre magnetitas procedentes de segregaciones magnéticas. En los E.R.U.U. los yacimientos más importantes de hierro titaníferos son los de Sanford Hills en los Montes Adirondacks (Nueva York) y los de Iron Mountain (Wyoming). El mineral en bruto procedente del primero de los nombrados contiene un 16% de TiO_2 , y su explotación ya ha sido iniciada en gran escala con una producción aproximada de 5500 toneladas diarias de mineral, de las que se obtiene por molienda y separación magnética 800 toneladas de ilmenita con un 48% de TiO_2 y unas 1800 toneladas diarias de concentrado de magnetita de composición: 89% Fe_3O_4 , 10% TiO_2 y 1% SiO_2 (50). El de Iron Mountain contiene 49.8% de magnetita y 40.1% de ilmenita. De menor importancia son los yacimientos de Grape Creek (Colorado), con 14% TiO_2 ; el de Mayhew Range (Minnesota) con 12% TiO_2 , el de Split Rock (Nueva York) con 16%, etc.

En el Canadá existe magnetita titanífera en varios puntos de los distritos de Ontario y Québec; los yacimientos de Matthews y Chaffey en el primero y el de Saint Urbain en el segundo son los más conocidos. En Saguenay County (Québec), a lo largo del Río San Lorenzo, se encuentra en abundancia una arena ferruginosa magnética con aproximadamente 4.4% de TiO_2 .

Los yacimientos más importantes de Noruega están situados cerca de Egersund; son los de Laxedals y Bloafjeldet, que son (ó eran) explotados por la Titan Company S.A. (de Frederickstadt). Son sumamente ricos; el de Laxedals contiene aproximadamente 35% de TiO_2 , el de Bloafjeldet, de 40 a 45% existiendo una reserva de unos 30 millones de toneladas hasta 100 metros de profundidad.

En Madagascar hay dos tipos de mineral; uno constituido por una mezcla íntima de hematita e ilmenita encajada en el gneiss, y otro de ilmenita y magnetita derivadas del gabbro; el primero contiene un 27% de TiO₂ (7).

En la República Oriental del Uruguay existe por lo menos un yacimiento de mineral de hierro titanífero de cierta importancia; una muestra del mismo (*) analizada por nosotros, contenía 20.70% TiO₂ y 78.74% Fe₂O₃ (55.07% Fe); su color era pardorrojizo, densidad: 4.7 y muy levemente magnética, creemos que es una hemato-ilmenita ó hematita titanífera.

En el cuadro I se puede comparar la composición de minerales de titanio de diversas procedencias (18). En el cuadro II se exponen las cifras de la producción mundial de minerales de titanio, en toneladas métricas (18,19):

Cuadro I

Constituyente	Piney River		American Rutile Co.	Travancore			Senegal	Noruega			Estados Malayos.	
				Quilon	Manavala	Kurichi						
TiO ₂	44.28	42.64	51.41	60.3	54.3	53.56	54.71	36.98	43.88	51.70	54.00	
FeO	35.86	35.08	37.86	9.7	26.0	26.71	7.09	32.62	36.02	38.52	35.35	
Fe ₂ O ₃	13.80	15.94	1.54	24.8	15.5	14.17	30.16	22.99	11.04	3.87	5.76	
SiO ₂	2.00	3.87	4.58	1.4	1.4	1.53	1.31	0.62	3.28	1.00	----	
Al ₂ O ₃	1.21	-----	0.55	n.det.	n.det.	1.11	0.50	0.59	0.85	-----	----	
P ₂ O ₅	1.01	0.67	0.17	0.17	0.26	0.20	0.14	0.06	0.02	0.09	----	
ZrO ₂	-----	-----	-----	-----	-----	-----	2.37	-----	-----	-----	----	
MgO	0.07	-----	2.35	-----	-----	1.01	0.89	3.04	3.67	0.21	----	
MnO	0.52	-----	0.70	-----	-----	0.38	1.32	0.25	0.33	3.15	3.95	
CaO	1.15	-----	0.59	-----	-----	-----	0.10	0.10	0.10	0.18	----	
SO ₃	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0.40	-----	0.05	----	
V ₂ O ₅	0.16	-----	0.07	0.26	0.20	0.02	0.27	0.47	0.20	0.04	----	
Cr ₂ O ₃	0.07	-----	-----	-----	0.07	0.08	0.23	0.06	0.05	0.02	vest.	
Na ₂ O	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	2.10	----	
pérd. por calcin.	0.08	-----	-----	-----	-----	-----	0.92	-----	-----	-----	----	

(*) Proporciónada por el Quím. Sr. A. García Capurro (Montevideo).-

Cuadro II

Mineral y origen	1934	1935	1936	1937	1938	1939	1940	1941
<u>Ilmenita</u>								
Canadá (Québec)	1.835	2.076	-----	----	-----	-----	-----	-----
Egipto	164	183	-----	----	-----	-----	-----	-----
Afr. Occ. Fr. (Sensgal)	540	1.250	-----	----	-----	-----	-----	-----
India Brit. (Travancore)	76.858	129.000	-----	----	200.000	-----	-----	-----
Ests. Malays. Confeders.	51	2.540	-----	----	-----	-----	-----	-----
Noruega	26.300	38.000	67.800	----	-----	-----	-----	-----
Portugal	434	264	-----	----	-----	-----	-----	-----
E.E.U.U.	no disp.	fa.	fa.	fa.	fa.	fa.	fa.	fa.
producción mundial (aproxim).	-----	-----	-----	-----	-----	-----	400.000	-----
<u>rutilo</u>								
Brasil	116	287	-----	768	377	483	499	2.369
Camerún		45	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Noruega	247	124	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Yacimientos de arenas ferruginoso-titaníferas de la Provincia de Buenos Aires.-

De los trabajos de N.A. Lannefors (1,2) transcribimos lo siguiente:

"La arena depositada por la acción del mar y formando playas a lo largo de la costa, ha sido expuesta a la acción de las olas del mar o ya a la del viento, en los tiempos pasados lo mismo que en la actualidad; y en esta acción ha influido tanto el peso específico como el tamaño de los granos, con el resultado de que la arena se encuentra en mayor o menor grado dividida en capas horizontales. En ciertas partes de la costa, merced a las características topográficas, el viento levanta la arena de las playas y la transporta a sitios arriba de la barranca, donde se la encuentra como acumulaciones grandes, llamadas "médanos". En todos los puntos de las playas visitadas

encontramos magnetita en la arena, en forma pulverulenta y en capas horizontales por lo general numerosas y muy delgadas, más o menos uniformemente distribuidas en la arena. A veces, se ven capas de 3 ó 4 centímetros de espesor y muy raras veces de 1 decímetro ó más".

Basándose en los análisis practicados con motivo del trabajo mencionado, el autor dedujo de que la mayor concentración en Fe y TiO₂ se encuentra en las proximidades de las barrancas, decreciendo al aproximarse al mar. En los médanos, la magnetita se presenta en capas muy finas, numerosas, pero también se la encuentra diseminada en toda la masa.

A continuación se exponen algunos resultados de análisis incluidos en la obra de Lennfors, correspondientes a muestras tomadas en Mar del Plata, Miramar, Mar del Sur y Necochea, designando (Mb) a las extraídas en las proximidades de la barranca, de pozos cuya profundidad se indica:

Cuadro III

Procedencia	Prof. pozo cms.	Muestras comunes (Mb)		Muestras especiales	
		Fe%	TiO ₂ %	Fe%	TiO ₂ %
<u>Mar del Plata</u> Playa Grande	6	4.57	1.24		
<u>Miramar</u> Pl. Grande	11	9.35	4.00		
				30.62 41.68	10.47 11.75
<u>Mar del Sur</u> Pl. Grande	4	5.70	1.41		
<u>Necochea</u> Pl. Grande	4	23.66	7.44		

En el cuadro IV, del mismo trabajo, se presentan análisis de los médanos vivos:

Cundro IV

Muestra común	Profund. del pozo. mts.	Fe %	TiO ₂ %
<u>Bahía Blanca-Necochea</u>			
Faro Recalada	5	2.48	0.39
Río Quequén Salado	2	3.62	0.62
Claromecó	1	3.70	0.57
" "	5	5.32	1.00
" "	1.5	9.82	2.12
Médano Blanco	5.5	3.34	0.46
" "	3.5	2.49	0.29
" "	5	2.89	0.45
<u>Necochea-Miramar</u>			
Arroyo El Pescado	1	5.17	1.25
" Cortaderas	4.5	5.63	1.31
Miramar	5.5	4.30	1.09
<u>Mar Chiquita-P. Médanos</u>			
Faro Querandí	5.	2.87	0.72
Osterde	5	2.48	0.32
Faro Médanos	5	1.98	0.19

El autor calculó la existencia de arena total en 550 millones de toneladas, repartidas así: 80 millones depositadas entre Miramar, Necochea y márgenes del arroyo Claromecó, con 5% de Fe y 1% de TiO₂; las 470 millones de toneladas restantes corresponden a una arena con 2.5% de Fe y 0.3 % de TiO₂.

Parte experimental:- Al comienzo de éste trabajo, nos fué proporcionada una muestra de concentrado de magnetita titanífera procedente de la arena de la playa de Claromecó y obtenida por extracción magnética en la planta de concentración allí existente. Certe tiempo después nos fué posible recoger -

muestras de arenas de dicho lugar así como de Necocha y Miramar (*), las que se enumeran en lo que sigue :

Nº 1

Claromecó (Playa).- Muestra común de pozo de 40 cms. de profundidad, de un depósito de magnetita concentrada por sedimentación a partir de su suspensión en el agua de mar; ésta última suele cubrir extensiones considerables de playa durante las crecientes, las que aportan cantidades regulares de mineral, el cual se dispone en capas de hasta 10 cms. de espesor, y generalmente en acumulaciones aisladas entre sí.

La explotación se efectúa con palas manuales, disponiéndose el material en montículos que luego se cargan en camiones volcadores que lo transportan efectuando el trayecto sobre la playa, hasta la planta de concentración. La arena bruta se descarga en un pozo inmediato al local, de donde una noria de cangilones la extrae y la deja caer, a través de una tolva, en el interior de un horno rotativo calentado por combustión de fuel-oil, saliendo completamente seca al final de su recorrido. Otra noria la recoge y la descarga sobre la cinta móvil del separador magnético, el cual, a la vez que extrae la mayor parte de la magnetita titanífera, la deja caer por tolvas a las bolsas. El residuo no magnético es transportado por una tercera noria a un médano. La instalación puede producir unas 12 toneladas de concentrado diarias.

La muestra de arena bruta desecada y convenientemente homogeneizada, se sometió a la separación magnética mediante un imán manual (en forma de herradura), e interponiendo una hoja de papel apergaminado. Resultado:

fracción magnética: 37.84 %
id. no magnét.: 62.16 %

Nº 2

Id. Id.- Concentrado magnético de la Nº 1 (obtenido en la planta para fines comerciales). Densidad aparente: 2.9. A su vez la separación magnética con imán manual dió:

fracción magnética: 96.71%
id. no magnét.: 3.29%

(*) Colaboraron los señores R. Mollier é I. Grinberg.

El concentrado magnético obtenido industrialmente se vendía a las fábricas de cemento, que lo mezclaban en pequeña proporción con el clinker (0.5-2%), para rebajar el punto de fusión del mismo con la consiguiente economía de combustible.

La producción de magnetita titanífera a partir de arenas de playa y médano de la Provincia de Buenos Aires fué de 847 toneladas durante el año de 1942, y correspondieron al total extraído en Claromecó (partido de Tres Arroyos) y en Punta Rubia (Partido de Patagones). La producción durante dicho año fué disminuyendo debido al encarecimiento del costo del transporte del mineral hasta las plantas, y a la disminución del interés de las fábricas de cemento por este mineral; en la actualidad la explotación se encuentra paralizada. La producción durante 1941 fué de 3740 toneladas; en 1940, 2500; y en 1939, 3588 toneladas (8).

