

Tesis de Posgrado

Contribución al estudio de la alunita argentina

Wertheim, Jorge Federico

1961

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

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

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

Cita tipo APA:

Wertheim, Jorge Federico. (1961). Contribución al estudio de la alunita argentina. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1081_Wertheim.pdf

Cita tipo Chicago:

Wertheim, Jorge Federico. "Contribución al estudio de la alunita argentina". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1961.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1081_Wertheim.pdf

" CONTRIBUICION AL ESTUDIO DE LA ALUNITA ARGENTINA "

Parte Teórica.- No habiéndose hasta el momento encontrado yacimientos de bauxita en el país, se justifica que todo otro mineral rico en Al_2O_3 se estudie con vistas a su posible explotación.- La alunita pura, es un sulfato dibásico de aluminio y potasio, en que son frecuentes los reemplazamientos isomorfos, presentándose generalmente con impurezas como sílice, óxido férrico, dióxido de titanio etc. Las propiedades químicas comunes a todas las alunitas son su insolubilidad en los ácidos a temperaturas ordinarias, la pérdida de sus 6 moléculas de agua si se calienta a temperaturas entre 500 y 600 grados C. y subsiguiente solubilización, y la pérdida del trióxido de azufre por descomposición del sulfato de aluminio formado si se calienta hasta 950 grados C.- Su origen se supone volcánico o a partir de soluciones frías de sulfatos. En cuanto a los yacimientos de alunita se encuentran distribuidos en todo el mundo y en nuestro país están localizados en Camarones, Gob. Militar de Comodoro Rivadavia.-

Los usos que se pueden dar al mineral dependen de varios factores. Los principales productos obtenidos son: Alumbre potásico, sulfato de aluminio, sulfato de potasio y materiales refractarios.- Los métodos de explotación lógicamente han cambiado con el tiempo y de rudimentarios en La Tolfa y Lieja han pasado a ser más perfectos en E.E.U.U. y en la U.R.S.S. Pueden ser - previa calcinación - básicos o ácidos.-

La importancia de encontrar un proceso económicamente realizable está dada sencillamente por el hecho de carecer la Rep. Argentina hasta el momento de yacimientos de bauxita. Las consecuencias de esta falta afloraron especialmente durante la segunda guerra mundial. Por otra parte debido a su economía preferentemente agropecuaria, puede absorber bien los fertilizantes potásicos obtenidos.-

Parte práctica. De acuerdo a las directivas recibidas del Dr. E.Catalano, como primér paso se efectuó el análisis químico racional de la alunita. Se encontraron dos fracciones distintas de alunita, según su mayor o menor impurificación con sílice. En los ensayos subsiguientes se trabajó con el material más impurificado con sílice. Aparte se realizó también un análisis espectrofotométrico de orientación.-

Luego se procedió a la molienda y al tamizado del mineral molido, previa depuración del Fe metálico introducido durante la operación de molienda del material. Se separaron once fracciones de diferente granulometría, que se sometieron a tres series de calcinaciones. La última de 132 calcinaciones fué en definitiva la que se tomó en cuenta. Las temperaturas de trabajo fueron 500, 550 y 600^o C. y los tiempos variaron desde 1 hasta 6 horas. Se tomaron las precauciones de rigor durante y después del calentamiento para evitar pérdidas y aumentos en el peso, debidas a la decrepitación e higroscopicidad del material calcinado respectivamente. Acto seguido se procedió a la solubilización del mismo. Para ello se usó como solución de ataque ClH (aq.) de normalidad 2,205 que agregada al mineral en un Erlenmeyer, se calentaba durante un tiempo de 20 minutos en un mecanismo de agitación tipo Burrell. En el líquido filtrado se efectuaba después la determinación del R2O3 mientras que sobre el residuo se determinaba la pérdida por calcinación doble a 600 y 1000^o C. (Diferencia) Esto último sirve de control para conocer el grado de solubilización alcanzado en una calcinación. Cuanto mayor es aquella, menor debe ser la diferencia entre las calcinaciones a 600 y 1000^o C. Los mejores resultados se obtienen para las fracciones de 100 - 120 y 170 - 200 mallas Tyler, calcinadas a 600^o C. durante 1 hora. El análisis diferencial térmico se aplicó al mineral de Camarones constatándose que su comportamiento revela la existencia de alu-

