

## Tesis de Posgrado

# Contribución al estudio para obtener alúmina a partir de arcillas o caolines

Adler, María Luisa A.

1955

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](http://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](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Adler, María Luisa A.. (1955). Contribución al estudio para obtener alúmina a partir de arcillas o caolines. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0842\\_Adler.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0842_Adler.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Adler, María Luisa A.. "Contribución al estudio para obtener alúmina a partir de arcillas o caolines". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1955. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0842\\_Adler.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0842_Adler.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

- - -

RESUMEN

CONTRIBUCION AL ESTUDIO PARA OBTENER ALUMINA  
A PARTIR DE ARCILLAS O CAOLINES

- - -

Tesis presentada por  
MARIA LUISA AMALIA ADLER  
1955

-

*Rev. de Tesis! 842*

## RESUMEN

Considerando la importancia industrial que actualmente tiene el aluminio, y que se lo obtiene a partir de la sílice, es de interés fundamental obtener la misma por métodos económicos. Actualmente aún está ampliamente difundido el método Bayer, que utiliza como materia prima la bauxita. La existencia de este mineral es reducida y los yacimientos que actualmente se explotan contienen un alto tenor en sílice. Como ésta molesta en forma considerable, se han ideado mejoras como ser elaboración posterior de los residuos. Pero aún así es de importancia encontrar un método racional que permita trabajar con los abundantes materiales como ser arcillas, esolines, etc. De los distintos métodos encontrados en la literatura, nos ha parecido que el único racional, que permite utilizar el sub-producto y recuperar los reactivos es el método cal-soda.

Se basa en la calcinación del material con carbonato de calcio y de sodio de manera de obtener el ortosilicato de calcio cuyas relaciones molares son  $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 2:1$  y el aluminio con  $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3$  igual a 1:1.

El producto, previa molienda, es tratado con agua para extraer el aluminato formado y éste es sometido a los procedimientos usuales.

El sub-producto puede ser elaborado para obtener cemento portland y se puede prever una recuperación alta de carbonato de sodio.

Es importante señalar que las variables estudiadas indican que es éste un método que requiere un control estricto para evitar variaciones notables en los resultados.

Como materia prima se utilizaron caolines y arcillas argentinas, muy abundantes por cierto. Se obtuvieron mejores resultados con las últimas.

Del estudio de las condiciones de calcinación en lo que se refiere a temperatura y tiempo, se ve que el mejor dato es obtenido trabajando durante una hora a 1300°C.

Las relaciones molares se hicieron variar en el entorno de las teóricas, obteniéndose muy buenos resultados para la muestra que tenía  $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 2,1$  y  $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$  igual a 0.9.

Respecto a la lixiviación, conviene efectuarla durante una hora a 60°C.

Se trabaja con una cantidad de agua igual a 3 veces el peso original del producto calcinado, lavándose luego 3 veces con una cantidad igual, en total, a la empleada en la lixiviación.

Esta se efectúa añadiendo carbonato de sodio a fin de llevar la relación  $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$  a 1.6 para evitar una prematura hidrólisis. Pero en el caso de la arcilla persiste aún así el peligro de que el aluminato se descomponga antes del tiempo oportuno. Para evitarlo, se estudiaron sustancias orgánicas conteniendo grupos oxhidrilos. De todas ellas el mejor resultado lo dió el azúcar común (sacarosa), por lo cual se añade éste tanto al agua de lixiviación como a las de lavado en un 1%.

Los resultados obtenidos son muy satisfactorios y recomendamos el estudio de este método, que puede ser la solución del problema de obtención de alúmina en el futuro, en una planta semi-industrial,

*H. J. Margherita*

*usado*

MINISTERIO DE EDUCACION  
UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

CONTRIBUCION AL ESTUDIO PARA OBTENER ALUMINA  
A PARTIR DE ARCILLAS O CAOLINES

TESIS, 842

Tesis presentada por  
MARIA LUISA A. ADLER  
para optar al título de Doctora en Química.

**Al Sr. Andrés Belmonte -**

**Al Dr. Horacio J. Margheritis -**

Agradezco al Sr. Iván Molnar, Presidente de Litopón Bella Vista S.A., cuya gentileza me ha permitido llevar a cabo el presente trabajo en el Laboratorio de Investigaciones del citado Establecimiento.

A la Firma Cerámica Industrial Haedo S.A., agradezco el haber puesto a mi disposición los Hornos de Ensayo Industrial que figuran en este trabajo.

GENERALIDADES

## EL ALUMINIO

### Breve reseña histórica (1)

Ya en la antigüedad, citado entre otros por Herodoto (500 a/J.C.), se conocían sustancias conteniendo aluminio pero se cree que las mismas eran mezclas de sulfatos de aluminio con sulfatos de hierro ya que informa que las mismas se oscurecían por acción del granate. Se las designaba con el nombre genérico de alumbres y comprendían la sal que hoy denominamos con ese nombre además de sales parecidas. Eran muy apreciadas para teñir y con el tiempo se le asignó el nombre de alumbre a la sal verdadera.

Se lo clasificó entre los vitriolos junto con los sulfatos cúprico y ferroso. En 1684, M. Ettmüller descubrió que por acción del ácido sulfúrico sobre el caolín se obtenía dicha sustancia. Mientras que una teoría suponía que la base que entra en la formación del alumbre era de naturaleza calcárea, F. Hoffmann sostenía que era una tierra auténtica y distinta. A.S. Marggraf demostró en 1754, que la tierra que lo forma es distinta de la cal, existe en todas las arcillas, puede ser extraída por medio de ácido sulfúrico dejando como residuo sílice y que las arcillas más blancas están formadas por ésta y la base terrosa del alumbre.

Su nombre se debe a Guyton ya que éste era de la opinión de que, siendo el alumbre (alum) una sal aluminosa (sal alumineux), el nombre del elemento debería ser aluminio. Este nombre pasó tanto al castellano como al inglés mientras que en alemán continúa llamándose Tonerde.

Se había encontrado ya que el sulfato de aluminio no cristalizaba o lo hacía mal en ausencia de sales alcalinas pero que sí

lo hacía en presencia de orina en estado de putrefacción. La explicación es que el amoníaco formado pasa a sulfato de amonio dando origen al alumbre amónico. Reemplazando la orina por potasa precipitaba una sal pero Bergman y Scheele consideraban a la potasa como impureza y no como parte integrante de la sal. Marggraf y más tarde Lavoisier corrigieron este error de concepto y Vauquelin y Chaptal emitieron la teoría de que era parte tan esencial como el sulfato de aluminio, pudiendo reemplazarse por amoníaco. Encontraron asimismo que el alumbre puede ser obtenido directamente por acción del ácido sulfúrico sobre la alunita, sin añadido de potasa ya que ésta la contiene.

En 1785, P.J. Macquer tuvo la idea de que en el caso de la base terrosa del alumbre se trataría de una sustancia semejante a otros productos de dicho nombre, todas ellas relacionadas con metales y Baron demostró algunas propiedades metalíferas del aluminio pero falló en la obtención del mismo por reducción. En 1782, Lavoisier predijo que la base terrosa, o sea la alúmina no es otra cosa que el óxido de aluminio y que la afinidad de éste por el oxígeno es tan grande que el carbono no lo reduce. En general, emitió la teoría de que las así llamadas tierras no son otra cosa que óxidos. Davy trató de aislar el metal electrolizando una mezcla de alúmina y óxido mercuríco, sin éxito; hizo pasar entonces una corriente eléctrica a través de una mezcla de alúmina y potasa fundidas y obtuvo un depósito metálico que se descomponía por acción del agua, dando una solución que contenía alúmina. El depósito, aparentemente, era una mezcla de metal alcalino y aluminio pero no logró aislar este último. Fundiendo hierro por medio de un arco eléctrico en contacto con alúmina demostró que se formaba una aleación de ambos metales. B. Silliman fundió alúmina sobre carbón con llama de oxí-hidrógeno y encontró glóbulos metálicos en la masa fundida. Se puede presumir que estos glóbulos eran aluminio metálico pero como se oxí

daban inmediatamente con una luz brillante no los pudo aislar. En 1824, H.C. Oersted informó que había obtenido aluminio por acción de amalgama de potasio sobre cloruro de aluminio, destilando el mercurio del producto obtenido. No se sabe con certeza si era aluminio o una aleación del mismo con potasio. Fogh, sin embargo, lo supuso aluminio puro y como tal lo presentó a la Sociedad Científica Danesa.

J.J. Berzelius trató de obtenerlo por acción del potasio sobre criolita pero, como luego se demostró, falló en su intento por usar un exceso del mismo y sólo logró una aleación descomponible en agua. De haber usado exceso de criolita, hubiera triunfado. En 1827, F. Wöhler obtuvo aluminio en forma de polvo gris por acción del potasio sobre el cloruro y H. St. Deville por reducción del cloruro con sodio. Este mismo autor trató de reducir compuestos de aluminio con carbón y, simultáneamente con R. Bunsen, lo obtuvo por electrólisis.

De ahí en adelante la obtención del aluminio pasó a la escala industrial, antes que nada en Francia ya que su emperador creía con él aliviar la carga de los soldados. El primer método fue el electrolítico pero el alto costo de la corriente impulsó a la industria a utilizar álcalis. Pero en esa época se estaba desarrollando la maquinaria dinamo-eléctrica, Grätzel en 1853 y Kleiner en 1856 proyectaron la obtención del aluminio por vía electrolítica entrando ésta en su auge cuando Hall y Héroult desarrollaron el método electrolítico con una solución de alúmina en criolita fundida, casi simultáneamente en Estados Unidos y Francia.

Para demostrar el auge de la industria, el aluminio, que en abril de 1856 y como rareza química valía 1.000 francos el kilogramo, pasó en agosto del mismo año a valer 300 fr. y en 1862 a 130 fr. el kgr.

En 1919, la producción mundial en toneladas métricas era:

Austria	Canadá	Francia	Alemania	G. Bretaña	Italia	Noruega
5000	15000	15000	15000	10000	4000	4000

Suiza	E.E.U.U.
15000	900000.

Antes de la guerra se tenía (2):

Austria	Canadá	Francia	Alemania	G. Bretaña	Rusia	Noruega
20.000	55000	43000	180000	24000	50000	26000

Suiza	E.E.U.U.
28000	110000

Presencia del aluminio en la naturaleza.

El aluminio no se encuentra nunca en la superficie terrestre en estado metálico. Pero sus compuestos con oxígeno, silicio, fluor, etc. son sumamente abundantes, están distribuidos formando parte de las arcillas y tierras. F.W. Clarke ha calculado la composición promedio de la litósfera y el contenido de la alúmina en ella es del 14.89%. Es el metal más abundante en la corteza terrestre siendo los siguientes datos ilustrativos: en la litósfera: 7.85 %; teniendo en cuenta también la hidrósfera y la atmósfera, es del 7.30%.

Hasta el momento, de todos los minerales que lo contienen sólo son de importancia industrial para extraerlo la bauxita y la criolita. Es raro encontrar aluminio puro en la naturaleza y así mismo es raro hallar alúmina pura, aunque existe como tal bajo los nombres de corindón y esmeril.

Forma a veces parte de aguas naturales, sobre todo en regiones volcánicas y como componente de las mismas se le atribuyen ciertas cuali

dades curativas. En lo que respecta a la relación del aluminio con los seres vivientes, se lo clasifica (3) entre los importantes o al menos no tóxicos para la vida. A veces se lo encuentra en plantas y animales pero si es esencial o no aún no se sabe. Como curiosidad, cabe mencionar que la bacteria *crenothrix polyspora* (4) precipita la alúmina de las aguas que la contienen y que está compuesta en un 33 % por la misma; otros libros especializados en microbiología (5) no lo citan.

### Preparación y producción del aluminio.-

Los métodos son varios y si bien damos a continuación una clasificación general de los mismos, es sólo con carácter ilustrativo ya que el único utilizado es el de electrólisis de una mezcla de alúmina y criolita fundidas.

Se los puede dividir en:

- I) Métodos químicos que implican reducción con: a) metales alcalinos; b) metales distintos que los alcalinos y c) con otros agentes reductores.
- II) Procesos electrotérmicos en los que la corriente actúa como agente calefactor.
- III) Procesos electrolíticos que incluyen: a) la electrólisis de soluciones acuosas de sales de aluminio y b) la de compuestos fundidos.
- IV) Combinación de los métodos II y III o sea que el calor necesario para mantener al producto en estado de fusión es obtenido de la corriente. Este método fué patentado por C. S. Bradley en 1883.

Como ya se mencionó, los primeros en trabajar con sales en estado de fusión fueron Bunsen y Deville que usaban crisoles de porcelana con cátodo de platino y el ánodo, colocado dentro de una célula porosa, era de grafito. Llenaban a igual nivel el crisol y la célula con cloruro

de sodio y de aluminio fundidos, haciendo pasar la corriente y se depositaba el aluminio en el cátodo. Las sucesivas mejoras, tales como usar un revestimiento interior del crisol hecho de grafito que sirviera de cátodo, el añadido de sales, etc., indicaron el camino a seguir.

En 1886, Héroult empleó la criolita pero calentaba exteriormente. Este método es sumamente incómodo por la acción corrosiva de la criolita. Hall lo patentó en los E.E.U.U., pero ambos autores trabajaban sobre los mismos principios. Las pérdidas de fluor se recompensan añadiendo criolita; se añade cada tanto aluminio para reemplazar a la electrolizada. La corriente funde el electrolito y restituye los calores perdidos por radiación y conductibilidad. Los ánodos de carbono son costosos ya que el oxígeno formado los consume rápidamente:



Este no es más que una fórmula aproximada ya que también se forma anhídrido carbónico pero demuestra que por dos átomos de aluminio se consumen 3 de carbono. La cuba electrolítica tiene el fondo de grafito y el aluminio se deposita allí en forma líquida y se le permite salir cada tanto. Respecto a los electrodos cabe añadir que es muy importante su pureza ya que pueden contaminar la alúmina.

Respecto a la temperatura de fusión, los datos varían según los autores y oscilan entre los 900 y 1000°C; se la puede disminuir hasta 868 C por el añadido de espato fluor.

Respecto a la pureza de la alúmina a emplearse, los datos (6) son muy estrictos; si se desea obtener aluminio con un tenor del 99 % la alúmina no debe contener más del 0.45 % de impurezas, siendo éstas óxido férrico y sílice. Si el aluminio debe contener 99.5 %, no deberán exceder el 0.25 %. El contenido en agua no debe ser superior al 1 % y la alúmina no debe ser higroscópica. Algo más tolerantes son los datos de

ta un 2 %.

### Propiedades físicas.-

Es de color gris, brillo metálico semejante al del estaño. No se le conoce forma alotrópica. Su fractura cristalina se hace más fibrosa por acción del trabajo mecánico. Su estructura cristalina es la de un cubo de caras centradas, de aristas de 4.04 - 4.05 Å, con un átomo en cada vértice y uno en cada centro de cara. La distancia mínima entre dos átomos es de 2.35 Å.

El aluminio comercial tiene aproximadamente 99.2 %, siendo sus principales impurezas el hierro y la sílice.

Su peso específico es sumamente bajo: 2.563 para el metal a 4 C. Aumenta al aumentar las impurezas pero no en forma proporcional. Su dureza, tomada en la escala de Mohs está entre 2.0 y 2.5 y mientras que el que contiene 99 % de aluminio es fácilmente cortado con un cuchillo, no lo es que el que contiene 95 %. Es maleable, tanto como el oro y la plata. Permite hacer hojas de 0.000638 mm de espesor siendo la temperatura óptima de trabajo entre 100 y 150°C.

Su conductibilidad calorífica es apreciable y si tomamos como 100 la de la plata, la del aluminio es de 66.5.

La determinación del punto de fusión ha sido difícil porque es casi imposible obtenerlo puro y cualquier impureza lo disminuye. Se lo da como alrededor de los 660°C.

También es considerable su conductibilidad eléctrica. Si tomamos la del cobre igual a 100, Pogendorff había determinado 51.3 pero ese dato tan bajo se debía a las impurezas y la del aluminio puro es 60.3 % la del cobre.

La práctica, sin embargo, indica muchas veces datos inferior-

res y se deben a la capa de óxido que lo recubre y que actúa como aislante.

### Propiedades químicas.-

Una propiedad interesante es su poder de absorción, en general selectivo, de diversos gases. Presumiblemente lo efectúa por encima de los 900°C.

La acción oxidante del aire, con pérdida de brillantez, es muy conocida. La capa de óxido se forma lentamente y no permite que se ataque la capa de aluminio separada por ella del aire. El peso del film es de 0.1 mg. por centímetro cuadrado y si la densidad del óxido es la normal, tendrá un espesor de 0.00002 cm.

La acción del agua depende de las circunstancias pero si lo hace es con formación de hidrógeno e hidróxido de aluminio.

Los hidróxidos alcalinos lo disuelven con formación de aluminatos alcalinos, mientras que la cal, que al principio actúa en forma similar, da un aluminato insoluble que al recubrir el aluminio lo resguarda de ulteriores ataques.

Los ácidos, en mayor o menor grado, lo disuelven. Los haluros de álcalis ayudan al ataque por parte del agua.

### Aplicaciones del Aluminio.-

Sus usos son muy amplios, casi diríamos extraordinarios. Se lo emplea en la fabricación de alambres, barras, tubos, planchas, polvo, hojas, lingotes. En utensilios domésticos ya que en ellos presenta ventajas muy grandes. Su bajo peso lo hace adecuado en equipos de soldados como ser: cantinas, botones, hebillas, etc. En laboratorios y plantas de fábricas. Para instrumental quirúrgico. Sus aleaciones y como tal en bicicletas, automóviles, motocicletas, yates, aeroplanos. Reemplaza al bronce en artefactos eléctricos, teléfonos, y telégrafos. Las hojas de

aluminio se utilizan para envolver, en trabajos de decoración y en forma de polvo en pinturas.

Es muy útil en la industria del acero donde, entre otras ventajas, hace disminuir la ebullición permitiendo un trabajo más tranquilo.

Su peso atómico es de 27.1; el número atómico es 13. Se conocen 5 isótopos del aluminio (7).

### Aleaciones.-

A veces forma soluciones sólidas aunque el caso general es que presenta sólo una mezcla con el o los metales con que se alia. Son muy útiles por ello aquellas en las que una pequeña cantidad de un metal M hace más pronunciadas ciertas ventajas del aluminio o éste actúa en igual forma sobre M.

Se conocen muchísimas aleaciones, (Melin dedica dos tomos de su enciclopedia a las mismas y entre ellas podemos citar las con cobre, plata, oro, calcio, berilio, magnesio, zinc, cadmio, etc.

- - -

### ALUMINA

### Oxidos del aluminio.-

Hasta el momento no se conoce otro óxido de aluminio que aquél en el cual las relaciones de aluminio a oxígeno son de 2:3. Se lo denomina alúmina.

La alúmina cristalina se encuentra en la naturaleza en forma pura como corindón noble, corindón común y esmeril. Se los distingue por su grado de pureza y por su estructura. Los transparentes como el rubí, zafiro, topacio, esmeralda, amatista oriental; los transparentes como el corindón común que carece de color y el esmeril es una mezcla del mismo con hematita o magnetita.

Además de la alúmina coloidal existen la diáspora, bauxita y gibbsita que se diferencian unas de otras por la cantidad de moléculas de agua que entran en su composición.