Nº 3

Id. Id.- Residuo de concentración magnética industrial de la Nº 1. (muestra procedente del médano formado por los residuos de extracción de la magnetita y adyacente a la planta). Presentaba el aspecto de una arena negra, acompañada de una proporción apreciable de granos regularmente magnéticos. Por separación magnética con imán manual:

fracción magnética: 14.7%
Id. no magnét. : 85.3%

Nº 4

Arroyo Claromecó.- Muestra procedente de pozo de 40 cms. de prof. practicado en la playa (a unos 600 mts. de la desembocadura):

fracción magnética: 1.13 %
Id. no magnética: 98.87 "

Nº 5

Id.- Muestra extraída de pozo de 50 cms. practicado en la base de un médano ubicado a unos 200 mts. de la desembocadura.

fracción magnética: 4.43 %
Id. no magnét. : 95.57 "

Nº 6

Id.- Muestra procedente de pozo de 40 cms. de prof. practicado en la cresta del médano.

fracción magnética: 3.61%
id. no magnét. : 96.39"

Nº 7

Necochea (Playa).- Proced. de pozo de 40 cms. prof. practicado en un lugar en el que se había producido una acumulación de magnetita a consecuencia de una creciente. La arena desecada dió:

fracción magnética: 28.50%
id. no magnét. : 71.50"

Nº 8

id. id.- Del mismo depósito, pero extraída de la capa superficial (prof. máxima 6 cms.):

fracción magnética: 28.50%
id. no magnét. : 71.50"

Nº 9

Necochea.- (Médano situado aproximadamente a 1 km. al O. de las Grutas de Necochea).- De pozo practicado en la cúspide (30 cms. de prof.):

fracción magnética: 6.58%
id. no magnét.: 93.42"

Nº 10

id.- (Playa próxima a las Grutas). Pozo de 40 cms.:

fracción magnética: 7.68 %
id. no magnét. : 92.32 "

Nº 11

Miramar.- (Médano situado aproximadamente a 1 km. al O. del balneario; pozo de unos 50 cms.):

fracción magnética: 5.37%
id. no magnét.: 94.63"

Nº 12

Miramar.- (Playa a 1 km. al E. del balneario; depósito reciente local, próximo a la barranca):

fracción magnética: 4.70%
id. no magnét.: 95.30"

Clasificación granulométricas de las arenas.- La realizamos en el Laboratorio de Ensayos de Materiales de Obras Sanitarias de la Nación, por medio de una zaranda vibratoria Tyler Ro-Tap accionada a motor, provista de una serie de tamices standard superpuestos. En el primer tamiz de la serie intro-

Muestra N°	retenido por tamiz N° 42			fd. N° 45			fd N° 60	
	malla 0,351 mm.			0.295 mm.			0.246 mm	
	grs.	fracc. ma nete	res. no mg.	grs.	fracc. magn.	res. no mg	grs.	fracc magn.
1				1.00	0.80	0.20	2.85	1.77
2								
3							0.85	
4	0.4			4.25			20.85	
5							6.13	0.05
6							4.0	
7				0.20			1.56	0.06
8				1.45			14.25	
9				20.71	0.02	20.69	32.52	0.09
10				0.72	0.02	0.70	12.11	0.05
11				53.11	0.02	53.09	15.11	0.05
12				8.25			25.30	

			11.06	1.71	9.35	18.94	3.29	15.65
						2.78	2.47	0.31
2.90	0.08	2.82	7.07	0.23	6.84	15.34	0.50	14.84
22.9			24.75			13.04	0.09	12.95
15.75	0.08	15.67	28.89	0.32	28.57	20.83	0.47	20.36
			42.1			29.62	0.38	29.24
			9.91	0.33	9.58	17.73	1.67	16.06
			22.25			16.42	3.91	12.51
			20.16	0.14	20.02	6.45	0.31	6.10

	íd N° 150			íd N° 170			íd N° 200			atraviesa N°	
	0.104 mm			0.088 mm.			0.074 mm.				
res n. mg	grs.	fracc. mgn.	res n.mg	grs.	fracc. mgn.	res. n.mg,	grs.	fracc mgn	res. n.mg.	grs.	fracc mgn.
	54.84	22.80	32.04				9.83	6.91	2.92		
0.80	53.37	51.95	1.42	14.92	14.39	0.53	11.25	11.07	0.18	0.34	
26.78	33.89	7.99	25.9	6.34	2.26	4.08	3.24	1.27	1.97		
7.74	2.64	0.44	2.20	0.48	0.21	0.27	0.23	0.13	0.10		
14.18	8.67	1.03	7.64	1.92	1.04	0.88	0.79	0.53	0.26		
	21.60	2.13	19.47				2.1	1.08	1.02		
	49.17	18.82	30.35				19.18	12.73	6.45	1.10	0.80
	36.12	17.90	18.22				8.25	6.44	1.81	0.35	
	10.53	2.59	7.94				7.65	3.00	4.65	1.78	0.42
	23.00	3.60	19.40				5.94	3.25	2.69		

dujimos 100 gra. de la muestra desecada y homogeneizada, y el aparato se sometió luego al movimiento de vibración durante 10 minutos, pesando luego las fracciones retenidas por cada tamiz. Sobre cada una de éstas, y con el objeto de determinar la distribución del material magnético en relación con su fracción granulométrica, practicamos la extracción magnética; los resultados parciales se dan en el cuadro V.

De la observación de dicho cuadro se puede comprobar que la mayor proporción del material magnético contenido en cada una de las doce muestras está constituido por granos que atraviesan; al tamiz N° 80 (0.175 mm), del 87.3 al 100%; al tamiz N° 100 (0.147 mm), del 78.5 al 97.4%. A continuación se exponen los datos respectivos:

Atraviesa la malla	M U E S T R A											
	N°1	N°2	N°3	N°4	N°5	N°6	N°7	N°8	N°9	N°10	N°11	N°12
N°80 (0.175mm)	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
	87.3	100.0	97.8	100.	87.8	100.	98.6	100.	96.2	96.4	96.8	100.
N°100 (0.147mm)	78.5	97.4	94.4	92.	79.2	89.4	92.7	86.2	91.4	90.6	93.8	88.

Análisis químico de los minerales.- (11,12,13).- Controlamos el material volumétrico, efectuando las correcciones de pipetas y buretas, que tomamos en cuenta en todas las lecturas. Las drogas utilizadas fueron de las calidades "purísimas" y "pro análisis" de las mejores marcas disponibles en plaza. Cuando debimos emplear algunas de origen dudoso, las ensayamos de acuerdo a los métodos de "Analyst Standards" (1936)

Disgregación de la muestra.- Se efectuó de acuerdo a la técnica corriente para este tipo de minerales, es decir, con SO_4H_2 en crisol de Pt, siendo necesario el empleo del agente de disgregación en la proporción de 30-40 veces el peso del mineral. El empleo del SO_4H_2 previamente fundido y triturado nos resultó mucho más conveniente que el del cristalizado, porque evitó pérdidas debidas a la descrepitación.

La masa resultante, una vez enfriada, se trató con solución de SO_4H_2 al 10% a unos 60°C para disolver los sulfatos de Ti, Fe, Al, Mg, Mn y Ca (I). El residuo (II), consistente de SiO_2 y pequeña cantidad de TiO_2 que pueda haberse insolubilizado, se separa por filtración, se traslada a un crisol de Pt

tarado, se deseca y luego carboniza el papel de filtro, se calcina, se pesa y luego se somete a la disgregación con FH y gotas de SO_4H_2 , se repite con cantidades menores de ácidos, se calcina y se pesa. El residuo se adiciona de SO_4HK , se disgrega y el líquido filtrado resultante se reúne al (I), que se lleva a volumen (250 cc.) con SO_4H_2 al 10% en matraz aforado.

Determinación de TiO_2 .- 1ª) Gravimétrica.- El filtrado (I) se vierte en vaso de precipitado, se neutraliza casi completamente con amoníaco, se adicionan 50-60 cc. de solución saturada de SO_3H_2 (que reduce al Fe y Mn evitando su precipitación hidrolítica), se hierve durante 2 horas (reemplazando el agua y el SO_3H_2 consumidos); se produce la separación total del TiO_3H_2 , muy blanco, que se deposita completamente al cabo de 2½ horas, siendo fácilmente filtrable; se lava con agua caliente y SO_3H_2 diluido, se calcina y pesa como TiO_2 .

Este método nos dió buenos resultados, pero tiene el inconveniente de ser largo y engorroso. Por ello ensayamos y adoptamos el siguiente método volumétrico:

2ª) Volumétrico.- Es el método de Skolnik y Mc Nabb (34), aplicado por los autores a la determinación de Ti en soluciones ácidas, mediante previa reducción de la solución con Zn de 30 mallas en vaso de ppto, seguido del pasaje de la misma por una columna de Zn de la misma malla, dispuesta en el tubo de un embudo cónico (17 cms. de longitud y 8.5 mm. de diámetro); este embudo se introduce en un frasco de Kitasato de 500 cc., conectado con una trompa de vacío, la cual produce la succión necesaria para el pasaje de la solución al interior del frasco, donde se recibe sobre solución de alumbre férrico-amónico de título conocido, valorándose el Fe^{3+} originado con soln. de MnO_4K 0.1 N.

Nosotros lo adaptamos a la determinación de Fe y Ti, utilizando esencialmente el mismo dispositivo, aunque de dimensiones mayores para ofrecer una superficie de contacto suficiente entre la solución y el Zn de 20 mallas que debimos emplear. El embudo era cónico (8 cm. de diám), provisto de un tubo de 25 cms. de longitud y 9 mm. de diámetro interno, habiéndose obstruido parcialmente su extremo para servir de soporte a una capa de lana de vidrio bien comprimida, y sobre la cual descansaba la columna de Zn de 20 mallas.

El kitasato, de 1 lt. de capacidad, contenía agua destilada en cantidad suficiente como para cubrir el extremo de la columna; el tapón de goma que obturaba el frasco, estaba atravesado además por un tubo de vidrio conectado a una fuente de CO₂. Posteriormente se intercaló un refrigerante a serpentina entre la columna de Zn y el kitasato, con el propósito de que la solución reducida llegara completamente fría al final de su recorrido, disminuyendo así el riesgo de reoxidación del ión Ti^{III} a Ti^{IV}, al desconectar el aparato (35).

Se procedió de la siguiente manera: se midieron 50 cc. del filtrado (II), se introdujeron en un vaso de ppto de 500 cc. y se llevó a 200 cc. con SO₄H₂ al 10%; se agregaron 3 grs. de Zn y se tapó con vidrio de reloj. Mientras se efectuaba la reducción de la soln., se practicó una determinación en blanco, para la cual se hizo pasar por el reductor 75 cc. de SO₄H₂ al 5%, seguidos de 200 cc. de SO₄H₂ al 10%, id. otros 75 cc. de SO₄H₂ al 5%, se disminuyó la succión y se agregaron 50 cc. de agua destilada, se interrumpió la succión y se desconectó el kitasato, lavando la prolongación del refrigerante con unos 50 cc. de agua destilada, recibiendo éste líquido de lavado en el mismo frasco colector. Se tituló el líquido final con solución de MnO₄K 0.1 N, no habiéndose consumido en ningún ensayo mas de 0.025 cc.-

A continuación se procedió de la misma manera, pero pasando en lugar de los 200 cc. de ácido, la solución de iones Fe^{III} y Ti^{III}, y estableciendo al mismo tiempo el pasaje lento de la corriente de CO₂ (que burbujeaba previamente por un frasco lavador con SO₄H₂ concentrado). Se tituló con solución de MnO₄K 0.1 N = X cc.

Luego se trataron análogamente 100 cc. del filtrado (II) y se determinó el Ti^{III} contenido, por titulación con una solución de alumbre férrico amónico de la cual 1 cc. equivalía a 0.008073 grs. de TiO₂; como indicador se utilizó una solución de SCN(NH₄) al 40% (agregándose 5 cc.). El punto final se apreciaba por comparación con una soln. ácida de iones Ti^{III} y Fe^{III} titulada por el mismo procedimiento.

B cc. soln alumbre x 0.008073 gr. TiO₂ = C grs. TiO₂ / 0.00799 = Y cc. MnO₄K
0.1N

Se calcula el contenido en Fe así:

$$X \text{ cc.} - \frac{1}{2} Y \text{ cc.} = D \text{ cc. } \text{MnO}_4^- \text{ 0.1 N } \times 0.005584 = \underline{\text{E grs. Fe}} \times 1.4298 = \\ = \underline{\text{E' grs. Fe}_2\text{O}_3}$$

El dispositivo descripto tiene sobre el de Jones la ventaja de requerir una cantidad de Zn mucho menor.