nita reflejada por la forma de la curva en el gráfico correspondiente , lo mismo que el análisis termogravimétrico. Estas dos partes del trabajo se efectuaron bajo la supervisión del Dr. A. Menucci de " LEMIT " de La Plata. Como tercer método de comprobación y para seguir cualitativamente las fases del proceso de calcinación de la alunita de Camarones, se utilizó el Kristalloflex 3 de Siemens Halske, que mediante los diagramas de rayos X reveló la existencia de alumbre deshidratado, sulfato de aluminio y de potasio en el material calcinado.-

Referente a la comparación de los distintos tipos de hornos industriales factibles de ser utilizados para la calcinación de la alunita, puede decirse que de los dos tipos ortodoxos propuestos, el rotatorio y el a platos tipo Lurgi o Humboldt, el último es el que presenta las mayores ventajas para este proceso pues utiliza mejor la energía calorífica suministrada; la cantidad de alunita calcinada por unidad de superficie del horno también es mayor; la inversión por ton./año, de mineral calcinado es menor y ante todo permite mantener mejor la temperatura entre los límites prefijados Sin embargo antes de decidirse definitivamente por cualquiera de los dos, convendría efectuar ensayos en escala planta piloto con un horno tipo Winkler de lecho fluidificado por las múltiples ventajas que en principio ofrece.-

Buenos Aires, Diciembre 1961



Jorge F. Wertheim.

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LA ALUNITA ARGENTINA

Tesis para el Doctorado en Ciencias Químicas,
orientación tecnológica, de
Jorge F. Wertheim.

Dedicado con todo cariño a mis padres.

Agradezco las facilidades que, para la realización del presente trabajo, me han brindado los Srs. Dr. E. Catalano de O. S.N., Carlos Bühler de " La Federal ", Drs. A. Menucci y E. Pereyra de " LEMIT " de La Plata, Dr. Ing. Hugo Nees de "Chemische Fabrik Kalk", Alemania y muy especialmente a Don Pedro A. Pistocchi de la " Cerámica Industrial Haedo ".-

Introducción

Dado que la República Argentina no dispone hasta el momento de yacimientos de bauxita, materia prima necesaria para la metalurgia del aluminio, así como para la fabricación de sus sales, se justifica que todo otro mineral rico en Al_2O_3 hallado en territorio nacional, sea investigado y analizado detalladamente. Con ello se preparará el camino para el estudio de su utilización en procesos técnicos, por cuyo intermedio se pueda surtir al país de productos, que de otra forma se deberían importar - elaborados ya completamente o bajo forma de materia prima.

En este sentido la alunita es un mineral muy interesante, que de encontrarse un proceso de industrialización económicamente aceptable, bien puede servir para frenar algo el drenaje de divisas al exterior y aumentar el producto social nacional.