En estas distintas formas se la encuentra formando parte de las arcillas y caolines que son productos de descomposición de los feldespatos.

La forma de obtenerla en laboratorio o fábrica es precipitándola de soluciones ácidas con álcalis aunque, como se redisuelve, ya Gay Lussac recomendó el uso de amoníaco o de soluciones alcalinas, en las que se encuentra como aluminato con ácidos o anhídrido carbónico. Estos métodos se emplean en parte, otros son anti-económicos. Gay Lussac obtuvo alúmina llevando al rojo alumbre amónico previamente deshidratado. Sin embargo le quedan trazas de ácido sulfúrico.

#### Propiedades de la alúmina.-

Es de color blanco, inodora e insípida. Calentada al rojo da un polvo blanco, voluminoso, pero fundida da una masa blanca, dura, cristalina. Los cristales son del sistema triclinico. El polvo amorfo sometido a la acción de los rayos catódicos cristaliza lentamente. La fractura de los cristales es concoical, no tiene planos de clivaje, puede presentar resacas, el brillo va de adamantino a vítreo. Se conoce una forma alotrópica, la beta alúmina, que pertenece al sistema hexagonal y se supone que es monotrópica con respecto a la forma alfa. La estructura, investigada con rayos X es la de un romboedro idéntico al de la calcita sólo que las relaciones axi les son distintas.

El peso específico de la forma cristalina es de 3.99 pero el de la forma amorfa varía con la temperatura a que fué sometida. Así, Mellor y Holdcroft determinaron los siguientes valores, dados a 15°C :

Calcínada a:	600	700	800	900	1200	1500
	2.62	2.83	3.39	3.53	3.92	3.99

De esta tabla se concluye que sometida a una temperatura de ignición da un valor que coincide con el de la alúmina cristalina.

El corindón es sumamente duro y es rayado tan sólo por el diamante. La dirección de mayor dureza coincide con la del eje principal.

Se toma como punto de fusión el de  $2050^{\circ} \pm 10$  y se cree que su punto de ebullición oscila entre los 3400 y 3700  $^{\circ}\text{C}$ .

Se ha encontrado que durante la calcinación hay un reordenamiento molecular. Se lo encuentra en un gráfico de temperatura-tiempo en el que la temperatura, leído por medio de una termocupla sumergida en la alúmina, no sigue una curva cúbica sino que forma una joroba. Esta se encuentra alrededor de los 1000  $^{\circ}\text{C}$ . El fenómeno mencionado se denomina caloroscancia. Antes de la joroba la alúmina es higroscópica, después no lo es. Esto explica el porqué del hincapié que se hace sobre la temperatura de calcinación de la alúmina. El peso específico aumenta mucho en ese intervalo y la solubilidad en ácidos disminuye notablemente.

La alúmina tiene un poder de absorción muy grande. Si el hidróxido es secado a  $100^{\circ}\text{C}$ , absorbe entre 11 y 69 cc. de aire según las condiciones del secado. Respecto al agua, el poder de absorción también varía con la temperatura a que fué sometida. Así, si ha sido calcinada a  $800^{\circ}\text{C}$ , 200 gr. de la misma absorben 10.75 gr. de humedad mientras que llevada a  $1200^{\circ}\text{C}$ , la misma cantidad sólo absorbe 0.01 gr.

Esta propiedad, llevada a la industria, es de sumo interés ya que hay pocas sustancias tan absorbentes como ésta. Otra aplicación industrial de la alúmina es en forma de esmeril usarlo como abrasivo y, lógicamente, no debemos olvidar que es la materia prima en la fabricación de aluminio.

#### Minerales que contienen aluminio.-

La lista es amplia y damos a continuación el nombre y fórmula de algunos, pasando a describir en detalle los que más interesan por

su contenido alto en alúmina.

Oxidos: Corindón  $Al_2O_3$  y sus variedades: rubí y esmeralda.

Hidróxidos: Gibbsita o hidrargilita:  $Al(OH)_3$ ; Bauxita:  $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ ;

Diáspora:  $Al_2O_3 \cdot H_2O$ ; Völkerita:  $Al(OH)_3 \cdot 3Mg(OH)_2$ ; Namacualita:  $Al(OH)_3 \cdot 2Cu(OH)_2 \cdot 2H_2O$ .

Aluminatos: Espinel:  $(AlO_2)_2Mg$ ; Hercinita:  $(AlO_2)_2Fe$ ; Galmita:  $(AlO_2)_2Zn$ ;

Dislita:  $(Al, Fe)_2O_4(Zn, Mn)$ ; Crisoberilo y alexandrita:  $(AlO_2)_2Be$ .

Haluros: Fluelita:  $F_3Al \cdot H_2O$ ; Criolita:  $3FNa \cdot F_3Al$ ; Chiolita:  $5FNa$ .

$3F_3Al$ ; Parcnolita y thomsenolita:  $F_3Al \cdot FNa \cdot F_2Ca \cdot H_2O$ .

Sulfatos: Alumbre:  $(SO_4)_2Al(Na, K, NH_4) \cdot 12H_2O$ ; Kalinita:  $(SO_4)_2AlK \cdot 12H_2O$

Tschermikita:  $(SO_4)_2AlNH_4 \cdot 12H_2O$ ; Alumbre de magnesio:  $(SO_4)_4Al_2Mg \cdot 22H_2O$

Alumbre de Manganeso:  $(SO_4)_4Al_2Mn \cdot 22H_2O$ ; Aluminita:  $(AlO)_2 \cdot SO_4 \cdot 9H_2O$ ;

Alunita:  $K(N_2AlO_2)_3 \cdot (SO_4)_2 \cdot 3H_2O$ .

Carbonatos: Dawsonita:  $NaAl(OH)_2 \cdot CO_3$ ; Mellita:  $Al_2C_{12}O_{12} \cdot 18H_2O$ .

Fosfatos: Minervita:  $PO_4Al \cdot 7H_2O$ ; Montebrazita:  $LiAl(F, OH) \cdot PO_4$ ; Angeli-

ta:  $Al_2(OH)_3PO_4$ ; Turquesa:  $Al_2(OH)_3 \cdot PO_4 \cdot H_2O$ ; Peganita:  $Al_2(OH)_3 \cdot PO_4 \cdot 1 \frac{1}{2}$

$H_2O$ .

Pero los que más interesan desde otros puntos de vista son las combinaciones con sílice o sea silicatos. Entre estos tenemos los feldespatos, micas, arcillas, sillimanita, cianita, etc.

Hidrargilita o gibbsita (8).

Su fórmula constitucional es  $Al \equiv (OH)_3$ , conteniendo un 65.43% de alúmina. Los cristales pertenecen al sistema monoclinico pero las laminillas que presenta son de apariencia hexagonal. La exfoliación es micácea y perfecta, el brillo nacarado o vítreo, según la dirección. Es infusible y poco soluble en ácidos. Se la ha encontrado pura sólo en un yacimiento noruego, en general está acompañada por sílice y forma parte de la bauxita y laterita.

### Diáspora.

Su fórmula constitucional es  $O \begin{cases} Al=(OH)_2 \\ Al=O \end{cases}$ , conteniendo un

85 % de alúmina. Sus cristales pertenecen al sistema rómbico holocédrico y generalmente se presenta en agregados hojosos. La exfoliación es muy perfecta, su fractura concoide muy frágil. El brillo es nacarado o vítreo y los cristales pueden ser transparentes o translúcidos. Presenta una fuerte birrefringencia. Es infusible, poco soluble en ácidos. Forma parte de las bauxitas como cristales microscópicos.

### Alumogel.

También se lo conoce con el nombre de esporogelita o chiaschita. Su fórmula es  $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ . Es el gel del hidróxido de aluminio. Es isótropo y presenta fractura concoide. Su peso específico varía de 2.4 a 2.5.

### Bauxita.

Su fórmula constitucional es  $O \begin{cases} Al=(OH)_2 \\ Al=(OH)_2 \end{cases}$ . En realidad es

es incorrecto hablar de ella como de un mineral sino que es un roca en cuya composición entran los tres minerales anteriormente detallados. Contiene además como impurezas sílice, óxido férrico, bióxido de titanio, etc., y se la explota antes que nada por su alto contenido en alúmina. Su composición, que varía entre límites amplios, es la siguiente:  $Al_2O_3$ : 50-70 % ;  $Fe_2O_3$  : 0-25 % ;  $H_2O$ : 12-40 %;  $SiO_2$ : 2-30 %; puede contener además  $TiO_2$ ,  $V_2O_5$ , etc.

El origen de los yacimientos (1) y (6), supone como materia de partida las arcillas. Tenemos así la meteorización de las mismas, sobre todo en las zonas tropicales aunque puede parecer absurdo que la diferencia climática entre estas regiones y las templadas dé tal diferencia de comportamiento. Las distintas etapas serían, según A. Luz, las siguientes: I) formación del silicato de aluminio coloidal; II) forma-

ción de alúmina y sílice coloidales; III) formación de hidrargilita cristalina y IV) formación de diáspora cristalina. Estos depósitos de laterita no son explotados actualmente.

Otra explicación es la de la alteración de calizas con producción de las bauxitas más puras que se conocen: Sur de Francia, Apenninos, Transilvania, etc. Finalmente se explica su existencia como productos de descomposición termal de rocas nefelínicas.

Aparte de su uso en la obtención de alúmina se la emplea en la fabricación de ladrillos refractarios, corindón artificial, etc.

#### Alunita:

Su fórmula es  $SO_4K_2.3SO_4Al_2.6H_2O$  y se la denomina también piedra de alumbre. Sus cristales son del sistema trigonal y forma masas granudas, compactas, terrosas. Su exfoliación es perfecta, la fractura concoidal y el brillo vítreo. Es insoluble en ácido clorhídrico, soluble en potasa y ácido sulfúrico caliente. Se usa como materia prima en la obtención del alumbre, añadiéndole ácido sulfúrico.

#### Sillimanita o fibrolita.

Su fórmula es  $SiO_5Al_2$ . Pertenece al sistema rómbico, tiene aspecto fibroso y los cristales forman agregados radiados, fibrosos. La exfoliación es perfecta, la fractura desigual. Es de color gris, transparente y su brillo es vítreo grasiento mientras que el de los agregados es sedoso.

#### Criolita.

Su fórmula es  $F_6AlNa_3$ . Los cristales pertenecen al sistema monoclinico holoédrico, de brillo nacarado y vítreo, formando a menudo maclas. La fractura es desigual, en general frágil. El color varía de blanco a negro. Calentada a  $570\text{ }^\circ\text{C}$  pasa al sistema cúbico, hecho que se aprovecha como termómetro geológico. Funde fácilmente y al hacerlo puede desprender ácido fluorhídrico. Es totalmente soluble en ácido sulfúrico

pero sólo parcialmente en ácido clorhídrico. Se la utiliza, además de fundente en la obtención electrolítica del aluminio, en la fabricación de soda y en vidrios aporcelanados.

### Micas.

Es una familia natural en la que todos los componentes tienen una serie de propiedades comunes. Todas cristalizan en el sistema monoclinico, todas se exfolian con extraordinaria perfección, dando hojas elásticas y flexibles. Las micas abundan en la naturaleza y se las ha podido obtener en laboratorio. Muscovita:  $(\text{SiO}_3\text{AlO}_{10})(\text{OH},\text{F})_2\text{Al}_2\text{K}$ . Presenta frecuentemente maclas, siendo de color claro. Es difícil de fundir aún con el soplete e inatacable por ácidos. Biotita:  $(\text{Si}_2\text{O}_{10})(\text{Al},\text{Fe})(\text{OH})_2(\text{Mg},\text{Fe})_3\text{K}$ . Es de color oscuro y funde al soplete, siendo la temperatura tanto más baja cuanto más oscura es la mica. El ácido sulfúrico concentrado y en caliente la ataca, el ácido clorhídrico lo hace poro en menor grado.

Los usos de la mica son muy variados: aislante eléctrico, legates, tubos de lámparas, en artefactos de calefacción, en forma molida para techos, pinturas, barnices. Las vermiculitas son excelentes aisladores del calor y del sonido, pudiendo reemplazar la lana de vidrio.

### Feldespatos.

Son silicatos aluminico-alcalinos o aluminicos-cálcicos anhidros de redes cristalinas y propiedades semejantes. Se distinguen los feldespatos potásicos u ortoclasa:  $\text{Si}_3\text{O}_8\text{AlK}$ , los sódicos o albita:  $\text{Si}_3\text{O}_8\text{AlNa}$  y los cálcicos:  $\text{Si}_2\text{O}_8\text{Al}_2\text{Ca}$ . Estas moléculas no se presentan puras sino que se mezclan en distintas proporciones. Lo extraordinario es que, de acuerdo a la fórmula se podría suponer que la ortoclasa y la albita se mezclan en todas proporciones, siendo sólo miscibles en parte. Lo mismo sucede con la mezcla ortoclasa-anortita. Pero sí son miscibles en toda proporción la albita y la anortita.

Posiblemente la explicación radica en el hecho de que la ortosa pertenece al sistema monoclinico, en cambio las otras dos son del triclinico. Sus mezclas dan origen a la serie de plagioclasas.

Se las emplea en la fabricación de porcelana, cerámica, vidrio, esmaltes, abrasivos, etc.

### Arcilla.

Se denomina arcilla (9) a los productos de descomposición diversa, en los que predomina el silicato de aluminio, que por absorción de una cierta cantidad de agua adquieren un grado de plasticidad suficiente para ser moldeados. Desde un punto de vista más amplio se incluye el hidrosilicato de aluminio que contiene arcilla silíceas hidratada y silicatos alcalinos, alcalino-térreos y de hierro. La forma, digamos pura, es el caolín.

Su composición es muy variada y aún dejando de lado los cuerpos extraños que la acompañan se ve que las relaciones alúmina-silíce-agua son muy diferentes.

Según Le Chatelier, se dividen según su composición en: haloycita, caolines, alofanas, pirofilitas y montmorilonitas. Se diferencian entre sí no sólo por su composición química sino por la temperatura de deshidratación, plasticidad, etc.

La propiedad que las hace tan aprovechables en la industria es su plasticidad, que se atribuye a diversas causas y se manifiesta en que, previa absorción de agua, da una pasta más o menos tenaz que es capaz de sufrir, bajo la acción de presión exterior, grandes deformaciones sin que la masa pierda por ello su cohesión y sin que cambie de forma una vez que ha cesado la acción deformadora. El elemento esencial es el hidrosilicato de aluminio y su contenido en mayor o menor grado da la mayor o menor plasticidad a la arcilla. Otra de sus propiedades ventajosas es su infusibilidad y aquí, igual que en el caso anterior, a mayor porcentaje de impurezas menor uso de la materia ya que con ellas

disminuye su punto de fusión.

Caolinita o caolín.

Su fórmula es  $(Si_4O_{10})(OH)_6Al_4$ . Sus cristales pertenecen al sistema monoclinico, son pequeños, delgados, pseudo hexagonales, formando masas terrosas, sueltas o compactas. Es pseudomórfico de diversos silicatos de aluminio. Su exfoliación es perfecta, los agregados tienen fractura concoide terrosa. Su dureza, en la escala de Mohs es de 1. El peso específico de los cristales es 2.6, el de los agregados es 2.1. Los cristales tienen brillo nacarado, el de los agregados es mate. Color varía entre blanco, verdoso, amarillo, azulado. El tacto es a veces untuoso, otras seco; con agua da masas plásticas. Su composición centesimal es:  $Al_2O_3$ : 39.56 % -  $SiO_2$ : 46.50 % - y  $H_2O$ : 13.94 %.

Es infusible al soplete y al ser calcinada pierde su agua entre los 390 y los 450°C. Es parcialmente descomponible por medio del ácido clorhídrico pero totalmente con ácido sulfúrico concentrado.

Compuestos casi iguales son la dickita y la nacrita, sólo se diferencian por la temperatura de deshidratación que en la primera es de 410 a 575°C y en la segunda de 600 a 650°C.

Su origen es el de las arcillas e influyen sobre su formación la presencia de anhídrido carbónico, ácidos húmicos, etc.

RESEÑA HISTORICA

## Reseña histórica de los métodos de obtención de alúmina.

Se los puede dividir en dos grupos generales: a) métodos de obtención directa de la alúmina y b) aquéllos que tienen como paso intermedio la formación de alguna sal de aluminio. Estos últimos, a su vez, se dividen en ácidos y alcalinos, o sea que se forma una sal en la que el aluminio actúa de catión, o formando aluminatos pasa a actuar como anión. Existen también métodos que combinan a dos o más de ellos y esto hace que la división no pueda ser neta. La gran ventaja de los primeros, o sea de los directos, es la no formación del hidróxido de aluminio con la consiguiente purificación, lavado, filtración, deshidratación y calcinación a 1200-1300 °C.

Hemos adaptado la división de Ullmann (10) y Heinglein (11) de los métodos.

### Métodos térmicos.

En estos entran métodos directos de obtención de alúmina y otros que pasan por hidróxido de aluminio.

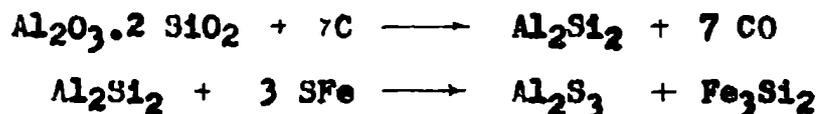
#### 1) Métodos de fusión de bauxita con carbón en hornos eléctricos (10).

Los métodos citados han sido patentados por Hasslacher, Héroult y Hall. En este método se obtiene alúmina fundida bastante pura mientras que la sílice y los óxidos de hierro y titanio, reducidos y fundidos, forman una aleación que va al fondo del crisol permitiendo así la separación. Como inconvenientes se menciona el alto costo de la corriente y lo impuro de la alúmina fundida. Su ventaja reside en que se puede utilizar bauxita con alto tenor de sílice. Un mejoramiento del método (12) es purificar la alúmina obtenida fundiendo nuevamente con carbón de manera de reducir el posible óxido de hierro y luego tratar el fundido con cloro y óxido de carbono a altas temperaturas para volatilizar los cloruros de hierro y silicio. Como por otra parte el ferro-silicio producido es de interés industrial, se ha patentado un método

(13) que permite purificarlo usándolo para prereducir la bauxita. De esta manera se lo purifica de aluminio y la bauxita así tratada es sometida a reducción con carbono.

## 2) Métodos de fusión de sílico-aluminatos con carbón y sulfuros.

El método original de Halvorsen (14) se basa en la fusión del sílicoaluminato con carbón, reduciéndose todas las impurezas a siliciuros y estos, por añadido de pirita pasan a ferrosilicio. Simultáneamente se forma una ganga de sulfuro de aluminio que por acción del agua da el hidróxido, bastante impuro por cierto. Las reacciones del método son las siguientes:



El método de Haglund (15) consiste en reducir sólo el 20 % de la alúmina ya que la ganga de sulfuro de aluminio tiene la propiedad de solubilizarla. La reacción es la siguiente:



Se trabaja en hornos eléctricos. La ganga conteniendo el óxido es fácilmente fusible, se separa de la aleación y el óxido se encuentra en su interior en forma cristalina. Para separarlo de sus impurezas se solubiliza en agua y se obtiene sulfuro de hierro y titanio, el de aluminio se hidroliza dando hidróxido y además la arcilla no atacada separándose mecánicamente esta mezcla.