3^o) Colorimétrica.- Aplicado para la determinación de pequeñas cantidades de Ti en presencia de gran proporción de Fe. Se siguió el método que se indica en la obra de Low (11), pág. 249.

Determinación de Mn y Al.-Sobre 50 cc. del filtrado (II) se practicó la precipitación conjunta de los hidróxidos de Fe, de Al y Mn y la del Ti(OH)₄, en medio amoniacal, y adición de agua de Br₂, redisolución de los mismos y reprecipitación, seguida de calcinación; suma de Fe₂O₃ + TiO₂ + Mn₃O₄+Al₂O₃. Luego se disgregó con SO₄H₂ y se llevó a 100 cc. con SO₄H₂ al 10%; sobre parte alícuota se determinó el Mn por oxidación a MnO₄⁻ mediante NO₃Ag y 3208(NH₄)₂ y comparación colorimétrica con soluciones de MnO₄⁻.

El Al₂O₃ se calcula por diferencia entre el peso total de los óxidos y la suma de TiO₂ y Fe₂O₃ (determinados volumétricamente más arriba) + Mn₃O₄. Se siguieron los métodos que se dan en (13 , 12).

Determinación del Ca.- Sobre muestra aparte; después de la disgregación, se pntaron los hidróxidos, se redisolviéron y reomptaron, y sobre los líquidos de lavaje se procedió a ppter el Ca como oxalato y se tituló con MnO₄⁻ 0.1 N (12).

Determinación del Mg.- Se procedió sobre los filtrados de la ppción anterior; se adicionó solución de PO₄H(NH₄)₂ en medio fuertemente amoniacal; el ppdo se lavó y reprecipitó. El filtro se pesó a un crisol tarado, se carbonizó y calcinó hasta peso constante (12).

Determinación de materias solubles.- La practicamos sobre algunas muestras con el propósito de conocer su contenido de sales solubles en agua destilada a 20°C. Lavamos 1 gr. de la muestra en crisol de Pt con 12 cc. de agua destilada (en 3 porciones), que dejamos decantar cada vez, extrayendo al líquido sobrenadente con pipeta, cuidando de que no se produjera arrastre de mineral. Desecamos luego en estufa a 105-110 °C y pesamos.

Determinación de humedad.- Se practicó sobre 0.5 gr. de muestra en pesafil-

tro con tapa esmerilada, desecando en estufa durante 1½ horas (hasta peso constante), a 105-110°C.

Resultados de los análisis:

Cuadro VI

Muestra	SiO ₂ %	Fe ₂ O ₃ %	TiO ₂ %	Hume- dad%	Mats. solu- les	Mn ₃ O ₄ %	Al ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %
Nº2: conedo. industr.	1.11	80.91	13.66	1.45	0.55	0.68	2.50	vest.	1.84
Nº3: conedo. magnét.	5.43	71.69	12.87	0.26	2.20				
Id.: resid. no magnét.	19.62	39.16	6.82	0.57	2.46				
Nº5: conedo. magnét.	7.67	62.68	13.78	0.57	1.46				
Id.: res. no magnét.	11.13	12.64	3.35	0.38	0.24				
Nº7: conedo. magnét.	1.93	68.54	12.20						
Id.: resid. no magnét.	24.73	53.17	9.12						
Nº9: conedo. magnét.	1.73	83.65	14.77						
Nº11: " "	5.93	70.00	11.49						
Nº 2a. conedo. industr. (de otra partida)	3.83	76.00	11.28	0.36	0.53	0.43		nulo	1.50

De la observación de los resultados puede apreciarse que la arena que rindió el concentrado de mayor riqueza en TiO₂ fué la Nº 9, procedente de un médano de la zona de Necochea. Sin embargo, en las experiencias de reducción y disgregación, utilizamos el concentrado Nº2 ó el Nº 2a., por proceder de una zona en la que la arena ferruginosa se presenta en acumulaciones de mayor importancia, y por ser además el resultado de un tratamiento de concentración efectuado en escala industrial.

Ensayos de reducción del concentrado magnético

Nos ocupamos a continuación del aspecto más importante relacionado con la utilización de los concentrados de magnetita titanífera como fuente de TiO₂, y que se refiere al enriquecimiento de la materia prima en dicho óxido.

Se ha comprobado repetidas veces (1,2,3) de que no es posible eliminar del concentrado de magnetita, por molienda a grado muy fino y nueva extracción magnética, una proporción importante de la ilmenita contenida; los productos obtenidos siempre presentan una relación de TiO₂:Fe igual a 1/4 - 1/5. Se ha llegado a la conclusión de que dicho concentrado magnético está constituido por una asociación muy íntima de magnetita e ilmenita, prácticamente imposible de separar por diferencia de fuerza magnética.

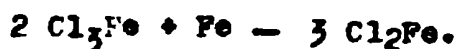
Si tenemos en cuenta el hecho de que la industria de los pigmentos titánicos emplea minerales de por lo menos 40% de TiO₂, siendo el título de los comúnmente utilizados de alrededor del 52%, con relaciones de TiO₂: Fe del 1/0.6 a 1/1, será evidente de que la materia prima de que disponíamos sería utilizable sólo previa eliminación del mayor porcentaje de Fe posible.

En Canadá, Monk y Traill (30) encararon el mismo problema con respecto de minerales de ilmenita de los yacimientos de Ivry, cuya composición era: TiO₂: 31.6%, Fe: 40.5%; lo molieron a -80 mallas y lo mezclaron con carbón vegetal en la proporción de 3 partes de ilmenita para 1 p. de carbón, efectuando la reducción por calentamiento en crisol a 950-990°C durante 1½ horas; el material obtenido se pasó por zaranda de 10 mallas para deshacer los terrones, y lo enviaron luego a un separador magnético para eliminar el carbón no quemado y parte de la ganga. Un concentrado así obtenido dió el siguiente análisis:

Fe total	Fe metálico	TiO ₂	Carbón
46.7 %	40.5 %	36.9 %	2.0 %

La metalización lograda era del 84-85%. También efectuaron ensayos con horno rotativo, obteniéndose resultados aún superiores. El Fe metalizado lo disolvían por lixiviación con una solución que contenía una mezcla de Cl₂Fe y Cl₃Fe, obtenida a partir de Cl₃Fe parcialmente reducido con Fe metálico, ó procedente del desborde anolítico de la cuba de electrodeposición en la que obtenían Fe electrolítico. El peso de los reactantes fué calculado en

base a la ecuación:



Para 7.36 kgs. de concho magnético (conteniendo 35.7% Fe metálico, correspondiendo a una metalización del 79,5%) se emplearon 50 lts. de soln. que contenía Cl_2Fe (60.5 grs. de Fe^{2+} /lt) y Cl_3Fe (71.5 grs. Fe^{3+} /lt). La reacción es exotérmica, y habiendo iniciado la operación con la solución a 21°C , se elevó a 47°C en el curso de la misma. La duración de la lixiviación fué de $1\frac{1}{2}$ horas, habiéndose extraído el 96% del Fe metálico, acusando el residuo:

Fe total	Fe metálico	T102
16.13 %	0.25 %	53.62 %

Luego los autores describen la obtención de Fe electrolítico, que constituye un subproducto interesante por su pureza.

De lo expuesto, se trata de efectuar la reducción del Fe contenido en el mineral sin llegar a la fusión del mismo, es decir, de la obtención del Fe esponjoso; la misma operación, realizada con minerales de Fe no titaníferos, ha sido objeto de numerosos trabajos en los que se estudió la obtención de hierro sin recurrir al alto horno, (objetivo de gran trascendencia (29,32,43) En los distintos trabajos consultados (31, 41, 43) , los autores utilizaron como agentes reductores, carbones minerales de tipo sub-bituminoso, que considerados como combustibles serían de baja calidad, pero que tienen la ventaja de aglomerar con facilidad.

Parte experimental..- Las experiencias de reducción se efectuaron en crisoles de tierra refractaria dispuestos en un horno de Perrault, consistente en una cámara de material refractario de forma cilíndrica (40 cm. x 26 cm. de diámetro interno) soportada verticalmente por tres pies de hierro; se hallaba totalmente abierta por su extremo superior y provista de una abertura circular de 8 cm. en su base inferior, en cuya periferia desembocan los orificios en que anda el gas de alumbrado ó su mezcla con aire, que se inyecta por medio de los tubos correspondientes; en dicha abertura se disponen los crisoles, generalmente 3 a la vez, con la mezcla a reducir, soportados mediante trozos de ladrillo de tierra refractaria, y cubiertos con tapas de chapa de amianto. Dispuesto lateralmente, existe un conducto que hace de

chimenea. Se inicia el precalentamiento haciendo arder durante algunos minutos el gas que se desprende por la abertura inferior, seguido luego por la combustión del mismo mezclado con aire, y disponiendo finalmente un soplete para gas, de gran poder, cuya llama, penetrando por la parte inferior del horno, eleva la temperatura de los crisoles a 900-950°C, siendo necesario para ello inyectar primero aire comprimido, y luego a ésta mezcla, oxígeno id. (debido al escaso poder calorífico del gas de alumbrado disponible). Las temperaturas se determinaron por medio de un pirómetro termoelectrico, previamente controlado respecto del punto de fusión del CrO_4K_2 (975°C).

Las magnetitas titaníferas utilizadas para estas experiencias fueron la N° 2 y la N° 2a. Los carbones empleados como reductores eran los siguientes:

N° I. - Asfaltita de Taquimilán (Neuquén), procedencia C.I.H.I.T.A. - Según Scott (12), determinamos:

humedad: 8.49 %	Materias volátiles: 38.98 %
cenizas: 7.02 %	Carbón fijo: 45.51 %

N° II. - Carbón mineral de proced. británica. - Proporcionado por la Cía. Primitiva de Gas.

humedad: 2.15 %	Materias volátiles: 37.29 %
cenizas: 1.95 %	carbón fijo: 58.61 %

N° III. - Coke precedente de la destilación de mezclas de hulla y saiz. Cía Primitiva de Gas.

humedad: 3.66 %	materias volátiles: 8.27 %
cenizas: 8.70 %	carbón fijo: 79.37 %

N° IV. - Carbón mineral de Pico Quemado (Río Negro). - Cía Prim. de Gas.

humedad: 2.45 %	mats. voláts.: 33.94 %
cenizas: 35.43 %	carbón fijo: 43.72 %

N° V. - Carbón mineral de Los Rastros (San Juan). - Cía Prim. de Gas.

humedad: 2.63 %	mats. voláts.: 26.67 %
cenizas: 26.98 %	carbón fijo: 43.72 %

N° VI. - Coke de petróleo, procedencia Shell Mex.

humedad: 0.34 %	mats. voláts.: 20.85 %
cenizas: 10.09 %	carbón fijo: 68.75 %

Nº VII. - Brea sólida.- Cía Prim. de Gas.

Nº VIII. - Carbón de leña.

humedad: 6.87 % mats. voláta.: 20.97 %

cenizas: 7.94 % carbón fijo: 64.22 %

Estas muestras se trituraron y tamizaron, obteniendo tres grados, uno, retenido por el tamiz de 35 mallas, otro comprendido entre éste y retenido por el de 70 mallas, y el tercero, que atraviesa éste último.

En varias mezclas agregamos proporciones determinadas de sales alcalinas y de minerales pulverizados, con el objeto de variar las condiciones en que se efectuaba el proceso, en el cual era de esperar que influyera la presencia de una sal fundida (aglomeración del mineral y del reductor) ó por su influencia específica como acelerante de la reducción. (41). Se utilizaron las siguientes:

$\text{CO}_3\text{Na}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ comercial

CO_3Na_2 anhidro purísimo B.D.H. SiO_3Na_2 purísimo (Coleman y Bell).

Feldespató (proporcionado por Iggam S.A.) de composición: SiO_2 total: 67.40%

Al_2O_3 : 19.20%, ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$): 12.22%.

Carbonato de calcio (Iggam S.A.): CO_3Ca : 96.40%, CO_3Mg : 0.80%, Al_2O_3 : 0.92%

Fluorita (fd.): F_2Ca : 91.90%, SiO_2 : 3.95 %, Fe_2O_3 : 1.72 %.