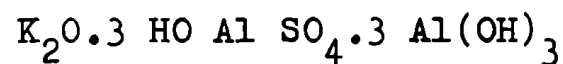
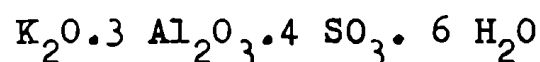
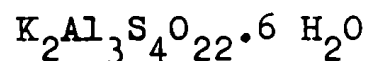
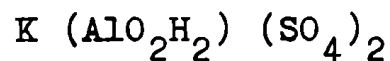
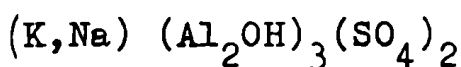
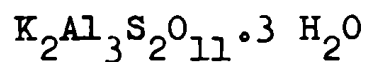
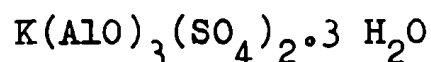
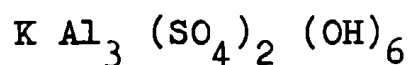
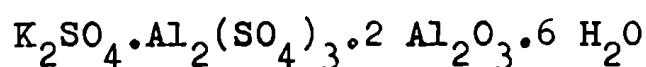
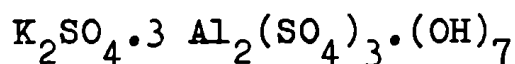
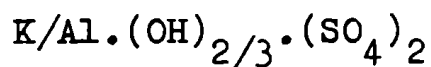
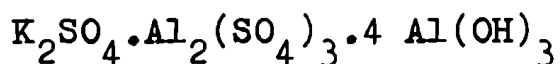
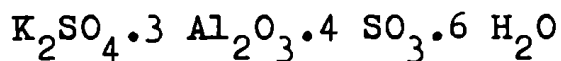
Alunita: Definición y Fórmulas.

El mineral puro puede considerarse como un sulfato dibásico de aluminio y potasio. Recibió el nombre de alunita de Beudant (1) en 1801. Es miembro de una serie isomorfa de sulfatos, fosfatos y fosfosulfatos. En algunos yacimientos frecuentemente el potasio está reemplazado por el sodio, recibiendo entonces el compuesto el nombre de natroalunita. En general los reemplazamientos isomorfos abundan. Debido a ello tanto el Fe_2O_3 como el P_2O_5 son impurezas comunes. Frecuentemente los acompañan también el TiO_2 , el CaO y el MgO .

El primero en preparar sintéticamente la alunita fué Vauquelin en 1797, hirviendo una solución de alumbre potásico con hidróxido de aluminio recién ppdo. Mitscherlich la sintetizó cristalizada a partir de la solución de $Al_2(SO_4)_3$ y alumbre potásico común, que calentó a $230^\circ C$. en un tubo cerrado a la lámpara. Otros investigadores que la prepararon fueron Crum en 1854, Lacroix que comparó su alunita sintetizada con la natural de La Tolfa, encontrándolas idénticas y Leonard, que también investigó su origen y génesis natural. (2).

En los yacimientos, la alunita puede presentarse tanto pura, como acompañada de SiO_2 - libre o combinado. El SiO_2 libre se presenta como cuarzo, calcedonia u ópalo; el combinado se encuentra bajo forma de caolinita, halloisita u otros minerales arcillosos. El contenido en SiO_2 fluctua entre límites amplios.

Las fórmulas empleadas más comúnmente para la alunita son (2):



Descripción física y química

Las propiedades físicas son las siguientes: Dureza: 3,5 a 4. Peso específico 2,6. Índice de refracción: 1,572 - 1,592. Punto de fusión: Infusible, pero decrepita. Color: Blanco, amarillento, grisáceo, rojizo o incoloro, de acuerdo a las impurezas. Raya: Color blanco. Lustre: Vítreo, perlado en los bordes. Clivaje: En la forma amorfa ninguno; en la cristalina basal perfecto. Fractura: Concoidal o terrosa. Transparencia: Variando de transparente hasta opaco. Tenacidad: Quebradiza en su forma pura, dura cuando se halla mezclada con gran cantidad de sílice.- Estos datos se basan

en los suministrados por Ladoo and Myers. (3)

Las propiedades químicas comunes de todos los minerales de alunita son:

- 1.) Insolubles en ácidos inorgánicos a temperaturas ordinarias. A temperaturas más elevadas existe una relativa solubilidad en HCl aq. F_2H_2 aq., y SO_4H_2 aq.
- 2.) Calentando el mineral, la alunita comienza a perder sus 6 moléculas de H_2O , proceso que se puede completar a temperaturas que varían desde $500^\circ - 650^\circ$, según el material de que se trata. Esta última observación es muy importante y hay que tenerla en cuenta continuamente, cuando se trata de generalizar valores que se refieran a una u otra constante física o química de los minerales aluníticos.- (4) (5) (6).
- 3.) Si se sigue calentando - después que a $500^\circ C$. se ha solubilizado una fracción de SO_4K_2 y $(SO_4)_3Al_2$ - se observa que a $800^\circ C$. el constituyente K_2O es completamente soluble y el Al_2O_3 insoluble. Probable formación de SO_4K_2 y γ -alúmina. A $1200^\circ C$. se encuentra (análisis con rayos X) un resto de SO_4K_2 + α -alúmina y finalmente a $1300^\circ C$. se forma β -alúmina, definida por algunos autores como AlO_2K .-

Los caracteres cristalográficos se dan de acuerdo a los datos tabulados en Landolt - Börnstein (7) y en concordancia con otras fuentes. (8) (9) (10) Simetría: $5/3v$; Constantes de red: $a=6,96$; $b = -- c = 17,35$. Número de moléculas por célula = 3.

Génesis

Las teorías y opiniones sobre la forma en que se originó la alunita, son varias y divergen. La hipótesis más vieja es la que expresa, que el mineral debe su existencia a la acción directa de fumarolas conteniendo SO_4H_2 sobre rocas volcánicas - traquíticas como en La Tolfa, que posean los principales constituyentes de la alunita. Es un hecho innegable que en los centros volcánicos pueda for

marse SO_4H_2 . También es posible que este ácido sea originado en capas profundas, pues el SO_3 está presente en la lava fundida (11). Pero la mayor parte del SO_4H_2 que se encuentra en las solfataras y muchas fuentes minerales, no es de origen profundo, sino que se origina por el paso ascendente del SO_2 por las aguas hirvientes y por oxidación del SH_2 que es mucho más abundante y común que los óxidos de azufre.

No obstante muchos autores catalogan como de origen volcánico a varios yacimientos, como p.ej. el ya mencionado de La Tolfa (Italia), Rosita Hills, Colorado; Rico Mountains, Colorado (E.E.U.U.) etc.

Otra hipótesis es la que admite la formación a partir de soluciones frías de sulfatos, originadas por oxidación de sulfuros sobre rocas ígneas potásicas. Así De Launay concluye que los yacimientos de La Tolfa se han constituido por acción del SO_4H_2 contenido en aguas superficiales, que percolaron sobre el feldespato de las rocas traquíticas. (12) La alunita de Goldfield, Nevada (E.E.U.U.) se ha producido según Ransome, por un proceso simultáneo de oxidación y solfatarismo. Para los depósitos de Marysvale, Utah (E.E.U.U.) se supone el siguiente proceso de formación: "Soluciones calientes de origen volcánico, conteniendo SO_4H_2 , K_2O y Al_2O_3 disolvieron además estos dos componentes en escala mayor en capas más profundas, para finalmente formar estratos y lechos superficiales." (13) No obstante se admite que la ulterior concentración de la alunita tuvo lugar por la percolación de soluciones descendientes de sulfatos. Posiblemente esta última forma de originarse es también la correspondiente a la alunita de Camarones. (R.A.)

En forma general se puede afirmar, que mientras las dos primeras hipótesis se justifican para el caso de los yacimientos de alunita muy pura - los llamados depósitos de venas -, la última debe

tenerse en cuenta si se investiga el origen de los depósitos de replazamiento, más impurificados por SiO_2 .-

Yacimientos.

El mineral en forma más o menos impurificada, se halla ampliamente distribuido en la corteza terrestre. Los yacimientos de más tiempo explotados son los italianos de La Tolfa (Montioni) y Solfatara (Toscana y Campagna). Son también los que mejor se han estudiado.