Mejoras en el método de Haglund han sido hechas por la Vereinigte Aluminium Werke (16) en el sentido de evitar la formación de una cantidad excesiva de carburo de aluminio. Lo evitan añadiendo la pirita en forma de trozos grandes tal como ladrillos. Haglund (17) a su vez purifica el fundido con ácido clorhídrico y vapor de agua a 300 - 400 °C con lo cual los cloruros formados se volatilizan y queda como residuo la alúmina que no es atacada.

Fink a su vez (18), usando sustancias con grandes impurezas trabaja con sulfuros, ya sea de sodio o hierro y ácido sulfhídrico, purificando la alúmina formada con cloror

### 3) Reducción electrotérmica con formación de aluminato de calcio.

Este método, primeramente estudiado por Pedersen (19), es de interés en Noruega y E.E."U. Consiste en combinar la obtención de hierro con la del aluminio. En general, en los altos hornos o eléctrico, se añade al mineral sustancias tales que en la ganga se encuentra sili cato de calcio, de aluminio y aluminato de calcio. El contenido normal en alúmina de este tipo de ganga no pasa nunca del 10 %. Si, en cambio, se añade bauxita al mineral de hierro, se obtendrá una ganga con 30 a 50 % de alúmina, 5 a 10 % de sílice y 40 % de cal, pudiéndose suponer que está formada en gran parte por aluminato de calcio. Esta ganga es molida y lixiviada con una solución de carbonato de sodio, aplicándose al aluminato de sodio formado el método usual. De haberse disuelto algo de sílice se le elimina con cal en autoclave. Respecto a la lixiviación se ha patentado una mejora (20).

Nagai (21) se ha dedicado al estudio de arcillas con contenidos altos 60 % - de alúmina tratándolos en hornos eléctricos con cal y lixiviando luego con carbonato o hidróxido de sodio, aunque como también ha trabajado por calcinación con soda y cal podríamos clasificarlo en métodos alcalinos.

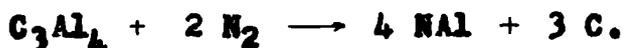
### Método del Nitruro de Aluminio.

Hemos creído conveniente ponerlo en una clasificación aparte ya que no encaja dentro de los restantes métodos. Con respecto a él, cabe señalar que al patentarlo Serpek (22 al 26) se le supuso el método que simplificaría el problema de obtención de alúmina en grado sumo. Como además, tratando adecuadamente el nitruro de aluminio se puede obtener amoníaco, hizo concebir grandes esperanzas que lamentablemente han fallado.

Los métodos de obtención del nitruro son los siguientes:

A) A partir de aluminio y nitrógeno. Este método carece de interés industrial. La reacción es exotérmica, por lo cual, una vez iniciada, continúa sola.

B) Con carburo de aluminio. Calentando éste en corriente de nitrógeno se forma el nitruro:



Según Serpek la reacción es fuertemente exotérmica pero sus datos no coinciden con los de Moldenhauer, según el cual es levemente endotérmica. Ayudan a la reacción la presencia de carbón, ácido clorhídrico o sulfúrico, sustancias que contienen alúmina y actúan como francos catalizadores hierro, cobre, y cloruro de aluminio. Un impedimento fué la temperatura de trabajo pero es posible disminuirla a 1300-1400°C añadiendo una cantidad adecuada de carburo de hierro.

C) Calentamiento de alúmina con carbono y nitrógeno a 1400-1500°C. Como materia prima se utiliza la bauxita, trabajándose en hornos tipo cemento. La presencia de hierro activa la reacción lo cual hace adecuado a este método el uso del lodo rojo residual del método Bayer. El método Serpek permite la evaporación de los silicatos alcalinos y alcalino-térreos antes de la fusión de la alúmina previo añadido de carbón. De esta manera el producto resultante estará más libre de impurezas. Luego se hace pasar una corriente de nitrógeno con pequeño contenido de hidrógeno y se efectúa la reacción. Otra forma de trabajo consiste en reducir previamente la bauxita.

De las impurezas, el silicio, titanio y sobre todo el calcio molestan en la formación del nitruro, mientras que el magnesio la acelera. Como catalizador también actúa la criolita.

El nitruro reacciona con el agua, en medio alcalino mejor todavía. El amoníaco se desprende en forma concentrada y se lo recoge para

usarlo como tal o quemarlo con formación de nítrico. En solución queda el aluminio y se lo puede purificar por el método Bayer.

Creemos importante añadir que Serpek trabajó en este tema para la Société Générale de Nitrures.

### Métodos Ácidos.

Como ya hemos dicho, se toma como base de clasificación en esta categoría la formación de sales en las que el aluminio actúa como catión, aunque en ellos intervengan sales como reactivos.

Como método general, se tiene las siguientes características:  
(27) Calcinación del material entre 450 y 500°C; extracción ácida en la cual molestan los óxidos de hierro; la sal de aluminio se descompone por el calor, dejando el óxido como residuo y la sílice se separa sin mayores molestias.

#### 1) Acido sulfúrico.

Se trabaja (8) con bauxitas que contengan como máximo un 3 % de óxido de hierro. El material finamente molido es mezclado con ácido en tanques recubiertos con chapas de plomo, agitándose por insuflación de aire o mecánicamente. Se deja decantar y a la solución límpida se añade alúmina para neutralizar el exceso de ácido y se deja cristalizar. Si bien a mayor concentración de ácido es menor la disolución del hierro, aún no se conoce un método realmente efectivo para eliminarlo completamente y es este hecho el que explica la no utilización del mismo. La deferrización implica una disolución con el consiguiente aumento del costo de producción. Se lo puede eliminar precipitando el ferrocianuro, usando para ello la sal de calcio. Es requisito de la misma que el hierro esté como trivalente.

Pero como por otra parte podría ser una salida en el problema de la obtención de alúmina con materiales pobres, hay una notable cantidad de patentes respecto de la misma.

Así Pedersen (28 y 29) se ha ocupado de la obtención de alúmi-

na con arcillas potásicas. En uno lixivia la arcilla con ácido sulfúrico y la solución límpida obtenida es tratada con sulfato de potasio. De esta manera se forma el alumbre correspondiente que es calentado desprendiendo ácido sulfúrico que se recupera y dejando un sólido que, por lixiviación, da una solución de sulfato de potasio que vuelve al ciclo, y la alúmina.

El otro ensayo, hecho con arcilla con 16 % de alúmina y 55 % de sílice consiste en mezclar una tonelada de la misma con 0.7 de ácido sulfúrico, previa desecación de la arcilla. Se deja reposar la mezcla durante 12 horas, calentando luego entre 150 y 200°C. La sílice precipita y el sulfato ferroso se descompone en sulfato básico. El líquido se lixivia luego a contracorriente dando una solución que contiene aproximadamente 80 gr/lit de alúmina y 20 gr/lit. de óxido de potasio. El líquido se deja enfriar con lo cual precipita el alumbre. Este método no se puede emplear con la labradorite ya que ésta no contiene casi potasio.

Gareau (30 y 31) trabaja, además de ácido sulfúrico, con vapores ácidos. En uno de sus métodos calcina la arcilla, hace con ella ladrillos y somete a éstos a la acción de ácido sulfúrico, agua, vapor de agua, aire y anhídrido sulfuroso y sulfúrico, obteniendo de esta manera sulfato de aluminio. Los ladrillos son lixiviados con una solución sulfúrica. Con el sulfato obtenido se hacen ladrillos, mezclándolos con cloruro de sodio y carbón, se calientan al rojo y tratan con vapor. De la solución se obtiene alúmina y carbonato de sodio.

Su otro método consiste en hacer pasar la arcilla calcinada por torres en contracorriente con óxidos de azufre y de nitrógeno. Se forma sulfato de aluminio y sílice deshidratada. El producto así obtenido se lixivia con agua y el sulfato se calcina, obteniendo la alúmina o con cloruro de sodio y carbón para obtener aluminato de sodio.

Voisin (32) trata la bauxita simultáneamente con ácido sulfúrico

co y fluoruros. De esta manera se desprende el fluoruro de silicio y el sulfato de aluminio se purifica con lechada de cal, precipitando la alumina en medio alcalino. También con fluoruro de amonio trabaja Svendsen (33) pero somete la arcilla previo ataque con sulfúrico a la acción del mismo.

Hemos encontrado en la literatura dos patentes en que se habla de obtención del sulfato de aluminio por el método común sin impurezas del hierro (34 y 35) pero no ha sido posible encontrar el método.

Dixius (36) trabaja con materiales pobres calentándolos en autoclaves a 240°C y 35 atms. con el sulfato de sodio monohidrato. Obtiene de esta forma un sulfato de aluminio que, calcinado, no contiene impurezas de ácido sulfúrico. Impersiel (37 y 38) prepara una mezcla del material aluminoso con sulfúrico y las somete a una temperatura de 300 a 450 C extendiéndolas en capas delgadas. Luego lixivia para extraer el sulfato de aluminio.

Los métodos de Stein (39 y 40) se basan en la formación de sulfato de aluminio y pasar de éste a aluminato de sodio. Así, trata la arcilla con sulfúrico al 70 %, filtra y a la solución resultante añade sulfato de calcio de manera que la relación molar Ca:Al sea de 1 a 3 de calcio por dos de aluminio. La mezcla se seca, calcina a 1200°C con lo cual se desprende el anhídrido sulfúrico y se forma un clinker de aluminato de calcio. Este es lixiviado con carbonato de sodio y el aluminato formado se somete al proceso habitual. También añade al sulfato de aluminio formado carbonato de calcio con lo cual precipitan juntos el sulfato de calcio y el hidróxido de aluminio. Añade a esta mezcla anhídrita y arcilla cruda y la lleva a 1100-1550°C. El clinker resultante se lixivia con carbonato de sodio, etc.

Guareschi (41) parte de diferentes sílicoaluminatos que somete a la acción de ácido sulfúrico o una sal ácida del mismo, a fin de obte-

ner una sal electrolizable. Trabajando con arcilla que contiene cal, se le añade soda o potasa; la leucita o feldespato se atacan en hornos rotatorios con sal ácida a 500°C; las arcillas que no contienen cal se atacan directamente con ácidos. Se obtiene de esta manera los sulfatos de aluminio y de sodio que se electrolizan, usando cátodo de acero inoxidable y ánodo de plomo. Se recuperan el ácido y el álcali.

Sharp y March (42) trabajan controlando el pH. Así, digieren la arcilla con ácido sulfúrico a pH 3.5 y la solución clarificada es llevada a pH 10.6 con hidróxido de sodio, precipitando el hidróxido de aluminio. Se filtra y el sulfato de sodio se somete a la electrólisis obteniendo nuevamente el ácido y la base que vuelven al ciclo.

Haff (43) trabaja en condiciones que le permiten eliminar el hierro. Calcina el material entre 300 y 900°C, lo digiere con sulfúrico al 30 %, calcina el producto a 480-770°C para expulsar el exceso de anhídrido sulfúrico y descomponer el sulfato ferroso formado en hidróxido, digiere con agua y previa filtración evapora la solución, calcinando luego.

En la India (44) se trabaja simultáneamente con arcilla y bauxita. Se ataca la arcilla con un contenido de 20 % de alúmina con ácido sulfúrico de densidad 1.25, dejando la mezcla a 105-110°C, durante 12 horas. Se añade luego bauxita para neutralizar el exceso de ácido y se deja otras 8 horas. El líquido se filtra, concentra densidad 1.8 y precipita la alúmina.

## 2) Con sulfato de amonio.

Aunque no se utiliza industrialmente, aún está en estudio (45). El método primitivo de Rinman (46) consiste en calentar la mezcla del material aluminoso con sulfato de amonio a 400°C obteniéndose sulfato de aluminio, de amonio y sílice. Trabajando con cantidades adecuadas se puede obtener alumbre. Como residuo quedan la sílice y el óxido férrico. El

alumbre se calcina y recupera los reactivos.

Según Hess los rendimientos son superiores si se deja estacionar la mezcla antes de calentarla y también si se lleva la relación de sulfato de amonio a alúmina, que originariamente era de 4:1, a 5-7:1. También conviene lixiviar utilizando en lugar de agua, soluciones madres de procesos anteriores que contienen el sulfato de aluminio.

El método de Buchner o método Atolon (47) es el siguiente: se seca el material, a 300°C, se lo muele y calcina a 500°C. Luego se lo trata con bisulfato de amonio. La mezcla, sometida a presión y a 200 C reacciona fácilmente, filtrándosela luego. De la solución se obtienen los cristales. El problema reside en la filtración ya que no es fácil llevarla a término y además el método es costoso. Presenta la ventaja de permitir trabajar con materiales pobres.

En Inglaterra (48) se ha ensayado un método atacando con sulfato de amonio y lixiviando en caliente con una solución del mismo. Se filtra, hace cristalizar el alumbre que se disuelve y por esta solución se hace pasar amoníaco de manera que, al alcalinizarse el medio, precipite el hidróxido de aluminio. Después de filtrarlo se recupera el sulfato de amonio de la solución.

### 3) Con ácido clorhídrico.

El proceso consiste en disolver los silicatos de aluminio con ácido clorhídrico, separar el cloruro de aluminio formado, y calcinarlo obteniendo así alúmina y el ácido que vuelve al proceso. Detalle importante en este método es que el hierro, si bien es atacado por el ácido, es fácilmente separable porque si a una solución de ambos cloruros se le hace pasar una corriente de ácido clorhídrico gaseoso precipita la sal de aluminio, separándose fácilmente.

Como el cloruro de aluminio se emplea actualmente en industrias ya sea en las reacciones de condensación de Friedel y Crafts, ya sea en la refinación del petróleo y en el cracking, prácticamente no se lo uti-

liza para obtención de alúmino.

Según Griesheim, si los silicatos de aluminio son calentados con ácido clorhídrico o sulfúrico y carbón y se separa luego éstos, el material queda como alúmina, sílice y óxido de hierro. Si el residuo se trata con soda diluida se disuelve el aluminio y no los otros dos.

Marburg (49) trata con ácido clorhídrico la arcilla y la solución obtenida se evapora a cristalización. Tanto las aguas de lavado como el filtrado son diluidas, y se trata la solución con un material aluminoso, arcilla calcinada por ejemplo, hasta que el hierro se separa como óxido. La solución filtrada también se evapora. Se calcina el cloruro de aluminio.

Guerther trabaja (50) con material conteniendo calcio. Para iniciar el proceso, añade cloruro de calcio a su materia prima y la calcina a  $650-1000^{\circ}\text{C}$ . El ácido clorhídrico que se desprende actúa sobre otra porción de materia prima a  $400^{\circ}\text{C}$  formándose nuevamente cloruro de calcio, extrayéndoselo si se quiere con agua. En el residuo de la calcinación está el hidróxido de aluminio que se lixivía con solución clorhídrica y se sigue el proceso común.

La I.G.Farbenindustrie (51) ha patentado un método en el cual se lixivian los cloruros formados, separándolos de la sílice. La solución se evapora y calcina y los óxidos de hierro y aluminio formados se calientan con carbón en horno eléctrico con lo cual el hierro reducido se separa.

Büche y Ginsberg (52) muelen el material a tamaño uniforme de 5 mm de diámetro, lo calcinan a  $600-800^{\circ}\text{C}$  y lo extraen con ácido clorhídrico.

#### 4) Con ácido nítrico.

Este método, estudiado por, entre otros, Buchner (53) es aplicable sobre todo en Noruega donde el precio de la corriente eléctrica y

del ácido son bajos. Uno de los métodos, ensayado con labrador, consiste en calcinarlo al rojo sombra y lixiviarlo con nítrico diluido. Si se trabaja en medio reductor, el óxido ferroso-férrico no se solubiliza. De la solución obtenida se precipita el hidróxido haciendo pasar amoníaco y se recupera el ácido. Si se trata el labrador, con 25 a 36 % de alúmina, con gases nitrosos entre 300 y 600°C, inyectando simultáneamente vapor de agua se forman los nitratos alcalinos quedando como residuo los óxidos de hierro, aluminio y la sílice. Este residuo se trata con ácido nítrico diluido obteniendo el nitrato de aluminio.

Según las patentes de Goldschmidt se trata la plagioclasa (54) y (55) previa calcinación con ácido nítrico. Pasan a solución el aluminio, hierro, calcio, potasio y sodio. Para separar el hierro se puede calentar la solución a 150°C con lo cual se hidroliza o, previa obtención de los óxidos, solubilizarlo en medio ácido de manera que la alúmina quede como residuo. Si se trabaja con el primer método, se lleva la solución filtrada a 300°C, temperatura a la cual se hidroliza el nitrato de aluminio, se filtra, lava y calcina.

En Alemania (56) se utiliza la solución de nitrato de aluminio y de álcalis para someterlos a electrólisis, precipitando parte de la alúmina.

##### 5) Con anhídrido sulfuroso.

El método original de Goldschmidt (57 y 58) trata la arcilla secada previamente con anhídrido sulfuroso en autoclaves a temperaturas elevadas, filtra y hace precipitar un sulfito básico de aluminio que habría que purificar de hierro.

En la zona del Pacífico de los E.E.U.U. se ha estudiado seriamente este método ya que allá hay ambas materias primas. Redlich y colaboradores (59) calcinan la arcilla a 600-800°C, lixivian con solución sulfurosa. En ésta, es importante el hecho del bajo valor de disolución y el

límite bajo de la concentración final de la alúmina lo cual implica tanques de trabajo muy grandes y gastos de energía correspondientes. Se puede extraer entre 80 y 90 % de alúmina. La lixiviación se efectúa a contracorriente entre 50 y 60°C, cuidando el detalle ya que a menor temperatura la extracción es muy pobre y por encima una serie de reacciones secundarias molestan.

Una patente japonesa (60) explica el trabajo con arcilla volcánica y una solución saturada de anhídrido sulfuroso a 50°C. La solución obtenida al filtrar se hierve a presión atmosférica con lo cual precipita la alúmina y se desprende el anhídrido que vuelve al ciclo.

Alterra A.G. (61) en cambio trabaja con caolín o arcilla calcinados a 900°C al vacío y que luego se extraen, a presión y temperatura elevados con ácido sulfuroso. Lo mismo que antes se descompone la solución por calor (58).

## 6) Aplicación a minerales especiales.

### a) Leucita:

Los trabajos con este mineral son, podríamos decir, de interés limitado ya que son pocos los países que tienen grandes depósitos del mismo. Pero en Italia las reservas son muy amplias y es por ello que allí se han intensificado los estudios. La fórmula del mineral es:  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4 SiO_2$ . El que más ha trabajado con este material es Blanc (62 al 67) que ha tratado de explotar al máximo las posibilidades del material. Anteriormente sólo se obtenía de él alumbre potásico. La leucita molida se trata con ácido clorhídrico hasta disolución total del aluminio y potasio, filtrándose luego. De la solución precipita primero el cloruro de potasio y luego, previo añadido de clorhídrico gaseoso, el cloruro de aluminio. Calcinándolo se obtiene la alúmina libre de sílice y con tan sólo 0.001 % de hierro.

En Francia (68) se la extrae en cambio con ácido nítrico y de

la solución se la precipita con amoníaco en presencia de nitrato de potasio.