Cal hidratada (fd): Fabricada a partir de una cal viva con 92-93% de CaO .

Los crisoles se terminaron de enfriar en un desecador sobre 30H_2 ; luego se procedió a pesar la mezcla y a triturarla en mortero de porcelana, se homogeneizó y sobre una parte de este material (20-30 gra.) se practicó la extracción magnética con el imán manual, interponiendo entre éste y la muestra una hoja de papel pergaminado; se pesó el concentrado magnético (acompañado siempre de una cantidad importante de carbón en polvo fino no quemado), y se calculó el peso total del mismo. Luego se pesó 0.5 gr. del concentrado magnético, previamente pulverizado en mortero de ágata y se determinó el Fe metálico contenido de acuerdo al método de Williams y Anderson (33), para lo cual agregamos a la muestra contenida en un vaso de precipitado de 500 cc., 15 cc. de una soln de SO_4Cu al 13% (recristalizado hasta la eliminación del Fe que lo impurificaba), se diluyó con 35 cc. de agua destilada caliente y se hirvió durante 15 minutos, manteniendo el vaso cu-

bierto con vidrio de reloj y conservando el volumen de 50 cc. mediante la adición de agua. Luego se filtró rápidamente sobre un vaso de ppdo de 250cc. y se lavó el residuo varias veces con agua caliente. Se diluyó el filtrado a 100 cc. y se agregó 7 cc. de SO_4H_2 concentrado y dos hojitas de Al, se hirvió hasta la total precipitación del Cu, se enfrió rápidamente conservando las tiras de Al dentro de la solución, manteniendo el vaso cubierto. Se filtró sobre el vaso de ppdo de 500 cc., se lavó bien con agua fría, se diluyó a 350 cc. y se tituló con solución de MnO_4K 0.1 N hasta tinte rosado.

cc. MnO_4K 0.1 N x 0.005584 = grs. Fe metálico.

En el cuadro siguiente se resumen las experiencias de reducción de la magnetita titanífera:

id.	950°C 105min	23.63 %
id.	850°C- 1000°C 65 min.	21.54 %
id.	875°C- 950°C 70 min	51.60 %
id.	id. id. id.	31.75 %
id.	950°C- 1000°C 90 min.	52.61 %

fd.	fd. fd.	13.42 %
fd.	850°- -950°C 110min.	60.67 %
fd.	fd. fd. fd.	43.41 %
fd.	fd. fd. fd.	52.00 %
fd.	850°- -1025°C 120 min.	nulo
fd.	fd. fd. fd.	17.29 %
fd.	fd. fd. fd.	14.89 %
fd.	850°C- -1000°C 75 min.	nulo
fd.	fd. fd. fd.	12.85 %
fd.	fd. fd. fd.	19.08 %

Exp. N°	Magnesita.	C. min. rol tipo	C. vegetal N° VIII	Bres sol. de N° VII	Mineral	Disposición	Temperatura °C durante minutos	Grado o metalización
35	id. id.	N° VI atr.70 27 grs.	-----	rot.35 9grs.	-----	id.	850° -1000° 90 min.	nulo
36	id. id.	id. id. 18 grs.	atr.70 9 grs.	id. 9grs.	-----	id.	id. id. id.	22.56 %
37	id. id.	id. id. 9 grs.	id. 18 grs.	id. 9grs.	-----	id.	id. id. id.	nulo
38	N°20. 90 grs.	N°11 atr.70 36 grs.	-----	-----	-----	-----	850° -950° 75 min.	nulo
39	id. id.	id. id. 27 grs.	atr.70 9 grs.	-----	-----	id.	id. id. id.	21.07 %
40	id. id.	id. id. -----	id. id. 18 grs.	-----	-----	id.	id. id. id.	31.77 %
41	id. id.	-----	id. id. 27 grs.	rot.35 9 grs.	-----	id.	850° -920° 70 min.	20.25 %
42	id. id.	-----	id. id. 18 grs.	id. id.	-----	id.	id. id. id.	13.44 %
43	id. id.	-----	id. id. 27 grs.	id. id.	Fluorita	id.	id. id. id.	33.30 %
44	id. id.	N°1 atr.70 27 grs.	-----	-----	-----	id.	900° -1060° 135 min.	44.67 %
45	id. id.	id. id. 18 grs.	atr.70 18 grs.	-----	-----	id.	id. id. id.	36.19 %
46	id. id.	id. id. N°III 9grs.	id. 9 grs.	-----	-----	id.	id. id. id.	45.57 %
47	id. id.	N°1 atr.70 27 grs.	-----	-----	Ca 13.5grs.	id.	900° -1050° 135 min.	28.12 %
48	id. id.	N°11 rot.70 18 grs.	rot.70 18 grs.	-----	-----	id.	id. id. id.	35.56 %
49	id. id.	N°IV atr.70 27 grs.	rot.70 9grs.	-----	-----	id.	id. id. id.	27.31 %
50	id. id.	-----	id. id. 27grs.	rot.25 9grs.	-----	id.	900° -1020° 135 min.	34.97 %
51	id. id.	-----	id. id. 27grs.	id. id.	fluorita 9grs.	id.	id. id. id.	71.71 %
52	id. id.	N°V atr.70 18grs.	id. rot.35 18grs.	-----	-----	id.	id. id. id.	28.16 %

Exp. N°	Magne-tita	C mine-ral, tipo	C vege-tal N° VIII	Brea sólida N° VII	Mineral	Dispo-sición	Tempera-tura °C durante minutos	Grado de me-talización.
53	Id. Id.	N° III atr. 70 9 grs.	Id. 18 grs.	ret. 35 9 grs.	fluorita 14 grs.	Id.	900° - -1020°C 95min.	20.00 %
54	Id. Id.	Id. Id. Id.	-----	Id. Id.	Id. Id.	Id.	Id. Id. Id.	32.95 %
55	Id. Id.	N° VI atr. 70 18 grs.	ret. 35 9 grs.	Id. Id.	Id. Id.	Id.	Id. Id. Id.	19.54 %

Los resultados correspondiente a las experiencias que rindieron un grado de metalización mayor del 50%, nos indican que en 5 sobre 6 de ellas ha intervenido en proporción apreciable el carbón vegetal, obteniéndose el mejor rendimiento en la experiencia N° 51, en la que se le empleó asociado con 1/3 de su peso de brea sólida e Id. de fluorita. Este producto de reducción en base a su composición, podría rendir por lixiviación con solución de Cl_3Fe ó de SO_4H_2 diluido, un residuo que contendría 30% de TiO_2 . Para obtener a partir del mismo mineral (N° 2a), un material reducido y lixiviado, con un contenido mínimo del 40% de TiO_2 , sería necesario lograr una metalización del 85.3% del Fe total original; para Id. con 50% de TiO_2 , una metalización del 90.6%. Se requerirá para ello una temperatura más elevada que la alcanzada con el dispositivo que nosotros utilizamos, un período de calentamiento más prolongado, y un ambiente reductor constante.-

La mayor parte de estas condiciones se logran mediante el empleo de un horno como el que se describe en el artículo de Allen (32), consistente en una mufla de hogar circular rotativo al cual pasa la carga de mineral y donde se mezcla con semiecoke, removiéndose continuamente con rastrillos. El material empleado en su construcción es carburo de silicio; el calentamiento es indirecto, por combustión de fuel-oil en una cámara que se encuentra sobre la parte superior de la bóveda del horno, siendo transmitido el calor a través de la misma e irradiado a la carga en movimiento sobre el hogar giratorio. La atmósfera en el interior de la mufla es reductora, y se evita -

en todo momento la entrada de aire. Para el caso de existir gas natural disponible, el autor recomienda el empleo de un horno de mufla, igualmente de hogar rotativo, calentado por combustión de gas en el interior de tubos de CSI, que se hallan aislados de la atmósfera reductora del hogar, haciéndose llegar al interior de éste el gas que actuará como reductor. Ambos hornos poseen un descargador central, hacia el cual va siendo desplazada la carga reducida, que se recibe en una transportadora a rosca refrigerada con agua. Se logra la reducción en períodos de 10 a 20 minutos, temperaturas de 1055-1075°C y mezclas de semicoke y mineral (no titanífero) ó residuos oxidados (costras) de escoria, en la proporción de la mitad del primero con respecto al peso de Fe a obtener. Empleando gas reductor, el coke requerido es de 5 a 15% del peso del mineral cargado. Se llegó a obtener una metalización del 96-98%.

Diagregación del concentrado magnético para la obtención de soluciones de sulfato de titanio

Descripción del procedimiento industrial.- En la preparación industrial de los pigmentos titánicos se comienza por moler el mineral en molino de bolas hasta polvo que atraviesa la malla 200. Este se ataca luego con SO_4H_2 concentrado en recipientes de fundición revestidos interiormente con ladrillos refractarios; sólo al principio se requiere calentamiento, puesto que la reacción es exotérmica, y prosigue luego por sí misma, pudiendo ser, en determinadas condiciones, muy violenta. La proporción de SO_4H_2 del 96% (66°Bé) con respecto a la ilmenita suele ser del doble del peso de ésta. Una de las variantes del procedimiento de ataque consiste en tratar el mineral, previamente humedecido con agua, con una cantidad adecuada de oleum, gracias a lo cual la reacción puede completarse en pocos minutos. La mezcla pasa por una etapa en la que adquiere consistencia pastosa, y termina en una masa o torta relativamente seca, que consiste en una mezcla principalmente de $(\text{SO}_4)_3\text{Fe}$ y $(\text{SO}_4)_2\text{Ti}$ (25, 26, 27, 28). Existen varias patentes basadas en la adición a la mezcla de agentes aceleradores del ataque, tales como el F_2Ca (H_2O , el As_2O_3 , carbón vegetal, $(\text{SO}_4)_2\text{Ti}$, etc.

La mezcla de sulfatos resultante se adiciona de agua en cantidad igual a

la de ácido empleado (pero que puede ser variada para obtener la concentración de Ti^{IV} mas conveniente), regulando la temperatura (que se controla para que no sobrepase de $65^{\circ}C$). Se practica luego la reducción de todo el Fe^{III} a Fe^{II} mediante la adición de virutas de Fe metálico o por reducción electrolítica (aunque esta última tiene el inconveniente de que aumenta la acidez de la solución, puesto que por cada gramo de Fe^{III} que se reduce a Fe^{II} se liberan 0.8775 grs. de $SOLH_2$). Se asegura de que la reducción se ha efectuado totalmente, conduciéndola hasta la formación de 1-3% de Ti^{III} , cuya presencia le imparte al líquido una coloración negra intensa; la operación dura algunas horas. Suele ocurrir en esta etapa de que la concentración de Fe^{II} es tal, que ya se empiezan a depositar cristales de $(SOLFe.7H_2O)$. La solución contiene impurezas en suspensión (cierta cantidad de ilmenita sin atacar, materias silíceas, etc.), y se eliminan mediante la adición de agentes clarificantes tales como soluciones de cola o gelatina (46) y decantación subsiguiente, o por filtración a través de tierra de diatomas. En el primer método citado la sedimentación se efectúa en grandes recipientes (thickeners) y dura algunas horas. El líquido decantado se bombea a un cristizador donde se refrigera a temperaturas comprendidas entre $3-5^{\circ}C$ produciéndose aquí la cristalización de una gran parte del hierro como $(SOLFe.7H_2O)$, que constituye un subproducto importante que se puede emplear en la preparación de colores de Fe_2O_3 , en la de fertilizantes y la totalidad de las aguas madres se clarifica por filtración a través de un filtro de material refractario poroso sobre el cual se ha producido un depósito de tierra de infusorios. La solución se concentra luego en un evaporador al vacío de manera tal que finalmente contenga 80-200 grs. TiO_2 por litro, y se envía a un tanque de hidrólisis revestido de plomo y con serpentinas del mismo material, sometiéndose allí a la ebullición a la presión atmosférica; se regula la acidez libre inicial de manera de obtener el máximo rendimiento de $(TiO_2.H_2O)$ hidrolizado con el mínimo tiempo de calentamiento. La hidrólisis puede efectuarse asimismo en autoclave a $150^{\circ}C$ y presión de 3-11 atmósferas. Para lograr un producto de hidrólisis de mejores características y reducir la duración de la misma, se suele adicionar un volumen determinado de una suspensión de $(TiO_2.H_2O)$ ó de $Ti(OH)_4$ coloidal, cuyas micelas actuarán como

para la clarificación de las aguas residuales, se envía a una centrifugadora

núcleos para la formación de partículas finas; existen también procedimientos para provocar la formación de núcleos en la misma solución que se hidroliza.