Otros depósitos en el viejo continente, son los que se mencionan en varios trabajos. (2) (14) En Francia: Puy de Carcey y Mont Doré (15) en Hungría: Madriat, Muszina y Beregszász (16); en Rusia: Azerbaidzschán, Ushbekistán, Aktash, Zaglika y Kazaktschtán (17) (18) (19); en los E.E.U.U. los ya mencionados arriba y además los de Arizona. En total hay hasta ahora minas en 6 estados de los E.E.U.U. (20) Depósitos ricos han sido encontrados también en la costa sudeste de China, en Corea, Japón y Australia (Carrickalinga, Kalgoorlie etc.) (4) (21).

Finalmente en nuestro país se ha localizado un depósito en Camarones, Gob. Militar de Comodoro Rivadavia, muestras de cuyo mineral han sido utilizadas para efectuar la correspondiente parte práctica de este trabajo (14).

Usos

Los usos que se han dado y se quieren dar al mineral, dependen más que nada de los 3 factores siguientes:

- 1.) Producto que se desea obtener para la comercialización.
- 2.) Forma en que se presenta el yacimiento. (Composición química y caracteres físicos).
- 3.) Medios y procesos de que se dispone para su explotación.

La preponderancia relativa de uno de estos factores o la combinación entre sí de algunos de ellos, han determinado el sentido que

tomaron las sucesivas explotaciones. De acuerdo a los datos disponibles hoy en día, la primera utilización industrial que se dió a la alunita en Europa, fué la en las fábricas papeles de alumbre en el Medio Evo. Estas se hallaban sitas en La Tolfa, cerca de Civita Vecchia y en ellas se extraía únicamente el llamado "alumbre romano" del mineral, mientras el resto del Al_2O_3 presente se perdía. Las bases del proceso se resumirán más adelante. Han sido por otra parte bien descritas por Thorpe. (22) Más tarde tuvo renombre el alumbre de Lieja (Bélgica), que se fabricaba con métodos igualmente rudimentarios alrededor del 1800. (23) El interés por la utilización de la alunita volvió a aumentar, cuando después que se encontraron los grandes depósitos de Utah (E.E.U.U.), este país por efectos de la primera guerra mundial, se vió cortado de sus fuentes de K_2O , virtualmente todas situadas en territorios ocupados por las potencias centrales, Alemania, Austria y Hungría. Como era urgente resolver el problema de la escasez de K_2O necesario para los fertilizantes artificiales, se utilizó la alunita de los nombrados yacimientos, para extraer por lixiviación con H_2O - previa calcinación - el SO_4K_2 . Se dejó completamente de lado el problema de la recuperación del Al_2O_3 y de los óxidos de azufre. Aun en 1936, Hewet (24) especificó que unas 45.000 toneladas de residuo, constituidas principalmente por Al_2O_3 de gran pureza, permanecían sin aprovechar. Se calcula que la cantidad de alunita usada en este período - 1916 a 1918 - pasa de las 500.000 toneladas. La finalidad con que se la empleó en ese tiempo, fué la de usar uno de sus constituyentes, el SO_4K_2 , en la fabricación de fertilizantes sintéticos.

El intervalo que media entre los dos conflictos mundiales, se caracteriza por un intenso trabajo científico encaminado a aclarar aspectos teóricos sobre el comportamiento frente al calor de la

alunita y a encontrar caminos y medios que permitiesen la utilización de sus valiosos componentes. La ocasión de poner en práctica resultados que en este lapso de tiempo se hallaron, se presentó al entrar en guerra los E.E.U.U. en 1941. La creciente demanda de Al para la industria bélica, hizo que las miradas de los expertos se dirigieran nuevamente hacia el mineral tan abundante en los estados de Utah y Colorado. Los depósitos de bauxita de las Guayanas y del Norte de Brasil se explotaban al máximo, pero las amenazadas vías de transporte marítimo y las necesidades inmensas de Al_2O_3 de las plantas de aluminio metálico, consiguieron que de nuevo se explotaran los yacimientos citados. Lo mismo aconteció con los depósitos australianos de Bullahdelah .n.S.W. (3).