Gallo (69) en cambio obtiene el alumbre y efectúa la electrólisis usando un ánodo de plomo y cátodo de hierro. En el primero se obtiene el ácido y aluminato en el segundo.

#### b) Alunita:

Mawson (70) trata a éste y minerales semejantes con solución de amoníaco con lo cual se forma el sulfato de amonio, dejando como residuo el hidróxido de amonio. De aquí se extrae la alúmina.

Cameron (71) calienta la alunita con sulfuros alcalinos o sustancias que lo produzcan como por ejemplo sulfato de sodio más carbón. Se obtiene de esta manera el aluminato de sodio que se somete al proceso usual. Cabe añadir aquí que la existencia de alunita en Camarones hace sumamente interesante su aprovechamiento. Volveremos a este punto más adelante.

#### Métodos Alcalinos.

Todos ellos se basan en la obtención del aluminato de sodio del que luego se precipita el hidróxido por distintos métodos. En ellos, y al revés de lo que sucede en los métodos básicos, el hierro no molesta por su solubilidad pero sí en la filtración. Por otra parte la sílice es un problema realmente serio y como se verá de acuerdo a la literatura, es la que impide la utilización de materiales con alto contenido de la misma.

#### 1) Método seco o de fusión con soda.

También llamado pirogénico, fué patentado por los años 1858-1863 por Le Chatelier. Se trabaja con bauxita roja o sea que contiene mucho hierro y poca sílice. Se machaca el material, calcina entre 400 y 500°C y se lo muele finamente. Se añade una cantidad de soda de manera de llevar las relaciones molares de óxido de sodio a alúmina de 1:1.2. El exceso de soda es perjudicial porque su descomposición no es completa y el anhídrido carbónico no desprendido puede ocasionar una demasiado temprana hidrólisis.

sis del aluminato. También es perjudicial usar un defecto de la misma por que la extracción disminuye. A veces se añade cal para evitar la disolución de la sílice.

La mezcla se calcina en hornos tipo cemento entre 1200 y 1300°C. El clinker puede ser lixiviado con agua sola, separándose por filtración el lodo rojo pero este método da un rendimiento muy bajo. Por ello se usa solución alcalina de manera de llevar la relación alúmina-óxido de sodio a 1.8. La mezcla se agita en caliente durante 10 minutos y se filtra en filtroprensas. El paso de la disolución y filtración debe ser lo más rápido posible porque existe peligro de hidrólisis.

La solución es pasada a los carbonatadores donde se forma el hidróxido y el carbonato de sodio. La forma correcta de obtención de la alúmina depende en gran parte de este paso. Así, conviene trabajar calentando con vapor directo a 50-90°C y con soluciones de 35°Bé iniciales. De haber presentes sílice y ácido fosfórico estos son arrastrados en la precipitación. El hidróxido es pasado a filtroprensas o filtros rotatorios y lavado lo mejor posible. Luego se calcina, obteniendo la alúmina.

La gran ventaja en lo que respecta al hierro de este método frente al Bayer es que el óxido reacciona con la soda dando el ferrato de sodio que en contacto con agua da un hidróxido fácilmente filtrable mientras que el de Bayer puede pasar.

## 2) Método húmedo o de Bayer.

Este es el método que, más o menos modificado, se usa actualmente. El proceso es el siguiente: se rompe la bauxita hasta tamaños grandes y se la calcina. La finalidad de la calcinación es la siguiente: a) se extrae parte del agua evitando de esta manera diluir aún más las soluciones con que se trabaja; b) la bauxita se deja moler más fácilmente una vez calcinada; c) se descomponen las sustancias orgánicas que la impurifican. Luego se pasa el material a molinos a bola y de ahí se almacena en silos. De ahí se saca para mezclarla con la solución final del proceso que se encuentra a

una densidad de 46 Bé y se la pasa a autoclaves. En éstas se forma el aluminato. Respecto de este paso el ideal sería usar cantidades de manera de obtener la relación molar de alúmina al óxido de sodio estequiométrica. Pero esto es imposible porque el aluminato se hidrolizaría rápidamente quedando en la filtración el hidróxido con el lodo rojo. Se trabaja con relaciones de 1:1.75-1.85 variando de acuerdo a la materia prima. Usando potasa cáustica se trabaja a 180-200°C y con soda cáustica entre 350 y 500°C. La presión no influye mayormente.

La filtración, que es el siguiente paso, presenta dificultades considerables, trabajándose con filtroprensas. El residuo denominado lodo rojo y que contiene todo el óxido de hierro es difícil de filtrar, pasa fácilmente por las lonas y queda suspendido en la solución. El bióxido de titanio molesta por dos razones: consume soda por la formación de la siguiente sal:  $2 \text{Na}_2\text{O} \cdot 5 \text{TiO}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  y estorba en la filtración. La sílice da un producto de fórmula (véase en Estado Actual del Problema)  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  con lo cual aumenta el consumo de sodio y disminuye el rendimiento en alúmina.

El lodo rojo del método pirogénico se usa como masa lux en la purificación de gases pero el del Bayer no. A pesar de contener hasta 50 % de óxido de hierro su alto contenido en álcalis lo hace inadecuado en los altos hornos. En E.E.U.U. (pág. 40) y en Japón se trata de usarlo para obtener alúmina. En Francia (72) se lo funde con alquitrán dando una ganga fluida que se electroliza en hornos eléctricos con cal para separar el azufre y con carbonato de sodio para obtener el aluminato.

Suginoto (73) lo calienta durante 15 minutos a 1300°C con 11 partes de carbón, 19 de carbonato de sodio y 30 de carbonato de calcio obteniendo el hierro en forma de grañallas y la ganga es extraída con hidróxido de sodio al 5 % durante 30 minutos a 98°C recuperándose el 97.9 % de aluminio en forma de aluminato.

La filtración debe ser llevada de manera de evitar la hidrólisis

y de que la solución sea límpida. La solución pasa a tanques de descomposición donde se les aplica el método de Bayer (1887) que consiste en sembrar hidróxido y agitar. La explicación teórica del proceso es la siguiente: se hidroliza la solución dando hidróxido coloidal que es peptizado por el hidróxido de sodio. Este sol coagula por acción del hidróxido cristalino añadido y pasa lentamente de la forma amorfa a la cristalina. Para que la precipitación sea correcta hay que cuidar una serie de detalles:

- a) que la relación alúmina-óxido de sodio sea en promedio de 1.8.
- b) que la concentración de la solución se encuentre en su óptimo que es de 24 a 25°Bé.
- c) que la temperatura esté entre 25 y 35°C.
- d) que la agitación sea correcta.
- e) que no haya presente sustancias orgánicas.
- f) es muy importante la alúmina sembrada.

Con el método de agitación se obtiene una alúmina que contiene tan sólo un 0.02 % de sílice y es ésta la gran ventaja que ofrece frente al método de carbonatación. En este último la sílice nunca baja de 0.2 % El contenido en hierro es prácticamente nulo.

La calcinación del hidróxido se efectúa en hornos de 70 m. de largo en contracorriente con los gases de combustión, manteniéndose la temperatura entre 1200 y 1300°C. Es necesaria la instalación de filtros eléctricos para evitar pérdidas considerables de alúmina arrastrada por los gases.

La solución alcalina que tiene una densidad de 21 a 22°Bé se concentra en evaporadores de doble efecto hasta densidad de 46°Bé. Se forma algo de soda y  $Al_2O_3 \cdot Na_2O \cdot 3SiO_2 \cdot 2H_2O$  que se dejan decantar y filtran, almacenándola para ser usada nuevamente.

Un dato interesante es que la deshidratación del hidróxido y su posterior calcinación representan el 16 % del costo de la fabricación total.

Una modificación del método de trabajo fué patentada por Müller y Hiller (74) y según (75) es empleada en Alemania. El método recibe el

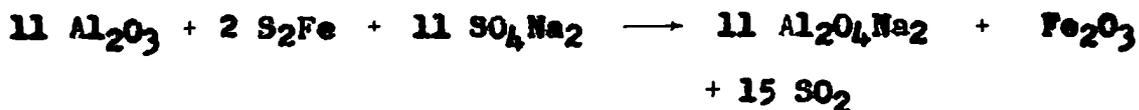
nombre Turn (torre) por trabajar en éstas. Se calcine la bauxita a 600 C pero se trabaja con trozos machacados despreciando el polvo ya que éste es perjudicial. Se lleva a torres que permiten cargar entre 32 y 45 ts. de material y que no poseen ni parrillas ni divisiones. La lejía usada contiene 280 gr. de óxido de sodio por litro. Se lleva a 200°C y se calientan las torres con vapor indirecto, teniendo una presión de 16 a 18 atms. 4 torres forman un grupo que trabaja en forma continua pasando el vapor de alta presión que entra en la primera como vapor de mediana a la segunda y de baja a las restantes. En la primera torre la relación soda- alúmina es baja pero aumenta en las siguientes de tal manera que el que sale de la cuarta tiene la relación de 1.6. La solución de aluminato es bombeada de una torre a la siguiente. Si se trabaja en forma adecuada se obtiene a la salida de la cuarta torre una solución límpida, ahorrándose de esta manera la filtración del lodo rojo. Es ésta la gran ventaja del método y como des-ventaja económica está el calentamiento de la lejía a más temperatura y presión. El resto del método es igual al del Bayer original.

Para mejorar el procedimiento Bayer, Seailles (76 y 77) elimina la sílice del material que no contiene halógenos con un tratamiento previo de bases alcalino-térreas y solubiliza luego como siempre. O sino trata el material con halógenos previa pulverización y luego con bases alcalino-térreas en presencia de agua y luego somete el residuo a tratamiento con carbonato o sulfato de sodio.

### 3) Métodos Peniakoff.

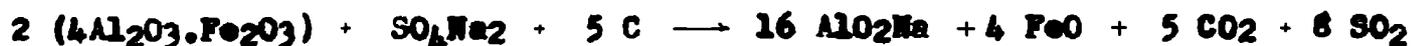
Los métodos de este autor en general dan, además de alúmina, otros productos de importancia industrial. Es esto lo que los hace tan interesantes.

Según (78) se obtienen alúmina, sulfato y carbonato de sodio y ácido clorhídrico. Se trabaja con bauxita, pirita y cloruro de sodio. Se mezcla pirita con bauxita y sulfato de sodio y se funde. Las reacciones son las siguientes:



El anhídrido sulfuroso se utiliza como en el método Hargreave (79) para obtener, por acción del mismo sobre cloruro de sodio, ácido clorhídrico y sulfato de sodio que vuelve al ciclo. Del residuo se extrae el aluminato que es carbonatado dando hidróxido de aluminio y carbonato de sodio. Es decir, se obtienen los mismos productos que en el método Leblanc (80) y además alúmina. Actualmente se lo usa para obtener alúmina pero no se continúa el ciclo completo.

Su otro método (81) consiste en trabajar con bauxita, sulfato de sodio y carbón. Las reacciones son las siguientes:



Es importante la cantidad de carbón usada ya que un exceso del mismo causaría una ulterior reducción del anhídrido sulfuroso con formación de ácido sulfhídrico el cual reaccionaría con producción de sulfuros alcalinos de hierro.

La mezcla se calcina en hornos rotatorios y el anhídrido sulfuroso desprendido pasa a otro horno que contiene cloruro de sodio y bauxita. Aquí se produce sulfato de sodio, siendo catalizador de la reacción el hierro presente. Añadiendo luego carbón, se obtiene la mezcla que pasa al horno calcinador. Es decir que partiendo de bauxita, carbón y cloruro de sodio se obtiene aluminato, óxido de hierro y ácido clorhídrico. A su vez, el anhídrido carbónico desprendido puede ser utilizado para descomponer el aluminato.

Si bien Ullmann dice que el método no es empleado, Siegert (75) da hasta producciones de 90.000 ts. anuales para Alemania antes y durante la guerra.

Finalmente Peniakoff (82) da otro método en medio reductor, trabajando con bauxita y cloruro de sodio con carbón o azufre; para obtener el medio reductor emplea anhídrido sulfuroso.

#### 4) Método cal-soda.

Hemos puesto bajo este rótulo a todos aquellos métodos alcalinos que o calcinan previamente con carbonato de calcio y extraen con carbonato o hidróxido de sodio o que calcinan simultáneamente con ambos.

En los primeros se forma silicato y aluminato de calcio de los cuales el primero es insoluble y el segundo reacciona con álcalis. En el segundo caso se forma el ortosilicato de calcio y el aluminato de sodio, además de otra serie de compuestos de estos cuatro óxidos (83). Hall (84) utiliza bauxitas pobres u otro material de bajo contenido en alúmina que mezcla con una cantidad de cloruro de sodio tal que la relación molar del mismo a alúmina sea de 4 y hace pasar esta masa por hornos en contacto con vapor. Se desprende ácido clorhídrico y el sólido que contiene los silicatos y aluminato de sodio formados se mezcla con cal y soda, dejándola durante 2 o 3 horas a 700-760°C. Se obtiene por lixiviación el aluminato y queda como residuo el ortosilicato.

La I.G. Farbenindustrie (85) ha patentado un método de trabajo con bauxita, cal e hidróxido de sodio en autoclaves a 200°C o más. Añade la literatura que es a 230°C y la solución contiene 60 partes de hidróxido de sodio y 33 de óxido de calcio.

También con hidróxido de sodio o potasio y cal trabaja Jourdan (86) pero calcina, previa molienda de la mezcla, hasta casi fusión. Deja enfriar, muele y lixivia obteniendo el aluminato de sodio o potasio.

Seailles (87 y 88) calcina con carbonato de calcio extrayendo el aluminato y obteniendo como residuo el ortosilicato de calcio que es utilizable en la fabricación de cemento portland. En su primer patente las relaciones molares son las siguientes:  $SiO_2:CaO$  1:2;  $Al_2O_3:CaO$  1:1,3-2;  $TiO_2:CaO$  1:1,2. En la segunda son:  $SiO_2:CaO$  1:2;  $Al_2O_3:CaO$  1:0,9-2 y  $Fe_2O_3:CaO$  1:1-2. Como se ve, los datos son sumamente ambiguos.

Noll (89) trabaja el material con yeso y carbón, utilizando arcilla. Lleva las relaciones molares de cal a sílice a 2, de cal a alúmina

a 2 y también a 2 con respecto al óxido de hierro. Calcina la mezcla a 1100-1500°C en atmósfera oxidante y el clinker, molido, es extraído con agua y carbonato de sodio. También utiliza el residuo para la fabricación del cemento portland.

Coles (90) trabaja la bauxita con cal y carbonato de sodio. Se calcina primero con cal de manera que toda la sílice presente de:  $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  y el resto de alúmina se transforme en  $3 \text{CaO} \cdot 5 \text{Al}_2\text{O}_3$ . La mezcla se seca entre 650 y 850°C, muele a malla 80-100 y calcina entre 1500 y no más de 1700°C. Luego se manda a digestores con carbonato e hidróxido de sodio y sigue el proceso habitual.

También trabajan de esta forma Dyckerhoff y Wittkindt pero dando aún menos detalles (91).

En lo que respecta al método de calcinar simultáneamente con ambos carbonatos, Kaufmann (92) ha encontrado que la temperatura de calcinación no debe ser inferior de 900°C pero es este un dato que no permite sacar conclusiones. Kinney (93) trabaja con este método y usando arcillas de Kansas. Lleva las relaciones molares de cal a sílice a 2 y de óxido de sodio a alúmina a 1. Calcina durante 30 minutos a 1375°C, lixiviando luego. Como no da la composición de su materia prima en el C.A. y no se pudo conseguir el artículo original, no se puede aprovechar estos datos para el trabajo.

Entre la literatura detallada tenemos el método de Flint y colaboradores (94) que ha trabajado con arcillas y bauxitas pobres.

Uno de los métodos consiste en tratar dichos materiales con cal y calentándolos lentamente llevar a 1200-1300°C. Obtiene un polvo que no es necesario someter a la molienda. Se lo lixivia con una solución que contiene 200 gr/lit. de carbonato de sodio y 150 gr/lit. de cloruro y se obtiene una solución de 70 a 80 gr/lit. de alúmina y 1 a 2 gr/lit. de sílice. Hirviendo este extracto con una carga de sodalita sintética:  $3 \text{Na}_2\text{O} \cdot 3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{ClNa}$  su contenido en sílice disminuye a 0.1% o menos con respecto a la

alúmina. Se la precipita con anhídrido carbónico, recuperando hasta 95 % de la misma.

El otro método, trabajando con bauxitas ricas en sílice, se las trata con una solución de hidróxido y cloruro de sodio y se recupera el sodio y la alúmina del residuo con un tratamiento con cal. Las relaciones molares en el residuo son  $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$  1:1:2 y se añade la cal de manera de obtener que éste con respecto a la sílice en relación molar 2 a 1. La lixiviación se efectúa con solución de carbonato de sodio.

Archibald y colaboradores (95) trabajan con arcilla en un método que se va a utilizar en Carolina del Sur en una planta diseñada para producir 50 ts. diarias de alúmina calcinada. El proceso es el siguiente: Se lava la arcilla para separar la arena ya que por kilo de sílice se necesita 3.3 kilos de carbonato de calcio. Pequeñas cantidades de magnesio son perjudiciales pero hierro y titanio actúan favorablemente. La mezcla pasa a hornos rotatorios a 1315-1371°C durante aproximadamente una hora, formándose el ortosilicato que decrepita al enfriarse. La lixiviación utiliza soluciones de manera que la relación de óxido de sodio a alúmina sea de 2 a 1 y se la efectúa a 70°C durante 20 minutos. Se obtiene un rendimiento del 83 % si la solución contiene 85 gr/lit. de alúmina. Luego se separa la impureza de sílice y de la solución límpida se precipita la alúmina por siembra y carbonatación.

Brown y colaboradores (96) trabajan por el método de calcinación con ambos carbonatos y usando como materia prima anortosita. La composición de la misma es una mezcla de albita y anortita o sea, contiene calcio y sodio.

Se mezclan la anortosita con cal y soda, muele a 100% sobre malla 65 y calcina. Se lixivia el calcinado y la solución se desilicata. Finalmente se vuelve a filtrar y carbonata, obteniéndose el hidróxido y carbonato de sodio que vuelve al proceso.

Los resultados mejores fueron con relaciones molares  $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$

igual a 1.03 y de  $\text{CaO}:\text{SiO}_2$  igual a 2.14 calcinando durante 25 minutos a  $1340^\circ\text{C}$ . El producto molido se extrae durante 140 minutos a  $75^\circ\text{C}$  llevando la relación de  $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$  en la solución por medio de carbonato de sodio a 1.6. De esta manera lograron recuperar un 89 % de alúmina y 79 % de sodio en el laboratorio mientras que en planta piloto fué de 80 y 77 % respectivamente. Durante la extracción conviene agitar y tener aproximadamente 90 gr/lit. de alúmina. Conviene lavar bien el residuo para obtener una mayor recuperación y además para impedir que el material sea demasiado alcalino y en consecuencia inapto para la fabricación de cemento portland. Las soluciones contienen entre 2 y 4 % de sílice con respecto a la alúmina y se las trata en autoclaves con cal. Se trabajó a una presión de 90 lbs. por inch cuadrado durante dos horas llevándose la relación a 3 % y siendo la pérdida de alúmina y óxido de sodio del 2 al 5 %.