El $(TiO_2.H_2O)$ precipitado se encuentra en contacto con una solución que contiene SO_4Fe y SO_4H_2 libre; se decanta y filtra por filtros rotativos al vacío dispuestos en serie, lavando intensamente (por reempastamiento con agua) y filtrando repetidas veces. El precipitado tiene propiedad adsorbentes muy intensas, reteniendo sales de Fe ocluidas, por lo cual se procede a agregarle reductores (hidrosulfito de sodio p. ej.) para mantenerlas al estado Fe^{2+} durante la operación del lavado; así puede lograrse en el material filtrado final un contenido en Fe inferior al 0.01% con respecto al TiO_2 contenido. De acuerdo a la patente (51) puede eliminarse vestigios de Fe^{2+} por adición de una solución de una sal que forme compuestos dobles con los compuestos ferrosos existentes, sin exceder de la cantidad estequiométrica necesaria; p. ej.: adición de $SO_4(NH_4)_2$ a la solución hidrolizada para pptar el SO_4Fe ; asegura la obtención de un TiO_2 con menos del 0.0021% de Fe_2O_3 .

De ser necesario, la culpa puede purificarse con soluciones de SO_4H_2 diluido caliente.

Desde los filtros la pasta se envía hasta un horno rotativo, de longitud considerable, adicionándosele previamente de solución de algún agente anti-aglomerante, consistente de alguna sal alcalina o alcalinotérrea, tal como CO_3F_2 , Cl_2Ca , etc.; primero se deseca, aumentándose luego la temperatura hasta unos $920^{\circ}C$, con lo que se logra un TiO_2 de mayor opacidad y el pasaje de amorfo a cristalino. El horno se calienta por combustión de petróleo; se requiere un estricto control de la velocidad de calcinación y de la temperatura final.

El producto calcinado se enfría, se muele, ya sea en estado seco, en molinos Raymond provistos de dispositivos de clasificación en aire, o por molienda húmeda en molinos de bolas, seguida luego por separación acuosa y desecación, nueva pulverización y clasificación por flotación en aire, debiendo atravesar el pigmento final a través de un tamiz de 325 mallas.

El líquido residual de la hidrólisis del $(SO_4)_2Ti$ contiene cierta propor-

ción de Fe^{2+} , Ti^{IV} y el SO_4H_2 libre, suma del existente en la solución antes de la hidrólisis y del liberado por la misma (1 gr.de TiO_2 precipitado - pone en libertad 2.45 grs.de SO_4H_2); por lo tanto interesa la purificación y recuperación del ácido, existiendo varios procedimientos para ello; el de Bousquet y Brooks (48), p. ej.: se basan en la concentración de la solución hasta no menos del 60% de SO_4H_2 , haciéndola en condiciones tales de que la mayor parte del Fe^{2+} contenido se ppta como SO_4Fe , y tratando el líquido restante con oleum ó SO_3 para llegar a un ácido de una concentración mínima del 98% de SO_4H_2 , con lo que se produce la precipitación de las impurezas (sales metálicas), que se separan por filtración. El SO_3 empleado podría obtenerse (49) por calcinación del $(\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 7 \text{H}_2\text{O})$. La producción mundial de pigmentos titánicos durante 1937 ascendió a 100.000 toneladas; la de E.E.U.U fué de 165.000 toneladas en 1939 (16).

Parte experimental.- Efectuamos ensayos de disgregación del concentrado industrial de magnetita titanífera con SO_4H_2 de concentración diversa. En todas las experiencias el ataque se llevó a cabo en vasos de precipitado de 1 ó 2 litros de capacidad, provistos de un agitador de vidrio Pyrex en hélice, concéntricamente dispuesto en el interior de un refrigerante, que atravesaba un tapón de corcho; también estaba provisto de otro refrigerante auxiliar, dispuesto en serie con el primero. El agitador era accionado por un pequeño motor, cuya velocidad podía recyrcirse a voluntad mediante una resistencia dis-uesta en serie. El SO_4H_2 se introducía mediante un embudo provisto de llave, y la temperatura se controlaba con un termómetro. El aparato se dispuso en un baño de arena calentada a gas.

Después de la disgregación se adicionaba agua ó SO_4H_2 diluido para extraer los sulfatos solubles, y se filtraba por embudo de Buchner a través de papel de filtro y tela filtrante; sobre el líquido filtrado se determinaban el Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{IV} y SO_4H_2 libre.

a) Determinación de Fe^{2+} .- 0.5 cc. de solución se llevan a 350 cc. con agua destilada adicionada de 10 cc. de SO_4H_2 al 10% y se titula con MnO_4K 0.1 N.

b) Determinación de $(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + \text{Ti}^{\text{IV}})$.- 1 cc. de la soln se llevan a 200 cc. con SO_4H_2 al 10% y se reducen por el procedimiento de Spolnik y Mc

Habb, titulando el Fe^{2+} total conjuntamente con el Ti^{3+} , con MnO_4K 0.1 N. El Fe^{3+} se deduce restando de esta determinación los valores correspondientes al Fe^{2+} y Ti^{3+} .

c) Determinación del Ti .- 1 cc. de la soln. se lleva a 200 cc. con SO_4H_2 al 10%, se reduce de acuerdo a la técnica conocida y se titula con solución de alumbre férrico amónico standard.

d) Determin.de SO_4H_2 total y libre.- Se mide 1 cc. de solución y en un vaso de ppdo se trata con 25 cc. de soln de $NaOH$ 0.5N; se filtra a un vaso erlenmeyer de 200 cc., lavándose el vaso y el filtro con agua destilada, evitando en lo posible su contacto con la atmósfera. Se titula luego el $NaOH$ en exceso con SO_4H_2 0.5 N, empleando fenolftaleína como indicador, y el número de centímetros cúbicos gastados se deduce de los 25 cc. originales

$$\text{cc. soln. NaOH 0.5N} \times 0.02452 = \text{grs. } SO_4H_2 \text{ total}$$

Se calcula ahora el SO_4H_2 correspondiente al Fe^{2+} , y Fe^{3+} y Ti^{IV} existentes en la solución:

a 1 gr. de Fe^{2+}	1.7562	grs. SO_4H_2
" 1 gr. de Fe^{3+}	2.6344	" " "
" 1 gr. de TiO_2	2.4550	" " "

Se considera como SO_4H_2 libre a la diferencia entre el SO_4H_2 total y el combinado (calculado sobre la base de los valores citados) (20).

En el cuadro VIII se resumen las experiencias de disgregación realizadas; los resultados de extracción obtenidos fueron sumamente bajos a pesar de la gran proporción de ácido empleada y de la duración del ataque, el sulfato básico titanio que se forma sobre los granos de magnetita al principio de la operación, constituye una capa aisladora que dificulta el ataque posterior del mineral. El tratamiento del residuo con SO_4H_2 al 60% indicado en (20), conduce a la transformación de la mezcla en una masa dura, debido a la formación de sulfato básico de titanio gelatinoso que actúa como material cementante de los granos de mineral y ganga existentes.

Ensayos de disgregación ácida con reducción electrofítica simultánea.- Este procedimiento fué estudiado por Grachev (36, 37, 38) y consiste en la descomposición de concentrados de titanomagnetita (45.9% TiO_2 y 52.4% Fe 203) mediante ataque con SO_4H_2 al 30-50% y reducción electrofítica del Fe , con lo cual logró una solubilización del 90-95 % del TiO_2 , manteniéndose la temperatura

200 hrs.	240 cc. en 3 fracc. de 120 cc. y 1 de 240 (ref. 20)	-----	-----	8 min.: 120° 25 " : 129° 110 " : 125° 20 " : 100° 110 RPM
Nº 28: 200 hrs.	300 cc. al 240 en 3 fracc. de 120 cc. 50 cc. id. concedo.	-----	-----	6 total: 115 min. 25 min.: 115°C 45 " : 122°C 25 " : 125° 100 RPM
fd fd	240 cc. 20455 con contr. en 3 fracc.	-----	3 veg. (Nº VIII) est. 70 15 grs.	6 total: 210 min. 25 min.: 115°C 70 " : 150° 25 " : 175° 100 RPM
fd fd	150 cc. concedo. en 2 fracc.	80 cc. gota a gota.	3 veg. fd. 6 hrs.	6 total: 150 min. 20 min.: 110°C 75 " : 135° 80 RPM
fd fd	150 cc. concedo en 2 fracc. alternad. con----	80 cc. 3.º y 4.º	fd. fd. 6 gra	6 total: 140 min. 10 min.: 110-117 25 " : 117-123 25 " : 124-127 45 " : 150-158 90 RPM
fd fd	120 cc. concedo. (2º y 3º; adicio- nes)	80 cc. (1º ad- ción)	fd. fd 6 grs. (mezcl. con el mineral)	6 total: 190 min. 70 min.: 151-155° 105 " : 174-181° 60 " : 170-180° 90 RPM
fd 200 hrs.	240 cc. concedo. 200 cc. (2º y 3º adiciones agua.)	120 cc. (1ª. adn.)	fd. fd. 9 grs.	6 total: 210 min. 40 min.: 125° 85 " : 111-121° 60 " : 170-181° 125 RPM
fd	250 cc.		fd. fd	6 total: 240 min

CUADRO VIII

Calentado a °C durante; RPM	Consistencia y aspecto	Extraído a RM con	Filtrado volumen
6 total: 200 min. 5 min.: 170° 75 " : 169° 110 " : 170° 30 " : 160° 110 RPM	Se espesó y fraguó (sulfato básico de Ti.)	220 cc. agua a 70° descantado y filtrado.	350 cc.
6 total: 115 min. 75 min.: 115° C 45 " : 122° C 25 " : 175° 100 RPM	Se espesó	260 cc. agua a 60° C se descantó; se extrajo residuo del ataque con 20% H ₂ SO ₄ conodo, con liq. ag terciar.	640 cc.
6 total: 210 min. 28 min.: 115° C 70 " : 150° 95 " : 175° 100 RPM	Masa pastosa gris clara	150 cc. agua (60° C); 150 cc. 20% H ₂ SO ₄ 10%; 50 cc. id. al 60%. Se a bull. con 250 cc. AD y 70 cc. 20% H ₂ SO ₄ (45 min.)	742 cc
6 total: 150 min. 30 min.: 110° C 75 " : 135° 90 RPM	Id. id.	480 cc. 20% H ₂ SO ₄ al 10% hidrólisis; se agregaron 60 cc. AD.	458 cc
6 total: 140 min. 10 min.: 110-177° 75 " : 177-150° 25 " : 164-171° 45 " : 150-199° 90 RPM	Id.	420 cc. AD a 55° C	748 cc
6 total: 290 min. 70 min.: 181-165° 105 " : 184-181° 60 " : 170-180° 90 RPM	Id.	200 cc. 20% H ₂ SO ₄ 10% (55° C).	153 cc
6 total: 210 min. 40 min.: 135° 85 " : 171-181° 60 " : 170-185° 25 RPM	Id.	620 cc. 20% H ₂ SO ₄ 10% (65° C) (fracciónes).	916 cc
6 total: 240 min. 40 min.: 185-170° 55 " : 170-196° 120 " : 186-198°	Id.	180 cc. AD. (65° C) y 730 cc. 20% H ₂ SO ₄ 5% (varias fracc. a 80° C)	1070 cc
6 total: 295 min. 10 min.: 160-170° 30 " : 155-190° 110 " : 190-204° 90 " : 204-208° 25 " : 203-170°	Id.	995 cc. 20% H ₂ SO ₄ 5% (fraccionados) y 500 cc. AD (fraccionados) RM (60° C)	-----

Reducción Filtración y cristalización (SO ₄ Fe. 7H ₂ O)	Vol. filtrado sobre filtro	Análisis íd. (Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , TiO ₂ , SO ₄ H ₂ libre)	Rendimiento extracción TiO ₂
con 20 grs. Fe dulce), 2. BM 50°C; cristalización a 0°-5°C	210 cc.	15.8 grs. Fe ²⁺ /lt. 14.4 grs. Fe ³⁺ /lt. 80.18 grs. TiO ₂ /lt. 138.71 grs. SO ₄ H ₂ /lt.	16.1%
-----	-----	-----	66.6%
-----	-----	-----	41.4%
con 6 grs. Fe: 6 BM 25°C; filtrado; al cristalización a 0°-5°C se repitió.	357 cc.	5.31 grs. Fe ²⁺ /lt. 25.78 grs. Fe ³⁺ /lt. 14.12 " TiO ₂ /lt. 47.42 " SO ₄ H ₂ /lt.	antes de la cristalización: 31.79%; después de la cristalización: 29.15%
-----	-----	-----	43.3%
-----	-----	-----	5.6%
-----	-----	-----	48.8%
con 20 grs. Fe dulce (virutas) 6 a BM; filtrado y cristalización; se filtró	216 cc.	28.40 grs. Fe ²⁺ /lt. 41.22 " Fe ³⁺ /lt. 21.36 " TiO ₂ /lt. 228.67 " SO ₄ H ₂ /lt.	antes de la cristalización: 58. después de la cristalización: 57.8%
con 50 grs. Fe dulce y reducción electrolítica 1.5 min. a 6 BM (62-80°C)	1583 cc.	23.49 grs. Fe ²⁺ /lt. 15.06 " Fe ³⁺ /lt. 11.85 " TiO ₂ /lt. 92. " SO ₄ H ₂ /lt.	53.4%

del electrólito a 85-130°C, los electrodos eran insolubles en el electrólito y el ánodo era diafragmado. Comprobó que el Ti y el Fe se disolvían 2-3 veces mas rápidamente que en una disgregación sin reducción. Las densidades de corriente que utilizó para otras experiencias de reducción, fueron de 2-7.5 amp/cm².

Parte experimental.- Como cuba electrolítica utilizamos vasos de vidrio de 1 y 1 lt., dentro de los cuales introdujimos el mineral, agregamos la solución conteniendo el ácido y sales (al principio utilizamos un diafragma de amianto para separar el compartimiento catódico de anódico, pero que se desintegró al contacto prolongado con las soluciones ácidas calientes). Dispusimos los electrodos, (de grafito), intercalando una resistencia variable en el circuito. El vaso se dispuso sobre unbaño maría. Determinamos el voltaje y la intensidad de la corriente a su llegada a los electrodos mediante un voltímetro y amperímetro Siemens previamente controlados en el Laboratorio de Física. Durante la operación la mezcla se agitó con una varilla de vidrio.

Las determinaciones analíticas se realizaron según los métodos ya descriptos. Los resultados se exponen en el cuadro IX, y fueron inferiores a los de ataque directo; ello se debió sin duda a las bajas densidades de corriente de que dispusimos: 0.16-0.48 amp./cm².

Otras experiencias de disgregación.- Se efectuaron con cantidades pequeñas de magnetita (5-10 grs.), que se calentaron al rojo incipiente y se proyectaron en ese instante en el seno de soluciones de SO₄H₂ de concentraciones comprendidas entre 10% y 96%. Este tratamiento produjo una apreciable oxidación superficial de los granos de mineral, pese a lo cual la disgregación posterior del mismo con SO₄H₂ concentrado no resultó acelerada.

C U A D R O IX

Temperatura °C	Dimensiones de los electro- dos.
5 min. : 55-70°	
5 " " : 53-63	super. sumerg.
5 " " : 53-44	51.5 cm ²
05" " : 24-39	

Así, una de las experiencias que pareció dar, desde el punto de vista cualitativo, un buen rendimiento, se efectuó como sigue: 10 gra. de magnetita calentada al rojo incipiente se dejó caer en un vaso que contenía 100 cc. de SO_4H_2 concentrado (96%), se decantaron 90 cc. de éste último, se calentó a ebullición la mezcla restante ($\frac{1}{2}$ hora) y se decantó; el líquido resultante se llevó a 250 cc. con SO_4H_2 al 10% y se determinó el Ti disuelto, dando una extracción de sólo 5.8% del TiO_2 existente en el mineral.

Tam ién se ensayó el efecto de la adición de ClNa , KOH , K_2Na_2 , al SO_4H_2 concentrado, dando idénticos resultados negativos.

Hidrólisis de la solución de sulfato de titanio para la obtención del ácido metatitánico

Nixon y Plechner (21) realizaron un minucioso estudio cuantitativo de varios factores que influyen sobre las reacciones de precipitación de soluciones de sulfato de titanio de concentraciones y acidez similares a las utilizadas por la industria. Prepararon soluciones puras de sulfato de titanio por hidrólisis del Cl_3Ti en presencia de Cl_3Ti y ácido oxálico, disolución del TiO_2 hidratado obtenido, en SO_4H_2 concentrado, cristalización del $(\text{SO}_4\text{TiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O})$ al que disolvieron en agua, regularon la concentración en TiO_2 , por evaporación a presión reducida, y agregaron SO_4H_2 para obtener la acidez deseada. Estas soluciones de sulfato de titanio tenían una concentración variable del 1 al 10% de TiO_2 en peso (1.3 al 13% de TiO_2 en volumen), y se hidrolizaron por calentamiento a ebullición en balón provisto de refrigerante e reflujo y un agitador mecánico; cada hora extraían una muestra de la solución, que decantaban ó filtraban y determinaban el TiO_2 existente por titulación con solución de alumbre férico standard; el TiO_2 ppdo lo calculaban por diferencia entre la concentración del TiO_2 en la solución original y el existente en la solución extraída al final de un período de hidrólisis determinado. La duración total de la ebullición fué de 8 horas para las primeras cuatro series e id. para la sexta; de 2h horas para la quinta. Cada serie se caracterizaba por poseer un "índice de acidez" (relación de la concentración del SO_4H_2 en exceso a la del TiO_2 existente en la solución antes de iniciar el calentamiento). Los índices de acidez, que -

abreviaremos I.A., correspondientes a las cuatro primeras series eran: 0.1, 0.2, 0.5 y 1.0. Los autores comprobaron que para estas series que con el aumento de la concentración del $(SO_4)_2Ti$ la precipitación disminuía a un mínimo y aumentada nuevamente hasta que se llegaba a un punto máximo, volviendo a presentar un nuevo descenso para una concentración mayor. Sin embargo, la concentración a la cual se produce la precipitación máxima aumenta con el aumento del período de hidrólisis hasta 6 hs.; si el período de hidrólisis es de más de 6 horas, la precipitación máxima se produce en la solución de la misma concentración original que presentó la máxima precipitación en el período de 6 horas.

En las dos últimas series, de I.A. 2.0 y 2.9, la marcha de la precipitación tampoco guarda una relación directa con el tiempo o la concentración; en cada serie la curva de ppcón- concentración exhibe los puntos máximo y mínimo en forma neta, característica de la marcha de la precipitación de estas soluciones; la concentración en la que se produce la precipitación máxima aumenta con la duración del período de hidrólisis hasta un tiempo de terminado y luego se mantiene constante.

En lo que respecta al índice de acidez, hallaron que con el aumento de éste la precipitación máxima del TiO_2 se obtenía a partir de soluciones de $(SO_4)_2Ti$ cuya concentración (en TiO_2) era cada vez menor; y que el porcentaje máximo precipitado en los períodos de tiempo estudiados disminuía con el aumento de acidez. A continuación se reproduce un cuadro en el que se resume la influencia del I.A. sobre la precipitación:

Índ. de acidez	período de hidrólisis (horas)	Concentración que dió máx. ppción de TiO_2		porcentaje máx. ppcdo.
		% en peso	% en vol.	
0.1	8	9.3	11.7	97
0.2	8	9.1	11.5	97
0.5	8	7.5	9.4	97
1.0	8	6.4	8.0	97
2.0	6 y 12	4.0	4.4	88
2.9	8	---	3.2	85

Parte experimental.- Con el objeto de obtener muestras de TiO₂ preparado a partir del mineral titanífero, las cuales habrían de servirnos para practicar el reconocimiento de estructura cristalina mediante la difracción de rayos X, efectuamos el tratamiento que se describe a continuación sobre la solución procedente de la experiencia N° 10 (cuadro VIII):

Volumen: 910 cc.; composición: 25,40 grs. Fe²⁺/lt; 41,62 grs. Fe³⁺ /lt.
21,36 " TiO₂/lt; 238,67 " SO₄H₂ libre/lt.

El I.A. correspondiente: 11.1. Comenzamos por neutralizar parte del SO₄H₂ libre con Ca(OH)₂ (20), sobre la base de la cantidad teóricamente necesaria: 220 grs., que se adicionaron lentamente, agitando continuamente; pero debido a la formación de grumos de SO₄Ca que englobaban gran parte del Ca(OH)₂, solo se logró una neutralización parcial del ácido; se filtró por embudo de buchner, obteniéndose un volumen de filtrado igual a 611 cc., que contenía la misma concentración de TiO₂ que la solución primitiva: 21,36 grs. TiO₂/lt y 136,45 grs. SO₄H₂ libre /lt; I.A. = 639.

Esta solución se sometió a la electrólisis para reducir la mayor cantidad posible de Fe³⁺ a Fe²⁺, en vaso de 1 lt. con electrodos de grafito (densidad de corriente: 0.9 amp./cm², 13 volts, temperatura de la solución: 50 minutos a 60-72°C, 20 min.; 72°-60°C); se observó ataque muy intenso del ánodo. Se adicionaron 110 grs. de Ca(OH)₂ para neutralizar el SO₄H₂ liberado y se filtró; volumen final: 495 cc.; contenido: 37,24 gr. Fe²⁺/lt, 30,53 gr. Fe³⁺ /lt., 21,39 grs. TiO₂ /lt, 0,52 gr. SO₄H₂ libre/lt (I.A. = 0.02).

Se sometió nuevamente a la electrólisis (dens. de corriente: 0.9 amp/cm², 20 volts; temp.: 10 min. a 42-56°C, 15 min. a 56-74°C, 10 min. 74-84°C.) volumen final: 460 cm³; contenido: 46,54 gr. Fe²⁺/lt; 26,43 gr. Fe³⁺ /lt; 22,53 gr. TiO₂/lt; 2,74 grs. SO₄H₂ libre/lt (I.A. = 0.12).

Se efectuó la hidrólisis de esta solución, vertiéndola fraccionadamente en un vaso de ppdo de 2 lts. provisto de agitador mecánico, refrigerante de reflujo y termómetro, el cual contenía 100 cc. de agua destilada a 98°C en el momento de iniciar la adición; se agregaron 120 cc. de la solución a hidrolizar y 20 cc. de solución de SO₃H₂, calentando a ebullición, se hizo marchar el agitador a 120 RPM; a los 25 minutos se efectuó la segunda adición de 120 cc. y 5 cc. de soln. de SO₃H₂; a los 10 minutos de efectuada

ésta última se agregaron otros 120 cc. seguida luego por la última, de 100 cc. La duración total de la ebullición fué de $9\frac{1}{2}$ horas; la concentración del líquido al iniciarse aquella era: 18.34 grs. TiO_2 /lt y 59.4 grs. de Fe total/lt. Se dejó en reposo 48 horas y se filtró por buchner; el volumen del filtrado era de 505 cc. (A). El precipitado se lavó sobre el embudo con un gran volumen de agua adicionada de solución de SO_3H_2 (20%): (600 cc. en 4 porciones, alternadas con lavaje con agua destilada caliente (1000 cc. en 4 porciones). El precipitado se trató luego con solución caliente de metabisulfito de sodio al 10% (100 cc. en dos fracciones), dejando en contacto 15 minutos cada vez. Se lavó luego con 100 cc. de SO_4H_2 al 5% caliente, y luego con 400 cc. de agua destilada caliente. A continuación se trasladó el precipitado, contenido en el papel de filtro, a una cápsula de porcolana tarada, se desecó y carbonizó el papel; luego se calentó a la menor temperatura posible para quemar el carbón residual. Se obtuvo finalmente un residuo fuertemente coloreado en rojo ladrillo, evidentemente impurificado por Fe_2O_3 , siendo su peso de 10.65 grs. (B).