El paso siguiente es la carbonatación. Se efectúa a  $90^\circ\text{C}$  con una mezcla de 15 % de anhídrido carbónico en aire. En la industria se puede usar para este fin los gases de combustión de la calcinación, previa purificación. No conviene precipitar más del 85 % de la alúmina presente porque sino el arrastre de sílice aún trabajando con líquidos desilicados es muy grande. En cambio con esa previsión será sólo de 0.03 % en la alúmina calcinada.

La recuperación del carbonato de sodio de la solución final es un paso muy importante ya que hace al método económico. La forma de obtener la depende de si se trabaja haciendo entrar al horno de calcinación una mezcla seca o húmeda. Si se trabaja en seco se ahorra combustible durante la calcinación pero se necesita una serie de maquinarias tales como evaporadores, enfriadores, carbonatadores, etc. En el segundo también se tiene una molienda más fácil pero la calcinación requiere más combustible. Usando cualquiera de los dos métodos es necesario purificar las soluciones.

**ESTADO ACTUAL DEL PROBLEMA**

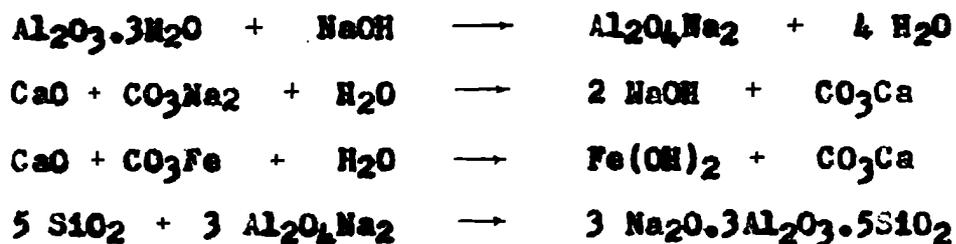
### Estado Actual del Problema

En los últimos años ha aumentado cada vez más el empleo del aluminio tanto en productos de uso diario como en la fabricación de materiales bélicos. Como ya hemos dicho, se obtiene este material a partir de la alúmina y es así que la importancia de ésta aumenta día a día. Pero desgraciadamente los recursos naturales para obtenerla a partir de la bauxita disminuyen rápidamente. Existen yacimientos de la misma en Hungría, Francia, Yugoslavia, Irlanda, Guayanas Inglesas, Africa y en el Estado de Arkansas en E.E.U.U. En el resto del mundo hay poco y nada o aún no han sido descubiertos. Serio es el problema para los países productores de aluminio como Alemania, Francia y E.E.U.U. Sus recursos naturales son pocos y de otra parte siendo E.E.U.U. el mayor productor y consumidor del mundo es ahí donde más se estudia como solucionar el problema. Sabemos así que la revista Metal Age (97) que apareció en 1943 dedica parte de sus primeros números a este recalando que la única salida es la utilización de materiales pobres, preferentemente arcilla. Es éste un mineral que se encuentra en todos los países y su aprovechamiento sería muy oportuno. Si, según los métodos con cal y soda se obtiene además como subproducto un material tan importante como para ser utilizado en el cemento portland, la utilización racional de la arcilla sería una solución ideal.

En el Chemical Engineering (98) se trata el problema. Explica que en general se usan los viejos métodos, o sea el de Bayer, mejorándolo y se ensayan otros nuevos. La materia prima usada es bauxita pura y pobre, rocas, arcillas, etc.

El método de Bayer reformado consiste en el aprovechamiento del lodo rojo. Ya se dieron dos métodos (73 y 74) y el usado en E.E.U.U. consiste en lo siguiente. Se muele la bauxita a malla 20, trata en digestores con solución de aluminato, carbonato e hidróxido de sodio obteniéndose los

siguientes productos:



Es decir que a mayor contenido de sílice más sodio y aluminio se pierde. Se enfría y deja decantar el lodo rojo, mejorando este paso el añadido de almidón. El líquido se enfría y siembra con hidróxido de aluminio y se deja en agitación durante día y medio o dos. Se decanta, lava el precipitado y filtra y calcina a 1100°C obteniéndose una alúmina cuyo contenido en la misma es del 98.4 %.

El lodo rojo es lavado y concentrado hasta tener un 50 % de sólidos. Se le añade cal y carbonato de sodio previo análisis de manera de obtener que la relación molar de cal a sílice sea de 2 y la de óxido de sodio a alúmina de 1.3. La mezcla, que ahora tiene aproximadamente un 60 % de sólidos es sometida a molienda a malla 200 en un 90 %. Se calcina en hornos rotatorios entre 980 y 1100°C, y el calcinado se muele y lixivia, filtrándose luego. El líquido se une al obtenido por el método Bayer.

Alcoa (99) usando bauxitas conteniendo 50 % de alúmina y 13 % de sílice tenía antes rendimientos del 70 %, los ha aumentado ahora al 90 %, con una producción diaria de 1100 ts. El método soda-cal se experimenta actualmente con anortosita. Se aplica a todo el material este método y no al residuo como en el Bayer. Y se precipita la alúmina por carbonatación. Se trabaja con relaciones aproximadamente molares para obtener aluminato de sodio y ortosilicato de calcio.

La solución de aluminato es tratada en autoclaves con cal para desilicatarla. El subproducto para el cemento portland, que es de 5 ts. del mismo por tonelada de alúmina calcinada es lo que le dará seguramente un gran auge en un futuro no lejano.

Si bien (98) rotula el método electrolítico como muy caro, a pe-

car de dar como subproductos azul de Prusia y cobre metálico, la Lobeth Corp (100) está planeando hacer una planta de obtención de alúmina por este método.

El proceso permite la recuperación del 99 % de todos los reactivos usados aún trabajando con materiales que sólo contienen 10 % de alúmina y mucha sílice: 80 %. El cálculo del costo para obtener alúmina de tenor 99.9 % es según la Lobeth Corp. de 15 a 20 % menor que trabajando por el método Bayer. Los requerimientos eléctricos serían menos de 2 kWh. por libra, aunque no se especifica con respecto a qué.

Otro método del cual no se ha podido obtener mayores detalles fabricaría directamente aleaciones de aluminio-silicio.

- - - - -

DISCUSION DE LOS METODOS ACTUAL-  
MENTE USADOS PARA MATERIALES DE  
BAJO CONTENIDO EN ALUMINA

### Discusión de los métodos actuales

La situación actual permite seguir utilizando el método Bayer. Mientras exista bauxita, es indiscutible que seguirá aplicándose el uso de este método; para los yacimientos de bauxita rica en sílice, ya se utiliza el método Bayer reformado.

Con los materiales de bajo contenido en alúmina, digamos entre 25 y 40 % de  $Al_2O_3$ , la tendencia actual de la industria es mejorar el método cal-soda, como lo hace la "Alcoa" con un material de 50 %. Esto lleva implícito la utilización del subproducto.

Este método, cal-soda, tiene como inconveniente la necesidad de un control sumamente ajustado para todas sus operaciones, sean físicas o químicas, porque como veremos en esta tesis, pequeñas modificaciones en las variables, producen grandes cambios. Sin embargo, es el más racional y el que deberá usarse en el futuro.

Los demás métodos, tales como los térmicos, los de nitruro de aluminio, los que emplean ácidos, ya sea sulfúrico, clorhídrico o nítrico, los que emplean anhídrido sulfuroso, sulfato de amonio, los que funden en medio alcalino exclusivamente u obtienen directamente aleaciones de silicio aluminio son caros o no utilizables en forma racional porque no sólo se debe obtener la alúmina o aluminio, sino también un subproducto de valor en el mercado.

Tenemos por ejemplo el de la Lobeth Corp. (100) quienes dicen obtener una recuperación del 99 % de los reactivos usados; da como subproductos cobre metálico y azul de Prusia, pero en qué cantidades? Este es un producto de baja absorción en el mercado internacional. Además no explica como gasta 2 Kw/h por libra ni para qué.

Es indudable que en sentido restringido otros métodos como el que obtiene aleaciones de silicio-aluminio pueden, a su vez, desarrollarse de acuerdo a las necesidades del mercado, pero no más.

**Por ello, frente a estos inconvenientes que puntualizamos, se destaca el método cal-soda porque cierra el ciclo de materias primas y subproductos obtenidos en forma completa.**

**- - - - -**

ARCILLAS Y CAOLINES ARGENTINOS

**Estadísticas de extracción de arcillas y caolines argentinos.**

Los datos encontrados (101) sólo llegan hasta el año 1949.

Tenemos para la arcilla:

Año :	1944	1945	1946	1947	1948	1949
<b>Totales:</b>	<b>145.851</b>	<b>192.541</b>	<b>161.927</b>	<b>174.872</b>	<b>200.328</b>	<b>221.350</b>
Buenos Aires	48.337	32.798	16.052	27.151	32.202	39.653
Catamarca	--	577	--	--	--	--
Córdoba	16.093	27.602	30.000	25.000	30.000	30.000
Entre Ríos	28.027	45.000	50.000	5.000	44.000	48.000
Jujuy	1.088	353	400	466	1.037	400
La Rioja	243	5.961	4.100	1.975	2.619	2.917
Mendoza	35.934	40.651	40.000	49.000	55.000	54.000
Misiones	--	240	--	--	--	--
Neuquén	3.308	15.526	4.500	6.000	8.000	18.000
Río Negro	--	363	--	1.700	8.000	5.500
Salta	6.211	6.451	5.000	6.900	7.750	10.900
San Juan	400	776	--	--	--	230
San Luis	210	476	375	180	220	250
Santa Fe	6.000	1.285	2.000	2.000	2.000	2.000
Stgo.del Est.	--	1.440	1.500	1.500	1.500	1.500
Tucumán	--	13.060	8.000	8.000	8.000	8.000

Los precios de la arcilla durante esta época fueron:

<u>Año</u>	Cantidad en toneladas	Valor en \$	Precio por tonelada
1940	107.451	355.000	3.30
1941	143.610	368.000	2.56
1942	157.762	880.000	5.60
1943	172.253	1.470.400	8.20
1944	145.851	1.192.858	8.20
1945	192.541	2.503.033	13.00
1946	161.927	2.590.832	16.00
1947	174.872	3.147.696	18.00
1948	200.328	4.006.560	20.00
1949	221.350	6.640.500	30.00

El precio actual de las arcillas depende del uso a que se las destina y es aproximadamente el siguiente:

Arcillas plásticas, entre \$ 200 y 450 la tonelada.

Arcillas refractarias, deben tener como mínimo un contenido de 37 % de alúmina y varían entre \$ 160 y 185 la tonelada.

Arcilla para carga, varía entre 60 y 90 \$ la tonelada.

Arcillas para tierra de fundición, su precio es de \$ 40 la tonelada.

También para el caolín los datos sólo llegan hasta 1949 (102):

Año:	1944	1945	1946	1947	1948	1949
<b>Totales:</b>	10.257	14.072	15.203	17.549	11.120	26.447
Buenos Aires	12	2.828	3.518	7.048	--	12.597
Catamarca	500	672	185	198	236	108
Córdoba	121	328	--	--	--	--
Chubut	7.735	5.962	10.600	6.783	7.191	8.000
Jujuy	--	82	--	115	200	10
La Rioja	1.296	4.000	600	915	493	528
Mendoza	--	--	--	--	--	4
San Luis	--	--	--	--	--	200
Santa Cruz	593	200	300	2.500	3.000	5.000

Los precios del caolín durante esta época fueron:

Año	Cantidad en toneladas	Valor en \$	Precio por tonelada
1940	4.460	195.000	43.72
1941	6.525	250.000	38.31
1942	9.145	395.000	43.19
1943	8.118	314.000	38.68
1944	10.257	410.880	40.00
1945	14.072	591.024	42.00
1946	15.203	729.744	48.00
1947	17.549	877.450	50.00
1948	11.120	611.600	55.00
1949	26.447	1.586.820	60.00

El precio actual del caolín es el siguiente:

Caolín en bruto: entre \$ 150 y 350 la tonelada.

Caolín lavado: entre \$ 340 y 550 la tonelada.

Respecto a los datos de importación y exportación hemos podido conseguirlos en los Anuarios Estadísticos (103 a 106).

La importación del caolín, principalmente del Reino Unido, es con fines de fabricación de cerámica donde presenta la gran ventaja de estar previamente lavado, o sea sin impurezas.

Los datos son los siguientes:

<u>Año</u>	<u>Kgr. de caolín importados</u>
1946	4.956.042

1947	5.918.152
1948	5.210.971
1949	2.343.254
1950	1.848.652
1952	406.787
1953	96.750
1954 (8 prim.meses)	1.142.000

Comparando estos datos con los de producción nacional, se ve que esta última es mucho mayor. Datos de importación de arcilla no han sido encontrados.

Respecto a la exportación, es reducida y los compradores son generalmente los países limítrofes. Tenemos:

<u>Año:</u>	1940	1941	1949	1950
Arcilla:	13.954	42.510	24.695	10.010
Caolín :	2.720	3.542	1.000	--

Los datos están dados en kilogramos.

Las minas de caolín, ubicadas en las provincias y gobernaciones mencionadas son las siguientes:

Chubut: Alaya Dougnac, Villanueva, Linares y Hércules que cuentan con una planta de lavado. Se envía por vía marítima a Buenos Aires. Otras de menor importancia son: Alba, Titina, Atalaya, Darwin, Luxor y 7 de Enero.

Santa Cruz: La Chula, Los Bayos y la Araucana.

Córdoba: Eureka, a 35 km. de Villa Dolores y también en Bialest Massé y en la zona de Cosouán.

San Luis: Virgen del Valle, Quebrada de los Montes y La Travesía.

Catamarca: En la mina La Esperanza en que además se produce arena de cuarzo

La Rioja: Las Bombas, Graciela, Marta, etc.

Buenos Aires: en Cerro Segundo a 14 Km. de Balcarce, María Eugenia, etc.

Jujuy: La Lucha, cerca de Tafua pero sin mayor importancia.

Río Negro: Codihué, La Chicuita, La Carlota.

## Contenido en alúmina de las arcillas y caolines:

Hemos encontrado en la Dirección Nacional de Minas una gran cantidad de análisis de arcillas de las distintas zonas del país y pasamos a dar a continuación una somera lista de las mismas:

Buenos Aires: hay datos tan bajos como 14.09 % y tan altos como 38.15.

El porcentaje normal de las de la zona de Juárez es de 38 %. El promedio podemos decir que oscila alrededor del 25 %.

Córdoba: hay valores del 28.2 % pero en general oscila alrededor del 20%.

Jujuy: no son de alto contenido ya que llega tan sólo a 23.7 %.

La Rioja: los datos varían entre 15 y 20 %.

Mendoza: el límite inferior es de 9.12 y el superior de 25.44 %.

Neuquén: el promedio, bastante alto, es de 23 % y llega en algunas muestras hasta 34.1 y 34.7 %.

Río Negro: estas arcillas son interesantes ya que, si bien hay muestras de bajo contenido, la mayoría tiene 25% y más. Tenemos así: 33.71, 36.15, 33.35, 38.13, 36.07, 35.8, etc.

Salta: las arcillas de esta provincia son más bien pobres: el promedio es de un 15 %.

San Juan: de esta Provincia se encontraron sólo dos muestras: de 11.2 y 20.9 %.

San Luis: también aquí los datos son pocos y más bien bajos. El promedio es de un 18 %.

También hay muestras de Chubut, Comodoro Rivadavia, Corrientes, Ushuaia y Santa Cruz. Entre estos tenemos en Chubut arcillas con un contenido en alúmina de hasta 30.4 % y en Comodoro Rivadavia de 33.55 y 34.1 %.

Lógicamente estos datos no son concluyentes. Muchas entidades mineras no mandan sus muestras a la Dirección para ser analizadas y aún las que van no son necesariamente representativas.

Sabemos que en la República Argentina existe todo tipo de arcilla, hasta con un contenido del 42 % de alúmina y de las existentes en el

mundo tan sólo no tenemos una semejante a la del estado de Michigan, E.E. U.U. que posee cualidades excepcionales y únicas.

Respecto del caolín, hemos encontrado (107 y 108) datos bastante exactos. Lo que nos extraña es que los datos estadísticos no coinciden. Así, encontramos que en la Pcia. de Bs.As. la explotación fué la siguiente:

Mina María Eugenia:	1943	:	2954 ts.
	1944		2000 ts.
	1945		2000 ts.
	1946		2000 ts.
	1947		1500 ts. (primer semestre).

Contiene bastantes impurezas y un tenor en alúmina entre 24.53 y 27.15 %. Después de lavarla sube a 37.49 % de alúmina.

En Cerro Segundo existen dos variedades: una cuyo contenido en el material bruto es de 17.01 % y en el lavado de 36.49 y la otra que tiene 21.36 y 37.90 después de ser tratada. La explotación comenzó en el año 1945, produciéndose en el año 1946 1200 ts. de caolín lavado y en el primer semestre de 1947 1400 ts. El uso a que se la destina es: 10% para cerámica, 20 % para refractarios y el restante 70 % para carga en papel. El de María Eugenia se usa completamente en refractarios.

Del caolín de Chubut se tienen los siguientes datos:

<u>Año</u>	<u>Caolín bruto</u>	<u>Caolín lavado</u>
1941	3643	---
1942	3343	---
1943	3374	---
1944	5231	---
1945	4900	390
1946	2700	750
1947	1300	950 (primer semestre).

En bruto los contenidos de alúmina son: 19.37, 21.01, 30.88 y 25.30 %. En el lavado son: 31.10, 24.72, 35.80 y 29.20 respectivamente. De este caolín se destina un 95 % a cerámica y el resto para fabricación de vidrio. En Catamarca la producción es baja trabajándose el caolín en molinos Raymond a fin de separarlo de sus impurezas. Se obtiene así arena fina, caolín industrial y tipo laboratorio. Se lo emplea además de cerámico

ca y papel, en productos cosméticos y medicinales.

El producto de La Rioja, del que en 1945 se explotaron 5587 ts. contiene tan sólo 22.9 % de alúmina.

El caolín de Santa Cruz se dedica solamente a cerámica, habiendo disminuido la producción del mismo. Contiene entre 27.9 y 28.68 % de alúmina.

Las cualidades de los distintos productos del país los hacen adecuados para casi todos los usos. Esto no quita que en ciertas industrias sea necesario mejorarlas a fin de dar al producto el óptimo de propiedades. Pero esencialmente no tiene límite el uso (107).

Actualmente el uso de las arcillas cubre un cuarto de las industrias nacionales. Se empezó a utilizarlas en la fabricación de ladrillos comunes, tejas, caños de barro, terracota, y alfarería. Luego se comenzó la fabricación de cemento portland, refractarios, lozas domésticas, artísticas, químicas y eléctricas; papel y pintura. Actualmente los usos son los siguientes: ladrillos prensados y huecos, crisoles y piezas refractarias; loza sanitaria; porcelana doméstica, química, artística y eléctrica; papel, pintura, goma, tejidos, fundiciones, abrasivos, productos sintéticos, jabones, plásticos, productos alimenticios, polvos medicinales, cosmética, azul de ultramar, sulfato de aluminio, explosivos, clarificante de aceites y líquidos en general; en perforaciones petrolíferas, estabilización de suelos, etc.

En las perforaciones de petróleo se utilizan junto o para suplantar a la bentonita durante la inyección. En alfarería se utilizan arcillas rojas y tenemos así desde artículos cocidos de barro, gres o sea ollas de barro algo más finas hasta loza de mejor o peor calidad.