El filtrado (A) contenía 2.2422 grs. de TiO_2 no ppdo, es decir, que la hidrólisis había precipitado el 78.4% del TiO_2 contenido en la solución.

El residuo (B) se introdujo en un vaso de precipitado de 500 cc. y se trató con 21 cc. de SO_4H_2 concentrado, en caliente, para disolverlo; se pudo observar el aumento gradual de la viscosidad del líquido, señalado por Parravano y Caglioti (21), realizándose el fenómeno como si las partículas de TiO_2 absorbieran el SO_4H_2 hinchándose y formando una masa homogénea, de naturaleza coloidal. Una vez fría, agregamos 80 cc. de agua destilada fría, 30 cc. de soln de SO_3H_2 y 10 grs. de metabisulfito de sodio (destinados los dos últimos reactivos a mantener reducido al Fe existente); el líquido resultante era turbio, viscoso y de color blanco amarillento; volumen: 170cc. La solución contenía 6.26% de TiO_2 y aproximadamente 6.26% de SO_4H_2 libre, es decir, un I.A. = 1.

Se hidrolizó la solución obtenida por calentamiento con 290 cc. de agua destilada hirviente (concentración inicial de la solución: 2.31% de TiO_2); se mantuvo la ebullición durante 2 horas y se dejó en reposo durante 16 horas; se filtró por buchner, siendo el volumen del filtrado final de 360 cc.

conteniendo 2.1214 grs. de TiO₂ no ppdo.

El ppdo se trasladó a un vaso, se removió en presencia de 100 cc. de SO₄H₂ al 5% , con el cual se dejó en contacto 5½ horas; se agregaron luego 100 cc. de solución de metabisulfito de sodio al 5%, se calentó a ebullición durante 30 minutos y se dejó en reposo 4 horas; se filtró por buchner y se lavó con 200 cc. de agua destilada caliente. Se desecó en estufa a 105-110°C, y luego a 300°C durante ½ hora. Se pesó el TiO₂ restante: 6.59 grs.

Antes de proceder a la calcinación del pigmento, se le adicionó 0.65 cc. de una solución de Cl₂Ca al 10% (aproximadamente el 1% de su peso); se empastó con 10 cc. de agua destilada y se desecó en estufa a 105-110°C; peso final 8.695 grs. El objeto de dicho agregado, basado en la patente (44), fué el de mejorar el color del pigmento, que exhibía un tono amarillento.

Calcinación del bióxido de titanio y reconocimiento de su estructura cristalina

El TiO₂.H₂O precipitado tiene poca opacidad, por lo cual se lo calcina para que aparezcan sus mejores propiedades pigmentarias, con lo que se elimina a la vez el H₂O y el SO₄H₂ (retenido éste último en la proporción del 4 al 8 %, expresado como SO₃, según la concentración de la solución original), y se eleva su índice de refracción. Durante ésta etapa se produce el aumento de tamaño de las partículas pequeñas, que se controla de manera que cuando abandonan el horno posean un diámetro medio comprendido entre 0.3-0.8 μ. Puesto que la máxima difusión de la luz se obtiene con partículas que poseen un diámetro igual a la mitad de la longitud de onda de la luz incidente, el tamaño medio de partícula para el caso de la luz blanca es de alrededor de 0.3 μ.

El precipitado obtenido por hidrólisis contiene habitualmente cierta proporción revelable de anatasa finamente dividida, aunque estos cristales no se hallan bien desarrollados; en la mayoría de los casos, por desecación o calentamiento estos se transforman completamente en la forma anatasa. Pero independientemente de la estructura primitiva del TiO₂ hidratado, el índice de refracción puede también ser regulado por calcinación. Por lo general se tiende a obtener el pigmento bajo la forma de anatasa (n= 2.55); pero a tem.

peraturas mas elevadas (920-1200°C) y en presencia de algunos agentes de transformación, se produce la conversión a rutilo (forma cristalina más estable a altas temperaturas del TiO_2), con lo que el índice de refracción aumenta a 2.75. Pero simultáneamente las partículas sufren un aumento de tamaño y el producto resultante presenta una consistencia arenosa, áspera, de mal color (amarillo), bajo poder cubriente a pesar del mayor índice de refracción, todo lo cual lo hace inapto como pigmento. Por ello en la industria, durante mucho tiempo, se evitaba la transformación de la anatasa en rutilo. En los últimos años se trabaja en condiciones tales que se obtiene la transformación a temperaturas de calcinación bajas, o por adición de un compuesto que la promueve durante esa operación. En el primer método se recurre a la modificación del procedimiento de hidrólisis mediante la adición de núcleos coloidales (obtenidos, p.ej. por hidrólisis de soluciones de (Cl_4Ti) en los cuales es posible identificar la presencia de cristales de estructura rutilo; por desecación del TiO_2 hidratado obtenido por la hidrólisis subsiguiente, se obtiene solamente la forma anatasa, pero por calcinación se convierte fácilmente en rutilo. En el segundo método el acelerante (ZnO , mezcla de ZnO y MgO , Sb_2O_3 , etc.) se agrega en pequeña proporción al producto hidratado lavado, antes de la calcinación (22, 23, 25, 26, 45).

Para la identificación del rutilo se han propuestos varios métodos, tales como la determinación del peso específico, doble refracción y constante dieléctrica, pero el método más seguro es el examen roentgenográfico. Este consiste en exponer el material pulverizado bajo un haz de rayos X monocromáticos y fotografiar la radiación difractada sobre un film cilíndrico; los cristales actúan como una red de difracción, obteniéndose sobre la película un espectro de líneas que permite identificar el cristal.

Parte experimental.- El TiO_2 hidratado obtenido en la última operación se dividió en dos fracciones, contenidas en cápsulas de porcelana, que se introdujeron en una mufla y se calentaron a las temperaturas y durante los períodos siguientes:

Nº 1: 1½ horas a 380-400°C.

Nº 2: 4 horas a 410-430°C.; ésta se dividió a su vez en dos fracciones,

• una de las cuales, la

Nº 3: se le agregó el 1.2% de su peso de una mezcla de ZnO y MgO (partes iguales) (45), se empastó con agua destilada y se desecó en la estufa; ambas muestras (Nº 2 y Nº 3) se calcinaron en la mufla durante 5½ horas a 920-930°C.

Para disponer de un elemento de comparación, calcinamos durante 5½ horas a 860-910°C dos muestras de TiO2 purísimo B.D.H., una sin agregado alguno de agentes de transformación cristalina, y la otra empastada con el 1.5% de su peso de la mezcla de ZnO y MgO; muestras Nº 4 y 5 respectivamente. Se reservó una muestra del TiO2 purísimo sin tratamiento término alguno: la Nº 6, cuya estructura cristalina era lógico suponer debería corresponder a la de la amatasa.

Se determinó el TiO2, y el Fe2O3 contenido en estas muestras, de acuerdo a los métodos que se recomiendan en la obra de Scott (12): disgregación, determinación del TiO2 por reducción y del Fe por colorimetría con SCN(NH4).

Resultados:

	<u>Nº 1</u>	<u>Nº 2</u>	<u>Nº 3</u>	<u>Nº 4</u>	<u>Nº 5</u>	<u>Nº 6</u>
TiO2	99.75	98.91	97.29	99.40	97.81	99.7
Fe2O3	0.40	0.41	0.44	vest.	vest.	----

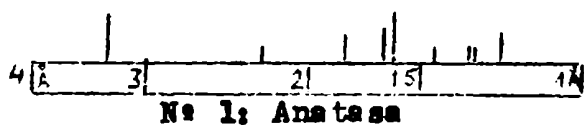
En el Instituto de Física de esta Facultad y bajo la dirección del Ing. Ernesto E. Galloni practicamos el reconocimiento de la estructura cristalina de las seis muestras, - Se utilizó la instalación de rayos X existente en dicho laboratorio, consistente en un equipo standard de la General Electric X-Ray Corporation, empleándose la radiación K_{α} del Cu, homogeneizada por pasaje a través de un filtro de Ni, y una cámara de Debye-Scherrer de 28.8 mm. de radio. Se operó con 32 kV y 15 mA.

Las muestras Nº 1 y Nº 2, después de un tiempo de exposición de 1 hora, presentaron los espectros de la amatasa y del rutilo, respectivamente, a continuación se exponen los espaciados característicos y las intensidades relativas (estimadas a simple vista) de las líneas que corresponden a ambos tipos de estructura (52).

Nº 1		
n	espaciados, caracteres. Å	Intensidad relativa
1	3,314	fuerte
2	2,256	débil
3	1,827	regular
4	1,647	regular
5	1,621	fuerte
6	1,458	regular
7	1,330	débil
8	1,314	débil
9	1,226	regular

Nº 2		
n	espaciados, caracteres. Å	Intensidad relativa
1	3,090	fuerte
2	2,373	fuerte
3	2,205	débil
4	2,106	regular
5	1,983	débil
6	1,648	m. fuerte
7	1,595	fuerte
8	1,458	débil
9	1,419	débil
10	1,350	fuerte
11	1,313	regular

Los gráficos siguientes corresponden a la representación de la posición de los espaciados característicos de la anatasa y del rutilo, ubicados en el eje horizontal en escala logarítmica:



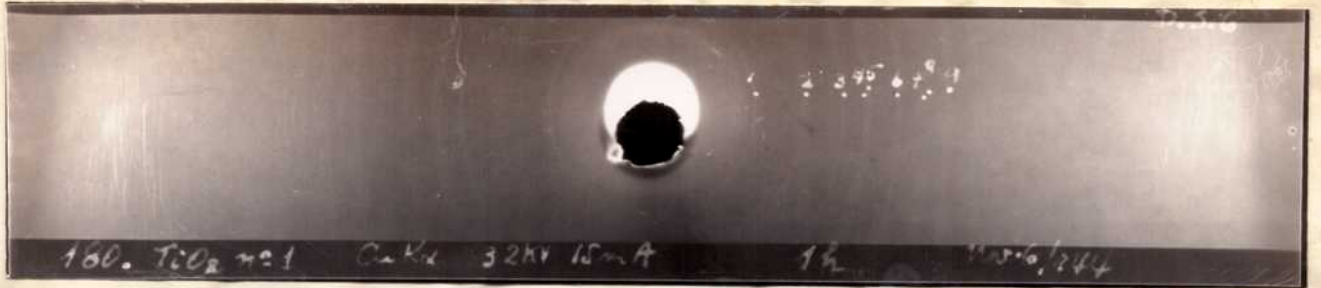
La muestra Nº3 dió el espectro del rutilo después de una exposición de $1\frac{1}{2}$ horas.

La Nº4 presentó un espectro con líneas del rutilo y de la anatasa (transformación incompleta), además de algunas más débiles que se deberian a la impurificación de la muestra con partículas procedentes del refractario de la mufla. Tiempo de exposición: $1\frac{1}{2}$ horas.

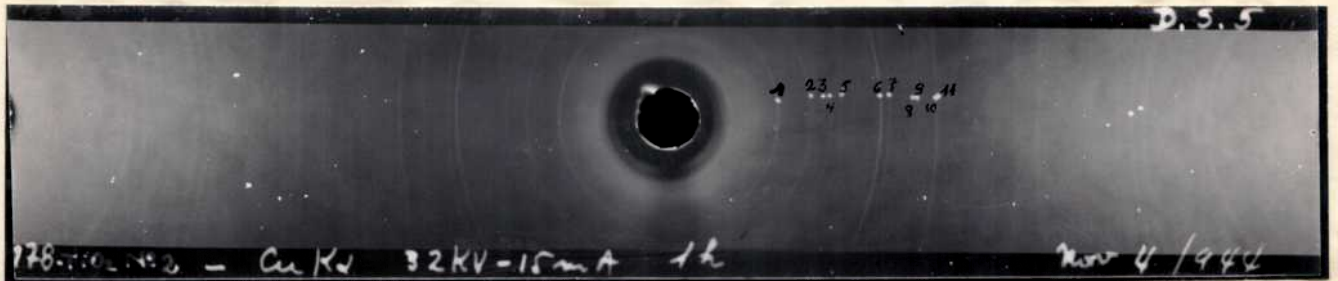
La Nº 5 produjo el espectro del rutilo muy nítido, con 1 hora de exposición. La Nº 6 dió las líneas de la anatasa; exposición: 1 hora 5 minutos.

De los resultados obtenidos se deduce que a temperatura elevada y por calentamiento prolongado, la transformación de estructura cristalina se produce independientemente de la presencia de agentes de transformación.

En lo que sigue incluimos las copias en positivo de los espectros de difracción obtenidos:-



Anatasa



Rutilo



Rutilo



Anatasa + Rutilo



Rutilo



Anatasa.

Conclusiones:

- 1.- La comparación de las leyes de TiO_2 de los concentrados procedentes de las arenas ferruginosas de las playas bonserenses, con las de las arenas de la India y del Brasil, da una idea inmediata de la pobreza en dicho óxido del mineral disponible.-
- 2.- Contrasta la asociación íntima de la magnetita con la ilmenita en los concentrados magnéticos estudiados, que hacen imposible una separación de aquellas por medios físicos, con la de la magnetita titanífera de los Montes Adirondacks (E.E.U.U.), tan fácilmente dissociable en ilmenita y magnetita por molienda y separación magnética.
- 3.- Es factible la metalización de la mayor parte del Fe combinado en el mineral si la reducción se efectúa en el horno y con la atmósfera reductora adecuada, y si al mismo tiempo se hace abstracción del elevado consumo de combustible necesario. La lixiviación del material reducido debería llevarse a cabo con soluciones de $Cl_3Fe + Cl_2Fe$ y sobre la base de la producción de Fe electrolítico barato y de la existencia de un mercado que lo absorbiera (p. ej.: fabricación de objetos por compresión de metales en polvo (55)). Mas aún: creemos imposible la aplicación exitosa de ningún procedimiento de disolución del TiO_2 contenido en el mineral, que no elimine previamente la mayor parte del Fe existente y no lo recupere luego bajo la forma sugerida ó en la de un compuesto de valor mucho más elevado que el del $(SO_4Fe.7 H_2O)$.
- 4.- La disgregación directa del mineral con SO_4H_2 concentrado ó diluido, exige un consumo excesivo de reactivo en relación al porcentaje elevado de mineral que resta sin atacar, así como como gran proporción de agentes reductores y conduce a la obtención de cantidades enormes de $(SO_4Fe.7 H_2O)$; p.ej.: si se supone una disgregación sulfúrica que alcanzara un 95% de rendimiento, sobre un concentrado magnético de composición semejante a la muestra N° 2a., se obtendrán, por cada 1.000 kgs. de magnetita, 2.513kgs. de dicha sal, admitido que no se agregase como reductor a la solución, virutas o desechos de hierro viejo, en cuyo caso dicha cifra se elevaría mucho más,-
Comparada con aquella, resulta irrisoria la cantidad de 105 kgs. de TiO_2 que se podría obtener sobre la base del rendimiento supuesto.
- 5.- La disgregación directa del mineral con reducción electrolítica simultá-

FOFPA

nea puede dar rendimientos favorables si se opera con densidad de corriente alta, con ClH concentrado y si se recupera el Fe electrolíticamente.

6.- El tratamiento posterior de la solución de sulfato de titanio para la obtención del $(TiO_2.H_2O)$ por hidrólisis requiere la concentración de grandes volúmenes de líquidos y un cuidadoso control del índice de acidez y la permanencia del Fe al estado reducido.

7.- Es de máxima importancia el control de la temperatura y del tiempo de calcinación para la obtención del pigmento, así como el reconocimiento roentgenográfico de la marcha de la transformación de la estructura cristalina del pigmento.

8.- Se sugiere el estudio de las perspectivas de fabricación de pigmentos titánicos a partir de ilmenita importada (p. ej., del Brasil), hasta tanto no se descubra en el país alguna fuente de materia prima con la riqueza en TiO_2 requerida.

-----ooOoo-----

Américo Anacleto

BIBLIOTECA
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1). Posibilidades de explotar la arena ferruginosa existente en la costa de la Provincia de Buenos Aires. N. L. Lannefors (Publicación N° 63. División Gral. de Minas, Geología e Hidrología). 1929.
- (2). Posibilidades de explotar el hierro que contienen los médanos cercanos a la costa sur de la Pcia. de Bs. As. N. L. Lannefors. (Public. N° 76. Div. Gral. de Minas, Geología e Hidrología). 1930.
- (3) Problemas metalúrgicos sobre el tratamiento de la arena ferruginosa de la costa atlántica de Buenos Aires. Sven Wasman. (Public. N° 64. Dir. Gral. de Minas, Geología e Hidrología). 1929.
- (4). Dana's Textbook of Mineralogy. E. S. Dana y W. Ford. 1932. J. Wiley and Sons.
- (5). Estudio sobre las arenas ferruginosas de Necochea. Pedro T. Vignau. 1926.
- (6). Los yacimientos de hierro de la República Argentina. A. E. Riggi y R. Croce. (Museo Argentino de Ciencias Naturales). 1937.
- (7). O titanio na costa de Espirito Santo. S. Proes Abreu. 1933.
- (8). Estadísticas mineras de la Nación. Año 1942. S. Fenoglio Preve. (Pub. N° 128. Dir. de Minas y Geología).
- (9). Los yacimientos de minerales y rocas de aplicación de la República Argentina; su geología y relaciones genéticas. V. Angelelli. 1941. (Boletín N° 50. Dir. de Minas y Geología).
- (10). Las corrientes atmosféricas de la Patagonia y su posible utilización en la electrosiderurgia y otros fines industriales (Informe preliminar R. Croce. 1938. (Museo Argentino de Ciencias Naturales).
- (11). Technical Methods of Ore Analysis. Low, Weinig and Schoder. 1939. J. Wiley and Sons.
- (12). Standard Methods of Chemical Analysis. W. R. Scott. 1939. Van Nostrand.
- (13). Análisis Químico Cuantitativo. H. Willard y W. H. Furman. 1935. M. Marín.
- (14). Enciclopedia de Química Industrial. F. Ullmann. Vol. VIII.
- (15). Traité de Chimie Minerale. Vol. V. Pascal.
- (16). Protective and Decorative Coatings. Vol. II. J. Mettello. 1942.-
- (17). Titanium. W. M. Thornton, Jr. American Chemical Soc. Monograph N° 33.
- (18). Industrial Minerals and Rocks. The American Institute of Mining and Metallurgical Engineers. 1937.-
- (19). Brasil. Recursos. Possibilidades. (Ministerio das Relações Exteriores). 1942.-
- (20). Estudio sobre la utilización de las arenas magnética titanífera de Necochea. Dr. Augusto Chaudet. 1936. (inédito).
- (21). The Thermal Precipitation of Hydrated Titanium Oxide from Titanium Sulfate Solutions. W. R. Plechner. Columbia University. 1932. (Tesis). Id. en colaboración con A. R. Hixson en Ind. Eng. Chem. 25, 262 (1933).
- (22). Investigación sobre las soluciones de bórico de titanio en ácido sul-

B. O. P. I. N. A.

fúrico y sobre las propiedades de los productos que se obtienen por hidrólisis y por diálisis. N. Perravano y V. Caglioti. Gazzeta Chimica Italiana. 64, 429-50 (1934).

- (23). Propiedades pigmentarias del bióxido de titanio. Id. Id. IX Congreso Internacional de Química Pura y Aplicada. Madrid. 1934. Vol. II. 314-19
- (24). Titanium Dioxide. Precipitation factors affecting pigment properties. C. Lizzorio and L. M. Work. Ind. Eng. Chem. 29, 213-17 (1937).
- (25). Titanium Dioxide. S. G. Tinsley. Journal of the Oil and Colour Chemists' Association. 26, 141-50 (1943).
- (26). Development and Progress of Titanium Dioxide and Titanium Pigments. A. N. C. Bennett and W. Woodhall. The Oil and Colour Trades Journal, 104, 798-805 (1943).
- (27). The Manufacture of Titanium Pigments and their use in Paper-Making. I. E. Weber and W. Woodhall. World's Paper Trade Review. 103, 1155 (1935)
- (28). Titanium Pigments. D. Wait. Oil and Colour Chemists' Association Journal. 18, 143-52 (1935).
- (29). Production of Sponge Iron. Williams, Barrett and Larsen. Bureau of Mines Bulletin N° 270. (1927).
- (30). Electrolytic Iron from Ilmenite. Monk and Traill. Canadian Chemistry and Metallurgy. 10, 137-9 (1926).
- (31). Metallization of the Iron Content in Ilmenite with Rotary Type Furnace. Traill, Mc Clelland and Johnston. Canadian Dept. of Mines. Mines Branch. 1928. Report N° 307. p. 88-94.-
- (32). Pure Iron Powder. A. H. Allen. Steel. 104, 43-54 (1939).
- (33). Determination of metallic iron in sponge-iron. C. E. Williams and A. A. Anderson. Ind. Eng. Chem. 14, 1057 (1922).
- (34). Reduction method for the quantitative determination of titanium dioxide. H. Skolnik and W. M. Mac Babb. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 12, 672-3 (1940.).
- (35). Modified Jones' reductor. J. E. Edwards. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 12, 673 (1940).
- (36). Influencia de la densidad de corriente sobre el rendimiento durante la reducción electrolítica de sulfato férrico (en presencia de sulfato titánico). Y. Grachev. Trudy Ural Ind. Inst. im. Kirova. 1938, N° 6, 76-84 (Chemical Abstracts, 33, 8505 (1939)).
- (37). Descomposición electrolítica de concentrados de titanio-magnetita. K. Y. Grachev. Novosti Tekhniki. 1940, 11, 12, 42 (Chem. Abstr. 1941).
- (38). Descomposición de concentrados de titanomagnetitas con ácido sulfúrico diluido, con reducción electrolítica simultánea. K. Y. Grachev. J. Applied Chem. (U.S.S.R.) 13, 1126-34 (1940) (Chem. Abstr. 35, 2286, (1941)).
- (39). Patente francesa N° 676.281. Soc. Miniere "La Barytine" 6-VI-29 (Chem. Abstr. 24, 2844 (1930)).
- (40). Arenas magnéticas. IV. Reducción catalítica de arena magnética y de otros óxidos metálicos. K. Iwasé y M. Fukusima. Science Repts. Tohoku Imp. Univ. 18 Ser. 22, 301-27 (1933). (Chem. Abstr. 27, 4759 (1933)).

REFERENCIAS

- (41). Concentrado de titanio de alta calidad por reducción con carbón mineral. M.E. Zborovskii y E.V. Germogenova. Trans. All. Union Sci. Research Inst. Econ. Mineral. (U.S.S.R.) N° 68, 13-28 (1935) (Chem. Abstr. (1936)).
- (42). Reducción de mineral de hierro. Pat. sueca N° 86.232. 5-V-36.
- (43). Sponge iron. Williams, Barrett y Larsen. Bur. of Mines, Repts. of Investigations N° 2656, 14 pp. (1924).
- (44). U.S. Pat. N° 2.266.260. 16-XII-41.
- (45). Id. id. N° 2.275.856. 10-III-42 (Chem. Abstr. 36, 4359 (1942)).
- (46). Purificación de soluciones en la fabricación de dióxido de titanio. A.A. Milinskii. J. Chem. Ind. (U.S.S.R.) 13, 1098-1101 (1936) (Chem. Abstr. 31).
- (47). X-Ray studies on the hydrous oxides. X. Anatese and rutile modifications of titania. H.B. Weiser, W.O. Milligen and E.L. Cook. J. Phys. Chem. 45, 1227-34 (1941).
- (48). U.S. Pat. 2.280.508. 21-IV-42.
- (49). Brit. Pat. 214.483. 30-V-23 (Chem. Abstr. 18, 2584 (1924)).
- (50). Titaniferous Ores from Adirondack. P. J. Oliver. Iron Age. 149, 53-9 (1942).
- (51). Pat. alemana 554.769. 23-VI-20 (Chem. Abstr. 26, 6079 (1932)).
- (52). International Critical Tables.
- (53). The Structure of Crystals. R. W. G. Wyckoff. 2nd. ed. American Chemical Soc. Monograph N° 19.
- (54). Atomic Structure of Minerals. W.L. Bragg. 1937. Cornell University Press.-
- (55). A Course in Powder Metallurgy. W.J. Beesa. 1943. Reinhold Publishing Corp.