En la fabricación de refractarios es importante el contenido de alúmina y tenemos en el país arcillas tanto para refractarios magnésicos como para los silíceos.

En la fabricación de papel, pintura o goma se las utiliza como carga. Actualmente también se hacen aleaciones cerámica-metal para usos térmicos. Se las utiliza en turbinas, aviones a retropropulsión y los metales más usados son titanio, zirconio, litio y berilio.

Respecto al uso del caolín, su blancura lo hace más adecuado como carga en el papel que a la arcilla, usándose con el mismo fin en gomas. Su uso en productos farmacéuticos y de cosmética es bien conocido.

Pero donde realmente es irremplazable es en la fabricación de porcelana. A ésta no es necesario ponerle un esmalte para darle brillo ya que el caolín en condiciones especiales vitrifica directamente, dando un producto de transparencia especial, sumamente apreciado.

Antes de terminar este capítulo debemos mencionar dos minerales que existen en la República Argentina y que creemos tienen relación con nuestro trabajo. Uno de ellos es el corindón que existe en forma bastante abundante en la Pedanía Río de los Sauces de la Provincia de Córdoba. Está cristalizado, de color gris verdoso que lo hace inútil en joyería pero que podría ser aprovechado con otros fines.

El otro mineral es la alunita. Según cálculos dados por la Dirección Nacional de Minas hay en Camarones, Gobernación Militar de Comodoro Rivadavia, una reserva del mismo de 26.656.000 toneladas. Según el Ing. Popow (109) convendría calcinar la alunita, cuya composición promedio es  $Al_2O_3$ : 28.55% -  $SiO_2$ : 25.16 % -  $Fe_2O_3$ : 2.50 % -  $Na_2O.K_2O$ : 2.50 % -  $SO_3$  : 27.33 % y  $H_2O$ : 9.90 %, entre 500 y 580°C a fin de obtener que el hidróxido de aluminio se descomponga en alúmina y agua:



Hay que evitar que la temperatura suba porque sino hay descomposición de los sulfatos. Una vez calcinada se la muele y trata con amoníaco al 5% a 80°C durante 15 minutos:



Se obtiene de esta manera el hidróxido de aluminio y queda en la solución los sulfatos formados.

En cambio los Dres. Catalano y Fernández Segura (110) recomiendan el uso de ácido sulfúrico en la extracción de alunita obteniendo de esta manera un 93 % de óxidos precipitables por hidróxido de amonio por lo cual recomiendan su uso en la obtención del sulfato de aluminio.

El único inconveniente serio que presenta la alunita de Camarones es su alto contenido en sílice que le da una apariencia opalina.

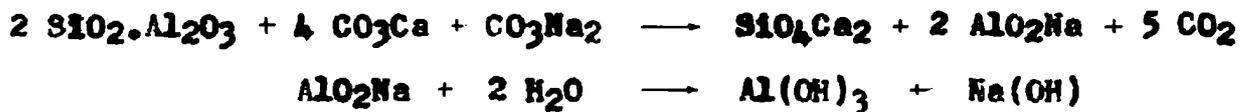
. - - - -

**EXPERIENCIAS REALIZADAS**

Experiencias realizadas

De todos los métodos citados en la bibliografía hemos elegido el cal-soda. Lo hemos adoptado porque se puede usar todo tipo de materia prima y se obtiene un subproducto interesante para la industria del cemento portland. Además nos ha parecido que el hecho de que la mayoría de los trabajos actuales van encaminados en esa dirección da amplia base para suponerlo útil. De las dos formas posibles, calcinación con carbonato de calcio y lixiviación con carbonato de sodio y calcinación con ambos simultáneamente hemos elegido este último porque nos parece más económico.

Las reacciones son las siguientes:



Como materia prima se ha utilizado caolín y arcilla, carbonato de calcio para industria de alta pureza y carbonato de sodio comercial; se los ha mezclado uniformemente, previa molienda, calcinado y extraído analizándose el líquido obtenido a fin de saberla cantidad de alúmina que, como aluminato de sodio, se solubilizó.

Los ensayos fueron hechos en escala de laboratorio ya que las posibilidades de trabajo así lo requerían. Así, las tres series de ensayos fueron hechos en crisol de platino cuya capacidad era de 20 gr. aproximadamente mientras que los últimos fueron hechos con 500 gr. de mezcla.

Dentro de las posibilidades del trabajo se ha tratado de mantener aquellos factores que no estaban en estudio lo más constantes posibles. Así, en los dos primeros ensayos se ha extraído simultáneamente todas las muestras de manera que el tiempo y temperatura de extracción no influyeran en los resultados, mientras que el último ensayo se hizo sobre una muestra homogénea. Los ensayos fueron hechos con caolín de Minera Aluminé y los

datos obtenidos se aplicaron a una muestra de arcilla de Chapadmalal de la cual se explotan entre 4000 y 5000 ts. anuales cedida gentilmente por Cerámica Industrial Baedo.

Análisis de los materiales empleados:

El caolín, que normalmente presenta un 1.3 % de agua que pierde a 100 C, tiene la siguiente composición:

Pérdida por calcinación:	13.72 %
SiO <sub>2</sub>	: 46.23 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 39.24 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 0.22 %
MnO	: trazas
TiO <sub>2</sub>	: no contiene
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	: no contiene

La arcilla presenta la siguiente composición:

Pérdida por calcinación:	8.43 %
SiO <sub>2</sub>	: 57.99 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 31.70 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 2.00 %
TiO <sub>2</sub>	: trazas

Para el carbonato de calcio se tiene:

CaO	: 55.48 %
Pérdida por calcinación:	43.59 %
SiO <sub>2</sub>	: 0.15 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 0.10 %

Finalmente, para el carbonato de sodio:

Alcali total, en forma de Na <sub>2</sub> O:	58.14 %
Pérdida por calcinación:	41.12 %
CO <sub>3</sub> HNa	: 0.23 %
CO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub>	: 98.87 %

ClNa	:	0.21 %
SO <sub>4</sub> Na <sub>2</sub>	:	0.09 %
SO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub>	:	no contiene
SNa <sub>2</sub>	:	no contiene
Insolubles	:	0.10 %
Fe, Al, Ca, Mg	:	vestigios

El análisis, tanto de la materia prima como de los residuos y de los productos calcinados se hizo de acuerdo al Scott (III) o sea llevar a fusión en medio alcalino, tratar con ácido clorhídrico llevando a sequedad, filtrando la sílice formada. En los líquidos se analiza los precipitables con amoníaco, en el filtrado de estos calcio, magnesio y materiales alcalinos. Creemos que es de interés anotar que es muy importante tratar exactamente el fundido con clorhídrico ya que sino la sílice filtra muy lentamente. Esta filtración conviene hacer con el líquido muy caliente ya que de esta manera se la acelera. La sílice así obtenida siempre ha sido de una blancura absoluta pero aún así ha dejado un ligero residuo al ser tratada con ácido fluorhídrico. Como método más rápido de análisis se ha ensayado el siguiente: calcinar el material, con lo que se obtiene su pérdida por calcinación y tratarlo en medio sulfúrico con ácido fluorhídrico. Se podía suponer que una buena calcinación después de este tratamiento haría descomponer los sulfatos formados que en el caso del caolín serían prácticamente solo de aluminio. El método no dió resultado ya que trabajando con material húmedo, en el cual el contenido en alúmina es del 38.14 % dió con esta forma de trabajo un 42.21 %.

Siguiendo con el análisis, se tienen los precipitables con amoníaco. Fósforo no se encontró en ninguna de las dos muestras pero el que presenta un problema más serio es el hierro. El método de tratar la mezcla de cloruro de aluminio e hierro con hidróxido de sodio hasta redisolución del hidróxido de aluminio es imposible. La relación de uno a otro es tan

grande que para disolver toda la alúmina hay que añadir tanto sodio que se forma antes el ferrato de hierro que se disuelva toda la alúmina. Por lo tanto se titula el hierro por permanganimetría y se le resta del peso de los óxidos calcinados. Como la cantidad es muy pequeña no se produce reducción. Respecto de la alúmina hemos tratado de trabajar en forma reproducible. El cloruro es precipitado con un leve exceso de amoníaco estando en ebullición, se hierve todavía un poco a fin de que si hay exceso se vaya y filtra lo más rápido posible en caliente. También aquí se ahorra mucho tiempo empleando como temperatura de trabajo la casi ebullición. La alúmina que queda pegada a las paredes se disuelve con ácido clorhídrico concentrado y poca agua caliente y se pone en ese mismo vaso el filtro que contiene la alúmina filtrada. Esta redisolución es necesaria y hemos podido comprobar que sin ella los datos aumentan en un 50 %. Por otra parte el Scott recomienda disolver sobre el filtro con ácido clorhídrico pero la experiencia nos ha demostrado que este método, con las cantidades con que se trabajó, es prácticamente imposible ya que la disolución es lenta e insegura. Como filtrar pulpa de papel es bastante difícil hemos trabajado en condiciones extremas: mucho ácido, muy poca agua y llevándolo con cuidado a ebullición ya que salpica fácilmente. Si el líquido es filtrado en estas condiciones y lavando continuamente el filtro con agua a ebullición se realiza rápidamente y como se lava mucho y bien no hay peligro de pérdidas. Finalmente se vuelve a precipitar con amoníaco y filtra todo. La calcinación debe, como ya hemos mencionado, ser llevada hasta 1100°C sino hay un aumento de peso considerable, aún en un corto plazo de tiempo como es el de llevar el crisol del desecador a la balanza y durante la pesada. Con todo, no hemos podido hallar un método más sencillo que éste para analizar alúmina.

El análisis de calcio se efectuó tan sólo en los productos calcinados ya que en la materia prima no existía. Se lo precipitó con oxalato de

amonio y se lo calcinó, pesándolo como óxido de calcio. La gran cantidad de oxalato formado nos hizo utilizar este método en lugar del permanganométrico.

Lo que realmente fué un problema serio fué la determinación del sodio en los calcinados. La literatura indica que se lo lleva a sequedad y calcina, pesándolo como cloruro. Para eso es necesario recordar que se tenía los siguientes productos: cloruro de aluminio, cloruro de sodio y se añadió amoníaco y oxalato de amonio. Llevando esto a sequedad se tiene una gran cantidad de sales que en la estufa prepan por las paredes de la cápsula. En baño de arena pueden salpicar aún cubriendo la cápsula con vidrio de reloj. Se trató también de obtener el sulfato de sodio que no decrepita pero al calcinarlo se volatilizó.

La molienda del caolín se hizo en mortero, usándose la porción que pasaba por malla 40. La arcilla fué entregada molida.

La calcinación se hizo en los dos hornos de Cerámica Industrial Haedo. (fig.1). Para los ensayos se utilizó un horno Remney Oxy-Acetilene para 1800°C, observándose la temperatura con un pirómetro óptico de Chauvin-Arnoux de Paris.

Este horno permite un control bastante exacto de la temperatura por lo cual podemos decir que las condiciones de la misma fueron bastante constantes.

El ensayo en grande se hizo con un horno para ensayos de ladrillos refractarios (112) (figs. 2-3 y 4). Es calentado con gas oil con un consumo promedio de 13 lts/hora y capaz de llegar a 1500°C.

En el primero se trabajó con crisol de platino mientras que en el segundo se utilizaron crisoles de material refractario.

Cabe señalar que en los crisoles de platino, según la temperatura y tiempo de calcinación, quedaba más o menos pegado el producto. Así, en condiciones suaves, se despegaba fácilmente mientras que en el ensayo

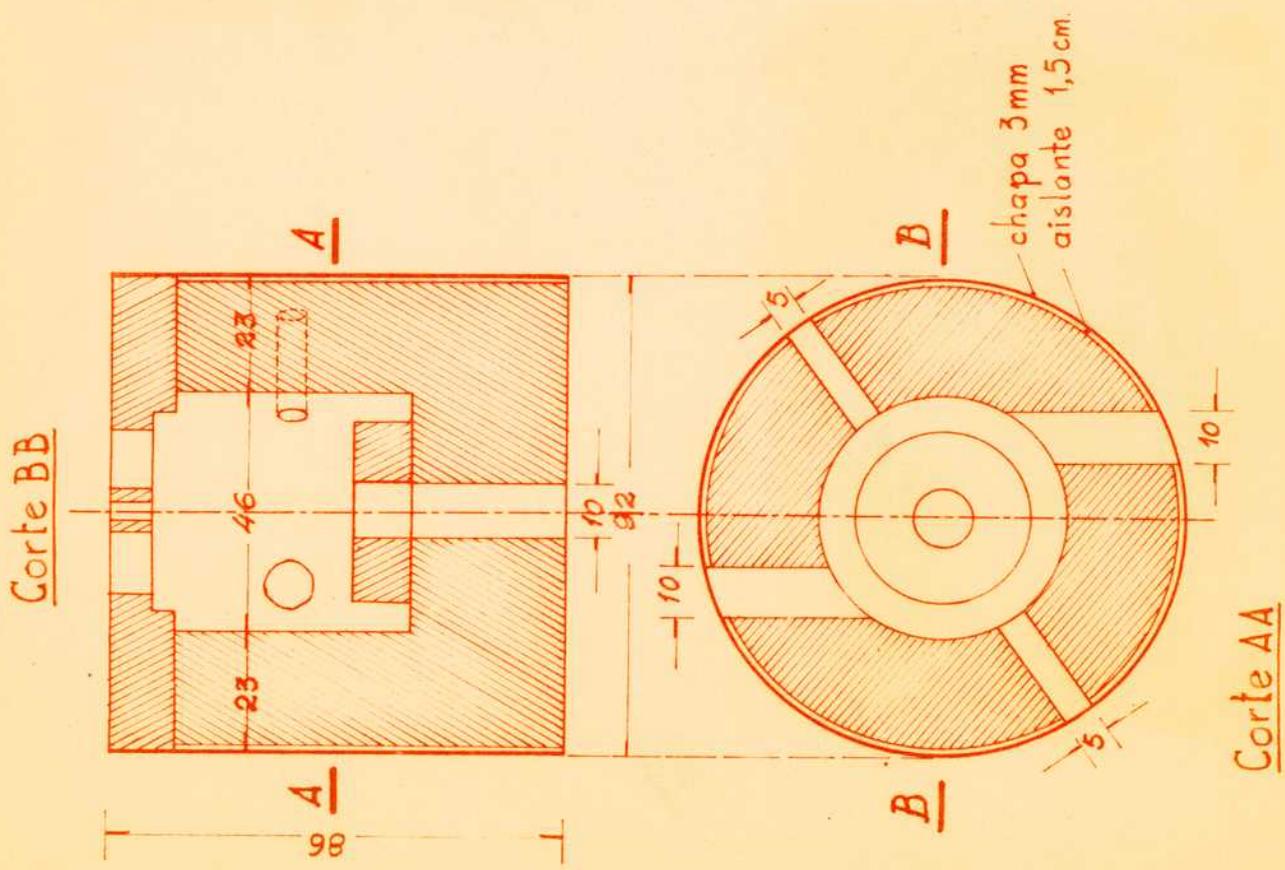


Fig. 1.  
Horno Remmey para  
1800°C.  
a acetileno y oxígeno



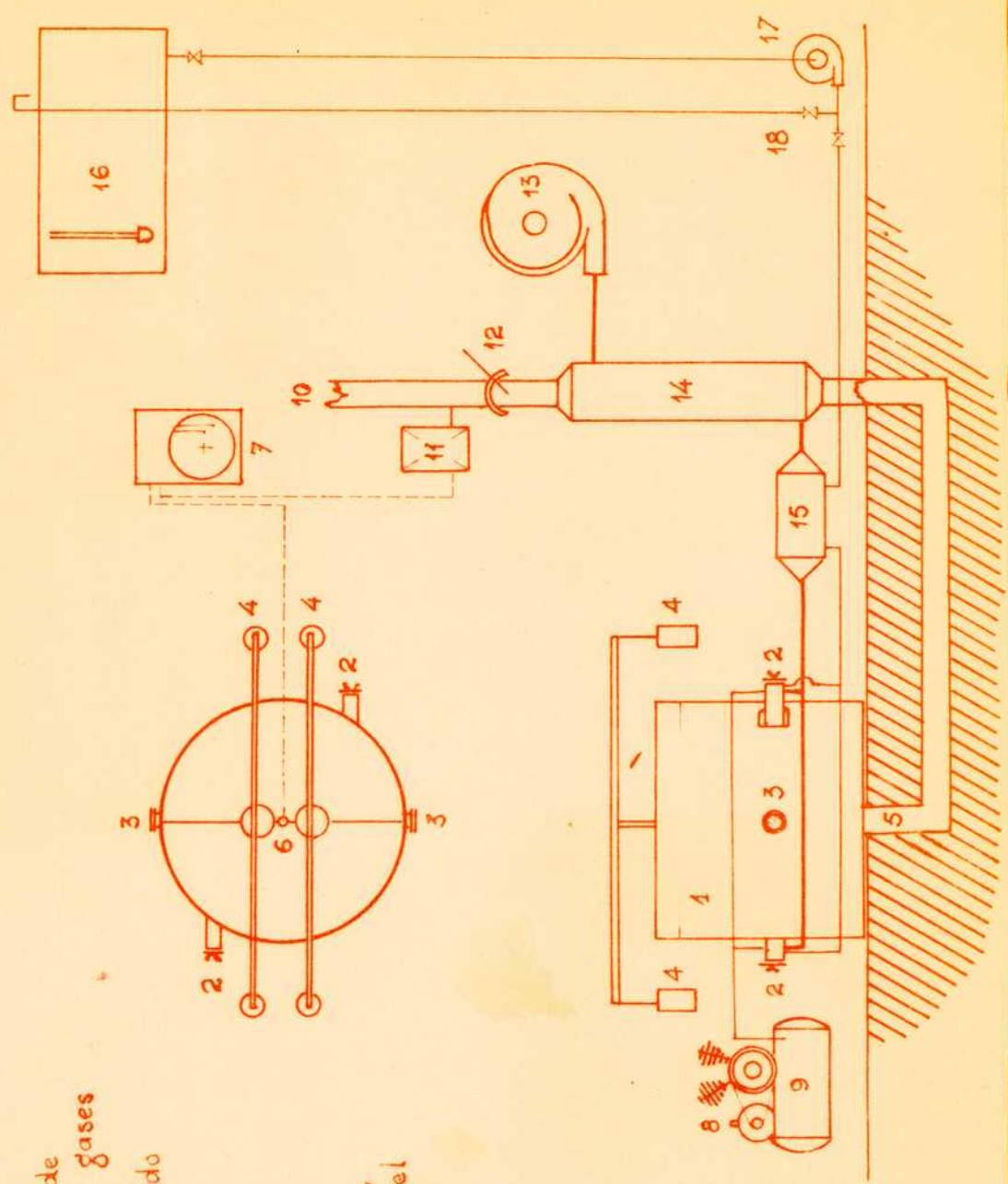
Fig. 2.  
Horno a Gas - oil para  
1500°C.

HORNO PARA ENSAYO DE LADRILLOS  
REFRACTARIOS BAJO CARGA A  
ALTAS TEMPERATURAS



# ESQUEMA de OPERACION

- 1 Horno
- 2 Quemadores
- 3 Mirillas
- 4 Pesas de carga
- 5 Gases de salida
- 6 Termocupla Pt/Pt-Rh
- 7 Registrador automático de temp. y composición de gases
- 8 Compresor
- 9 Depósito de aire comprimido
- 10 Chimenea
- 11 Control de gases
- 12 Registro
- 13 Ventilador de aire
- 14 Calentador de gasoil
- 15 id de gasoil con nivel
- 16 Tanque de gasoil con nivel
- 17 Bomba centrífuga
- 18 Retorno de regulación



realizado a 1350°C durante media hora fué sumamente difícil despegarlo.

En el uso de los crisoles de refractario se observó que el recubrirlos por dentro con una capa de cal es una medida muy útil ya que de esta manera no hay peligro de ataque y es muy fácil extraer el producto calcinado. Sin la cal no hay mayormente ataque pero las pérdidas son mayores. Los crisoles eran muy resistentes y sólo en el ensayo en que la masa fundió fueron prácticamente comidos por ella. Uno, que tenía una rajadura, permitió la salida del líquido.

El material calcinado fué molido, en el caso de los ensayos en escala pequeña en un mortero, observándose también aquí variaciones notables. Según las condiciones de calcinación y las mezclas, era más o menos dura pero los datos no sirven para predecir el grado en que se ha formado aluminato.

De las calcinaciones hechas en escala mayor el producto obtenido fué molido en molino a bolas de porcelana a malla 60. El calcinado del caolín fué bastante fácil de moler mientras que el de la arcilla dejó gramos de tal dureza que aún tres días en el molino no fueron capaces de deshacerlos. Lógicamente la molienda fué hecha en seco ya que sino existe el peligro de hidrólisis.

Como el estudio de temperatura - tiempo de extracción fué realizado en tercer término, se tomó los datos de (96) usándose agua a 60°C durante una hora. Las cantidades de la misma fueron de tres veces el peso original del calcinado obteniéndose un tenor de aproximadamente 45 gr/lt. Se añadía una cantidad de carbonato de sodio de manera de llevar la relación  $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$  en la solución a 1.6. Además se comprobó que efectivamente de todas las sustancias orgánicas que contienen grupos oxhidrilos, ya sea glicerina, fenoles, etc., (113) el que mejor resultado da para evitar la prematura hidrólisis del aluminato obtenido con materia prima argentina es el azúcar, usándose en concentración del 1% con respecto al agua empleada.

De esta manera se puede trabajar sin mayores peligros aunque, claro está, depende de las condiciones de trabajo.

El lavado del producto residual de la lixiviación se hacía con un total de la mitad del líquido usado en ésta, realizándose en tres veces. También aquí se usó agua con un 1% de azúcar.

El uso de carbonato en la lixiviación en lugar de hidróxido de sodio se debe a que, en el ciclo completo de trabajo se debe recuperar éste para hacer factible económicamente el método y como la precipitación de la alúmina se hace con anhídrido carbónico, se forma carbonato no pudiéndose obtener el hidróxido. Así que conviene trabajar con una única sustancia.

#### Ensayos previos.

Se trabajó con caolín y se hicieron varios experimentos. El primero consistió en fundir con carbonato e hidróxido de sodio en exceso, o sea aplicación del método de análisis. El rendimiento fué sumamente bajo por lo cual se lo desechó completamente.

Seguidamente se trató el caolín con carbonato de sodio de tal manera que la relación molar de éste con respecto a la alúmina y a la sílice fuera de 1. A 800°C no hay ataque pero si a 900°C, con leve fusión. El producto obtenido se molió, añadiéndole carbonato para llevar la relación molar en la solución de  $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$  a 1.6 y se lixivió durante 30 minutos a 60°C con tres veces su peso de agua con 1% de azúcar. La pérdida por calcinación fué la teórica. El residuo se volvió a extraer y en los líquidos unidos se analizó la alúmina que fué de 19.6 % con respecto a la total. Este resultado no debe extrañar ya que sabemos que se forman combinaciones entre la sílice, alúmina y el óxido de sodio.

A continuación se ensayó el tratamiento con ambos carbonatos, calentando la mezcla en mufla eléctrica. Como la temperatura de ésta llega a 900°C no es de extrañar si el resultado fué prácticamente nulo ya que en ensayos ulteriores a 1200°C por ejemplo, el rendimiento fué bajísimo.

Ya con todos estos datos en la mano se pasó al trabajo propiamente dicho. De todas las posibles variantes que presenta el proceso se ha estudiado la relación temperatura - tiempo de calcinación usándose con este fin una mezcla homogénea e igual en todos los casos. Con el mejor dato obtenido se hizo luego ensayos para encontrar las mejores relaciones molares de Na<sub>2</sub>O:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CaO:SiO<sub>2</sub>. Finalmente, se hizo una calcinación con los datos óptimos obtenidos en los dos primeros ensayos y buscando las mejores relaciones de temperatura - tiempo de lixiviación.

#### ler. Ensayo. Tiempo y temperatura de calcinación.

Este ensayo se hizo para fijar, dejando constante el resto de los factores, la mejor relación de tiempo y temperatura de calcinación.

Se usó caolín, carbonatos de calcio y sodio de tal manera de obtener relaciones molares Na<sub>2</sub>O:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.1:1 y CaO:SiO<sub>2</sub> 1.9:1. Se mezcló perfectamente y se tomaron 14 porciones de 20 gr. cada una, calcinándose a 1200, 1250, 1300 y 1350°C durante 15, 30, 45 y 60 minutos. Los productos obtenidos se molieron en mortero y lixiviaron con 60 cc. de agua con 1% de azúcar, añadiendo una cantidad de carbonato tal que en el líquido, suponiendo toda la alúmina soluble, se tuviera una relación Na<sub>2</sub>O:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> igual a 1.6. Se mantuvo simultáneamente a 60°C durante 60 minutos, filtrándose luego. El filtrado se lavó luego 3 veces con 10 cc. de agua con un 1% de azúcar, juntándose todo el líquido en matraces aforados. Este trabajo se puede hacer sin que se produzca hidrólisis pero para evitarla durante el tiempo que media entre la lixiviación y el análisis se añadió ácido clorhídrico formándose los cloruros correspondientes. Finalmente se analizaron todas las muestras.

Respecto a la apariencia de los productos calcinados, su color varió entre un verde casi blancusco y verde más oscuro con trazas de color marrón. La dureza de las muestras 11 y 12 fué mayor a la de las restantes

pero la que era casi imposible de moler era la muestra 14. Se pegó al crisol de platino, era de color más oscuro y en general parecía como si hubiera sufrido toda la masa una semifusión. En cambio las otras sólo presentaban aspecto de tal en el fondo y menos en los costados del crisol. La temperatura se leyó, como ya dijimos con el pirómetro óptico, es decir, sólo se lee la de la superficie libre, superior, pudiendo tal vez ser algo superior la del fondo del crisol.

Tabla N°1

Temp. °C	1200	1250	1300	1350
Tiempo min.				
15	29 (1)	50.2(5)	56.6(9)	59.5(13)
30	39.4(2)	52.4(6)	66.5(10)	35.5(14)
45	41.5(3)	52.3(7)	68.2(11)	
60	44 (4)	52.7(8)	71 (12)	

Conclusión: Se puede ver en los datos de la Tabla N°1 y del gráfico N°1, que a temperatura constante aumenta en general la alúmina solubilizada con el tiempo de calcinación. E inversamente, a tiempos constantes aumenta con la temperatura. Pero de la muestra 14 se concluye que esta relación tiene un límite después del cual la extracción disminuye, por la posible formación de sustancias complejas tipo vidrio.

Si bien los datos de las muestras 11 y 12 no se diferencian demasiado hemos adoptado ésta para los trabajos posteriores porque es un dato que, cuidando otros factores, puede ser mejorado ampliamente.

Control seguido: Los ensayos de control consistieron en tratar el residuo de la calcinación con ácido clorhídrico llevando a sequedad repetidamente y previa filtración de la sílice, determinar la alúmina residual. Como se conocía el total de la misma en las muestras calcinadas, se pudo comprobar que efectivamente cerraba el análisis.

Ensayo Temperatura-Tiempo de Calcinación.

$Al_2O_3$  extraída: 1cm = 10%  
Temperatura: 1cm = 20°C  
Tiempo : 1cm = 5,3 minutos

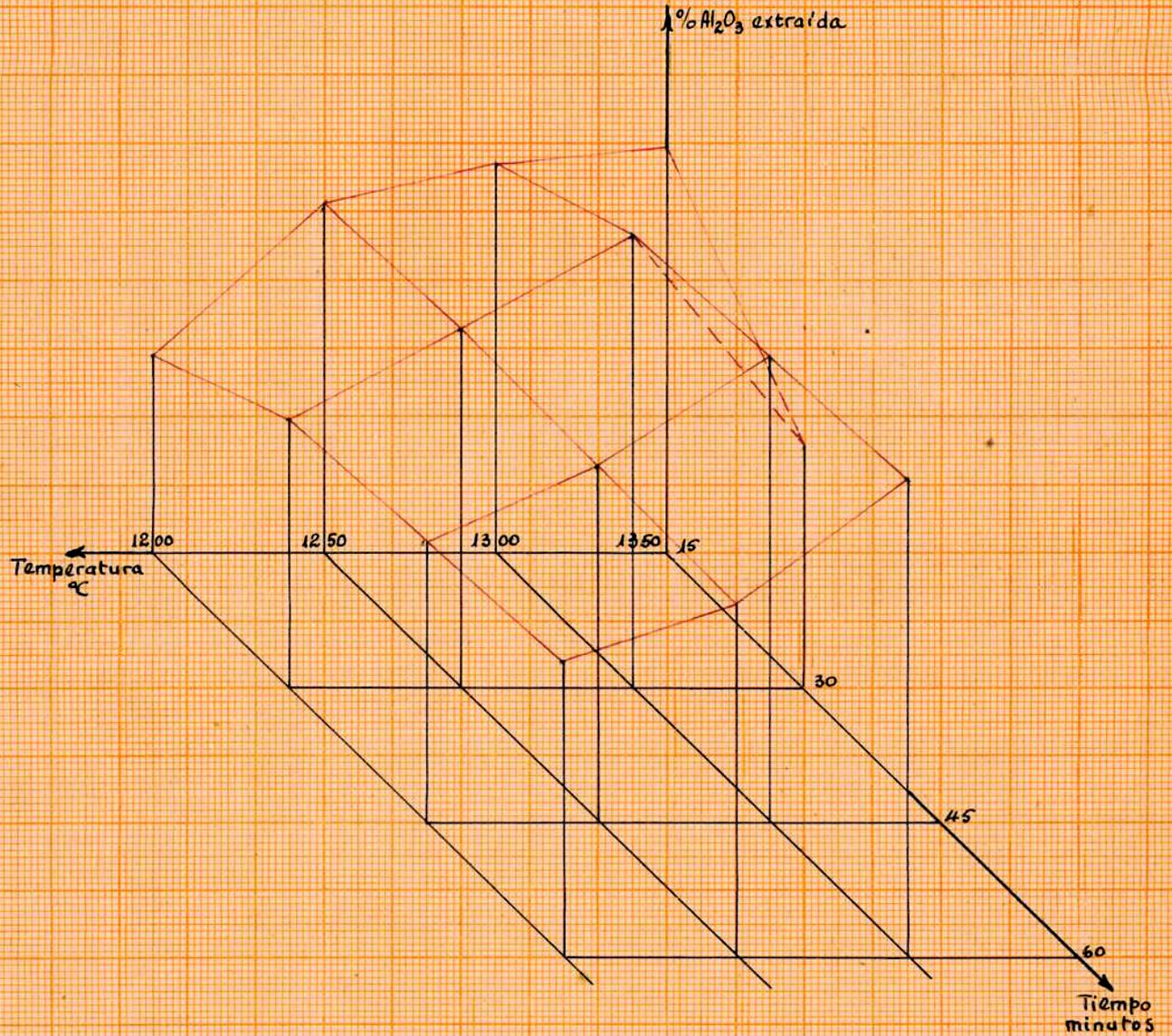


Gráfico No.1.

Se tomaron los residuos de las muestras 2, 8, 10 y 12 y sumando los porcentajes de alúmina extraída y residual se obtuvieron 97.5, 97.4 104 y 101 % con respecto a la alúmina total inicial. Estos datos nos parecen lo suficientemente exactos por tratarse de una mezcla tan complicada.

2do. Ensayo. Relaciones molares en la calcinación:

Conocida ya la mejor relación temperatura - tiempo de calcinación, se pasó a estudiar cuáles son las mejores relaciones molares a usarse en el trabajo. Con tal fin se prepararon nueve muestras de relaciones  $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3$  de 0.9 a 1.3 y  $\text{CaO}:\text{SiO}_2$  de 1.9, 2.1 y 2.3. El hecho de usar estas seis relaciones es para estar por debajo y por encima de las relaciones estequiométricas que son respectivamente de 1:1 y 2:1. Se mezcló adecuadamente, calcinó a  $1300^\circ\text{C}$ , durante una hora y se los lixivió en iguales condiciones que en el ensayo N 1. Los productos calcinados eran en general bastante duros. Este ensayo hubo que hacerlo dos veces ya que en la primera corrida se obtuvieron datos erráticos. Se tenía un control en la muestra (2) que coincidía con la (12) del 1er. ensayo. Los resultados fueron los siguientes:

Tabla N°2.

$\text{CaO} : \text{SiO}_2$	1.9	2.1	2.3
$\text{NaO} : \text{Al}_2\text{O}_3$			
0.9	63.3 (1)	83.3 (4)	78.2 (7)
1.1	69.8 (2)	71.3 (5)	74.5 (8)
1.3	84.3 (3)	79.8 (6)	67.5 (9)

De estos datos (ver gráfico N°2), es más difícil concluir algún resultado ya que no hay una relación lineal entre las relaciones molares y los resultados. Pero por otra parte no nos extraña ya que en un sistema de de cuatro variantes, en que todas las combinaciones son posibles, ya sean

Ensayo Relaciones Molares.

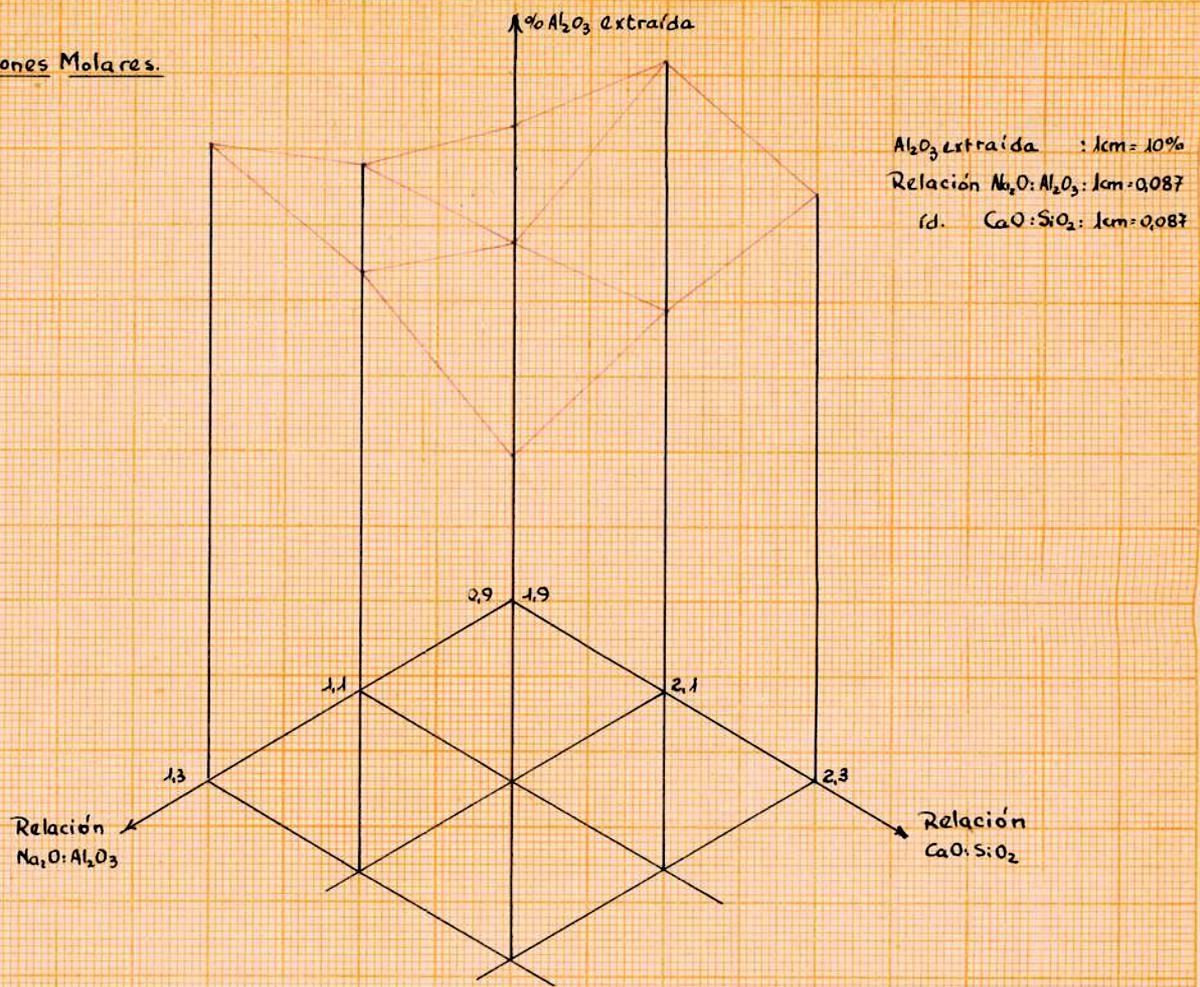
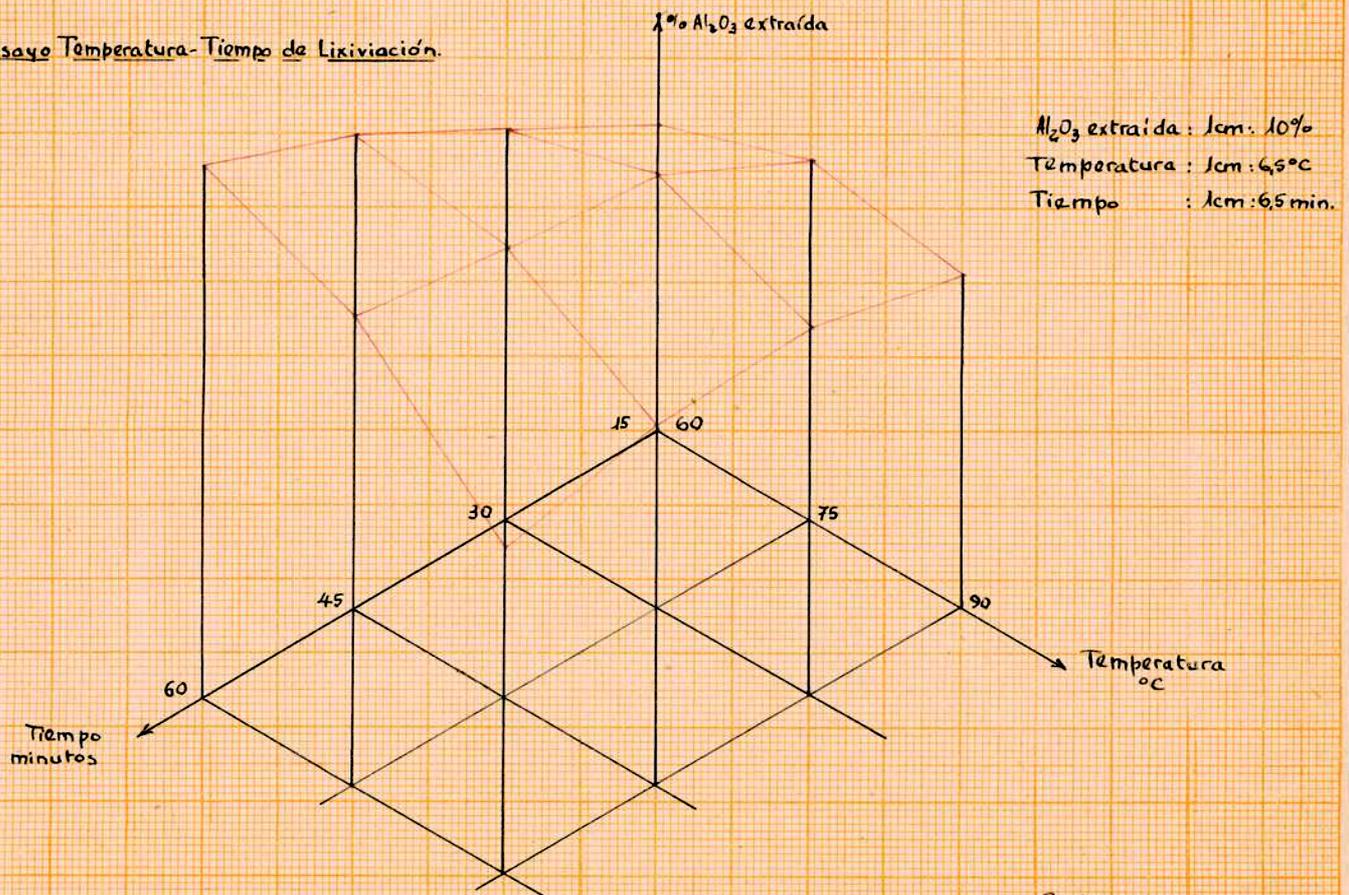


Gráfico N°2.

Ensayo Temperatura-Tiempo de Lixiviación.



Gráfica N°3.

secundarias, ternarias y cuaternarias, es difícil predecir lo que sucederá.

Se analizó los residuos del 1 y 3, obteniéndose el cierre del análisis con 96 y 100 % de la alúmina.

Como dato de trabajo para el ensayo siguiente se tomó el de la muestra (4) que, si bien es algo inferior a la 3, usa una cantidad de reactivos más económica y los resultados del grupo de ensayos a que pertenece son más altos.

### 3er. Ensayo. Tiempo y temperatura de lixiviación:

Se calcinó una muestra más grande de caolín con carbonato de calcio de tal manera que  $CaO:SiO_2$  sea de 2.1 y carbonato de sodio para que  $Na_2O:Al_2O_3$  0.9. La calcinación se efectuó en crisoles de refractarios a 1300°C durante una hora. La lixiviación se hizo a 60, 75 y 90 C durante 15, 30, 45 y 60 minutos. También se hicieron ensayos de control. Los resultados fueron:

Tabla N:3

Temperatura:°C :	60	75	90
Tiempo minutos			
15	41.3 (1)	48.7 (5)	44.9 (9)
30	52.5 (2)	59 (6)	50.2 (10)
45	64 (3)	61 (7)	48.8 (11)
60	71.7 (4)	63.6 (8)	44.3 (12)

Los datos no son tal altos (ver gráfico 3) como en el ensayo 2 pero debe tenerse en cuenta que la homogeneidad que se consigue con 20 gr. no es la misma que la de 200 gr. por más que se mezcle. Por otra parte se trabajó en otro horno y todos estos detalles se suman desfavorablemente.

Se ve aquí también una variación lineal entre alúmina extraída y tiempo y temperatura de lixiviación pero el hecho de que después de un cierre

to límite disminuye aquella se debe posiblemente a una hidrólisis prematura.

Como dato para el siguiente trabajo se tomó la lixiviación a 60°C durante una hora.

4to. Ensayo. Aplicación de los datos anteriores a una mayor cantidad de caolín.

Con este fin se tomó 200 gr. de caolín, 314.5 gr. de carbonato de calcio y 71.4 gr. de carbonato de sodio. De esta manera la relación molar era de, teóricamente, 0.9 para  $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$  y para  $\text{CaO}:\text{SiO}_2$  de 2.1. El material se mezcló en mortero, haciéndolo pasar varias veces por un tamiz grueso y volviendo a mezclar. Se calcinó en crisoles de refractario, repitiéndose el ensayo tres veces. El motivo de esta repetición fué que el resultado obtenido la primera vez nos pareció bajo. En la 2da. prueba, posiblemente porque había una entrada de aire alrededor del pirómetro de Pt-PtRh que lo enfriaba constantemente, si bien se leían 1300°C hubo fusión del material con formación de un vidrio color verde oscuro que atacaba en forma pronunciada el crisol. Como los resultados obtenidos en la primera prueba se repitieron en la tercera, se los dejó.

El producto calcinado se molió en molino a bolas de porcelana en seco hasta malla 40 y se lo analizó a fin de conocer las relaciones molares reales. Fueron éstas para  $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$  de 0.905 y para  $\text{CaO}:\text{SiO}_2$  de 2.12, es decir muy semejantes a las teóricas.

Del calcinado se tomaron 190 gr. cuyo contenido en alúmina era de 19.8 % y que corresponde a un peso original de 290 gr.

Se lixivió con 870 cc. de agua con 1% de azúcar, añadiéndose 27.36 gr. de carbonato de sodio para llevar la relación molar  $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$  a 1.6. La temperatura de trabajo fué de 60°C durante una hora.

El producto fué filtrado en un Buchner, lavándose 3 veces con un total de 440 cc. de agua con 1% de azúcar.

En el líquido se analizó alúmina obteniéndose un resultado de 70.3 %.

5to. Ensayo, Con Arcilla.

El método de trabajo fué el mismo que en el del ensayo 4.

En el producto calcinado se encontró que las relaciones molares de  $\text{CaO} : \text{SiO}_2$  que teóricamente era de 2.1 era en realidad 2.09 y para  $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3$  de 0.748 mientras que la teórica era de 0.9.

La extracción se trabajó con 90 gr. de producto calcinado con un contenido en alúmina del 14.3 % y que correspondía a un peso original de 135 gr. Se añadió 405 cc. de agua con 1 % de azúcar, lavándose con un total de 210 cc. del mismo. En la lixiviación se añadió 9.36 gr. de carbonato de sodio.

La cantidad de alúmina extraída, obtenida por análisis, fué de un 77.9 % con respecto a la total.

- - - - -

C O N C L U S I O N E S

### Conclusiones

- 1) Se aplicó el método cal-soda para extraer alúmina a caolines y arcillas argentinas, modificando las distintas variables del trabajo como ser temperatura y tiempo de calcinación, relaciones molares en la misma y temperatura y tiempo de lixiviación. Los resultados obtenidos son altamente satisfactorios.
- 2) Considerando la importancia de la alúmina y la escasez de bauxita como materia prima, es seguro que la obtención de la misma a partir de un material tan abundante como la arcilla presenta especial interés.
- 3) Los resultados obtenidos son lo suficientemente altos como para justificar un estudio en planta semi-industrial del método cal-soda. Como puntos paralelos de estudio está la obtención del subproducto para utilizarlo en la fabricación de cemento portland y la recuperación del carbonato de sodio para abaratar costos.
- 4) Por otra parte las reservas de arcillas de mediano y alto contenido en alúmina de la República Argentina hacen que este método puede resultar económico por nuestra notoria falta de Bauxita.

De los resultados experimentales surgen estas conclusiones:

- 5) Material empleado: Los ensayos 4 y 5 demuestran que el uso de arcilla con 31.70 % de alúmina es más adecuado que el de caolín con un contenido de 39.34 %.
- 6) Temperatura y tiempo de calcinación: Los mejores resultados fueron obtenidos trabajando a 1300°C durante una hora.
- 7) Relaciones molares: la mejor condición de trabajo es con relación  $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$  igual a 0.9 y de  $\text{CaO}:\text{SiO}_2$  igual a 2.1
- 8) Temperatura y tiempo de lixiviación: El mejor resultado obtenido fue trabajando a 60°C durante 60 minutos.
- 9) Condiciones de lixiviación: se debe trabajar con una cantidad de agua

igual a tres veces el peso original del producto calcinado y llevar la relación de  $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$  a 1.6 añadiendo carbonato de sodio.

10) Es necesario usar un agente para evitar la hidrólisis del aluminato. Entre las sustancias ensayadas se obtuvieron los mejores resultados con el azúcar común (sacarosa).

- - - - -

BIBLIOGRAFIA

### Bibliografía

- (1) J.W.Mellor - A comprehensive treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry - Vol. V - pág. 148 y sig.
- (2) Henglein - Compendio de tecnología química - pág. 438
- (3) V. Deuelofeu y A.D. Marensi - Curso de Química Biológica - pág. 7
- (4) D.D.Jackson - J.Soc.Chem.Ind. 21, 681 (1902).
- (5) R.E. Buchanan - General Systematic Bacteriology - pág. 281
- (6) Gmelin Handbuck der anorganischen Chemie - S.No.35 - pág. 13 y sig.
- (7) C.D.Hodgman - Handbook of Chemistry and Physics. Ed.No.32, pág. 345
- (8) Klockmann y Ramdohr - Tratado de Mineralogía.
- (9) H.Wilson - Ceramic - Clay Technology - pág. 12 y sig.
- (10) Ullmann - Ensyklopädie der technischen Chemie - 2da.ed.1er.tomo - pág 281 y sig.
- (11) Henglein - Loc.cit. pág. 436
- (12) T.Suzuki, H. Tanaka y T.Kurita - Pat.EEUU 1785464 - CA. XXV pág. 663
- (13) Metaalges. A.G. - Pat. Alem. 509131 - CA. XXV pág. 2823
- (14) B.Halvorsen - Pat.Norueg. 21010 - CA. VI pág. 1888
- (15) T.R.Haglund - Ind.Eng.Chem. Vol 18 pág. 67-68
- (16) Vereinigte Aluminium Werke A.G. - Pat.Alem. 523270 - CA. XXV pág. 5522
- (17) T.R.Haglund - Pat.Alem. 531401 - CA. XXV pág. 5522
- (18) C.G.Fink y V.S.de Marchi - Pat.EEUU 2238103 - CA.XXXIV pág. 4925
- (19) H.Pedersen - Pat.EEUU 1618105 - CA. XXI pág. 1168
- (20) Aluminium Lab.Ltd. - Pat.Brit. 642943 - CA. XLV pág. 2164
- (21) S.Nagai - CA. XXXIV pág. 2540
- (22) O. Serpek - Pat.EEUU. 996032 - CA.V pág. 24
- (23) O. Serpek - Pat.EEUU. 1212119 - CA.XI pág.1025
- (24) O. Serpek - Pat.EEUU. 1217842 - CA.XI pág.1367
- (25) O. Serpek - Pat.EEUU. 1233925-6 - CA.XI pág. 2565
- (26) O. Serpek - Pat.Can. 223048 - CA. XVI pág. 3818

- (27) L.Dubral - CA. XLV pág 7311
- (28) H. Pedersen - Pat.EEUU 1406890 - CA. XVI pág. 1641
- (29) H. Pedersen - CA. XVIII pág. 1882
- (30) N.J.Gareau - Pat.Fr. 639844 - CA.XXIII pág. 674
- (31) N.J.Gareau - Pat.Brit. 305599 - CA.IXIII pág. 4782
- (32) U.B.Voisin - Pat.Alem. 505517 - CA. XXV pág. 563
- (33) S.Svendsen - Pat.EEUU 1889080 - CA. XXVII pág. 1485
- (34) Colloid - Chemische Forschungs A.G. - Pat.Fr.687725-CA. XXV pág. 676
- (35) Colloid - Chemische Forschungs A.G. - Pat.Suis.143696-CA. XXV pág.2819
- (36) E.Dixius - Pat.Alem. 550619 - CA. XXVII pág. 817
- (37) P.Ippersiel - Pat.Brit 470305 - CA. XX pág. 3952
- (38) P.Ippersiel - Pat.Belg. 411401 - CA. XXXII pág. 1058
- (39) J.G.Stein y Cía y J.J.Hyalop - Pat.Brit.480921 - CA. XXXII pág. 6410
- (40) J.G.Stein y Cía y J.F.Hyalop - Pat.Brit.548332 - CA. IXXVIII pág. 460
- (41) P.Quareschi - Pat.Ital. 419810 - CA. XLIII pág. 1538
- (42) F.H.Sharp y C.C.March - CA. XLIV pág. 1347
- (43) C.Haff - Pat.EEUU 2551944 - CA. XLV pág. 7758
- (44) D.S.Datar y I.Venkatesham - Pat.India 41931 - CA. XLVI pág. 2250
- (45) W.R.Seyfried - CA. XLIII pág. 1534
- (46) E.L.Rinman - Pat.Brit. 15590 - CA. I pág. 2643
- (47) M.Buchner - Pat.Brit. 195998 - CA. XVII pág. 3756
- (48) R.J.Davies,H.O.Dering,T.W.Parker-Pat.Brit.554591-CA.XXXVIII pág. 394
- (49) E.C.Marburg - Pat.EEUU 1778083 - CA. XXIV pág. 5947
- (50) I.G.Farbenindustrie A.G. - Pat.Alem.525067 - CA. XXV pág. 3922
- (51) W.Gürther - Pat.Alem. 516278 - CA. XXV pág. 1955
- (52) K.Büeke y H.Ginsberg - Pat.EEUU. 2267490 - CA. XXXVI pág. 2692
- (53) M.Buchner - Pat.Brit. 282772 - CA. XXII pág. 3964
- (54) H.Goldschmidt - Pat.Brit. 112276 - CA. XVIII pág. 1339
- (55) H.J.Goldschmidt - Pat.Sueca 45116 - CA. XIV pág. 1598

- (56) Lenza-Werke Electrochem.Fabriken- Pat.Brit.371112-CA.XIVII pág. 3408
- (57) Th.Goldschmidt A.G.-Pat.Fran. 790658 - CA. XX pág. 3176
- (58) Th.Goldschmidt A.G.-Pat.Fran. 790606 - CA. XXI pág. 3176
- (59) O.Redlich,C.C.March,M.F.Adams,F.H.Sharp,E.K.Holt y J.E.Taylor - Publicación del Colegio del Estado de Washington, Pullman, Wash.
- (60) T.Okazawa,T.Toyama y T.Sano - Pat.Jap. 90824 - CA. XXV pág. 4981
- (61) Alterra A.G. - Pat.Brit. 371236 - CA. XXVII pág. 3785
- (62) G.A.Blanc y F.Jourdan - Pat.Brit. 175348 - CA. XVI pág. 2202
- (63) G.A.Blanc - Pat.Brit. 176770 - CA. XVI pág. 3176
- (64) G.A.Blanc - Pat.Brit. 181677 - CA. XVI pág. 3736
- (65) G.A.Blanc - Pat.EEUU.1443674 - CA. XVII pág. 1309
- (66) G.A.Blanc - CA. XIX pág. 1616
- (67) G.A.Blanc - CA. XX pág. 3335
- (68) Appareils et évaporateurs Kestner - Pat.Fran.688278 - CA.XXV pág.780
- (69) G.Gallo - Pat.Fran. 694885 - CA. XXV pág. 1744
- (70) D.Mawson - Pat.Brit. 331552 - CA. IXV pág. 175
- (71) F.K.Cameron,E.O.Huffmann y J.A.Taylor - Pat.EEUU 2174684 - CA.XXIV pág. 864
- (72) Cie.Alais, Froges y Camargue - Pat.Fran.897608 - CA.XLVII pág.3209
- (73) S.Suginoto y J.Ito - Pat.Jap. 4454 - CA. XLVII pág. 11121
- (74) W.J.Müller y H.Hiller - Pat.Brit. 330661 - CA. XXIV pág. 5947
- (75) H.Siegert - Revue Technique Suisse - Dic. 1948
- (76) J.Seailles - Pat.Fran.688894 - CA. XXV pág. 780 .
- (77) J.Seailles - Pat.Brit.277697 - CA. XXII pág. 2142
- (78) D.A.Peniakoff - Pat.Brit. 14707 - CA. II pág. 2357
- (79) Mellor y Parkes - Modern Inorganic Chemistry - Pág. 501
- (80) Ibid. pág. 558
- (81) D.A.Peniakoff - Pat.Brit. 3189 - CA. III pág. 3000
- (82) D.A.Peniakoff - Pat.Fran. 420461 - CA. VI pág. 1967

- (83) I.Ueno, T.Ogura y M.Hasegawa - CA. XLIII pág. 1943-4.
- (84) C.M.Hall - Pat.EEUU 1282222 - CA. XIII pág. 168
- (85) I.G.Farbenindustrie A.G. - Pat.Alem.536925 - CA. XXVII pág. 379
- (86) P.Jourdan - Pat.Fran. 738665 - CA. XXVII pág. 1998
- (87) J.C.Seailles y W.R.Dyckerhoff - CA. XXXV pág. 6745
- (88) J.C.Seailles - Pat.Brit. 638612 - CA. XLIV pág. 6089
- (89) W.Noll - Pat.Alem. 694435 - CA. XXIV pág. 5264
- (90) H.L.Coles - Pat.EEUU 2283849 - CA. XXIV pág. 6317
- (91) W.Dyckerhoff y W.Mittetkindt - Pat.EEUU 2351941 - CA.XXXVIII pág.5649
- (92) A.J.Kaufmann - CA. XLIV pág. 805
- (93) E.D.Kinney - CA. XXXVIII pág. 1080
- (94) E.P.Flint, W.F.Clarke, E.S.Newman, L.Shartsis, D.L.Bischoff y L.S.Wells  
J.Research Natl.Bur.Standards 36 (1) 63-106 (1946).
- (95) F.C.Archibald y C.F.Jackson - Am.Inst.Mining Met.Engrs.Tech.Pubs. No.  
1706 - Metals Technol. 11 (5) 1944.
- (96) R.A.Brown et. al - RI 4132 del Bureau of Mines, Department of the  
Interior, Wash. D.C.
- (97) R.Miller, A.W.Nixon y A.L.Giorgi - CA. XXXVIII pág. 1079
- (98) Chemical Engineering - 61, 10, 130 (1954).
- (99) Chemical Engineering - 61, 11, 334 (1954).
- (100) Chemical Engineering - 60, 8, 146 (1953).
- (101) Estadística Minera de la Rep.Arg. - Años 1945-9 - pág. 151-2
- (102) Ibid. pág. 167.
- (103) Anuario Estadístico de la Rep.Arg. 1942 - pág. 341
- (104) Ibid. pág. 461
- (105) Anuario Estadístico de la Rep.Arg. 1949-50 pág. 40
- (106) Ibid. pág. 195
- (107) V.Angellelli y E.J.Stegman - Estudio sobre arcillas y caolines de  
la Rep.Arg. - Industrie Minera 82 - Mayo 1948 - pág. 47.