De acuerdo a lo visto hasta aquí y tomando en consideración los múltiples trabajos que hasta ahora se han efectuado sobre el aprovechamiento de la alunita, se pueden citar como algunos de los productos finales obtenibles, los siguientes:

- 1.) Alumbre potásico.
- 2.) SO_4K_2
- 3.) $(SO_4)_3Al_2$ y alumbre potásico (3)
- 4.) Al_2O_3 y $SO_4(NH_4)_2$ (26)
- 5.) $Al(OH)_3$ y $SO_4(NH_4)_2$ (26) (28)
- 6.) Cemento de aluminato cálcico. (27)
- 7.) Sales fertilizantes + Al_2O_3 (29) (31)
- 8.) Aluminato alcalino (30)(31)
- 9.) $SO_4(NH_4)_2 + SO_4K_2 + Al_2O_3 \xrightarrow{SO_2} (SO_3)_3Al_2 \xrightarrow{900^\circ} Al_2O_3$ (32)
- 10.) Materiales refractarios + sulfatos alcalinos (2)
- 11.) Catalizadores para la reacción $SO_2 + 1/2 O_2 \xrightarrow{\quad} SO_3$ (42) (43)

La lista podría alargarse bastante aún, pero ello pasaría los fines de este trabajo. Para mayor información véase los trabajos de J.O.Knizek y H. Fetter (2) y E. Catalano y A.F. Segura (14).

A continuación se dará como breve reseña, algunos de los métodos más interesantes para utilizar la alunita.

- 1.) En La Tolfa, el mineral cuyo análisis figura más adelante, se tostaba en unos hornos bajos, tipo hornos de cal. Esto insumía unos 2 a 3 meses. El producto calcinado se transformaba mediante agregado de H_2O en una pasta, de la cual por lixiviación y extracción con H_2O caliente se obtenía después de un cierto tiempo la solución de alumbre $AlK(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$. - Por concentración se llevaba su peso específico hasta el valor 1,14 g/c.c. , abandonándola luego a una cristalización espontánea. Los cristales formados se disolvían y se volvían a recristalizar por segunda vez, obteniendo como producto final el muy puro alumbre romano, amén de un residuo en forma de limo rojo conteniendo Fe_2O_3 . En la misma época en que las fábricas papales utilizaban el mineral alunítico también se empleaba el "Alaunschiefer" para elaborar alumbre. Este mineral - parecido a la arcilla - no contiene ni remotamente la cantidad de sales de potasio requerida para la constitución del alumbre. Aquellas se agregaban posteriormente en el curso del proceso. (23) (33)(34). Estos procedimientos antiguos sólo tienen un valor informativo. Los citados a continuación son más modernos e interesantes.
- 2.) "Tratando alunita con SO_4H_2 aq. caliente y de tal fuerza (20 %) y cantidad (50 - 60 % en peso), que baste para disolver prácticamente todo el Fe y el K , dejando un residuo de Al_2O_3 soluble en SO_4H_2 caliente concentrado." (35)
- 3.) "Previa calcinación a $550^\circ C.$, se disuelve el 95% del Al_2O_3 en ac. sulfúrico de 50,9 ° Bé. Agrégase luego suficiente sulfato de amonio para convertir todo el Al en alumbre y se deja cristalizar. El Fe permanece en solución. Haciendo accionar NH_3 seco a $75^\circ C.$ sobre el alumbre, se logra $Al(OH)_3$ y $SO_4(NH_4)_2$. El $Al(OH)_3$ se encuentra bajo forma de gránulos compactos, fácilmente filtrables y purificables con H_2O . Si se compara este hidróxido de aluminio con el obtenido en el proceso "Bayer" pat.

alem. 43.977 y 65.404 se constata que ambos tienen igual peso específico aparente (Schüttgewicht). Este proceso trabajó en escala semiindustrial." (26)

4.) Se trata alunita calcinada a 550°C. a 3 horas y molida, con 10 partes de agua y dióxido de azufre a 65 grados centígrados. Más del 90% del Al_2O_3 se disuelve, formando una solución que contiene $(SO_4)_3Al_2$, SO_4K_2 y $(SO_3)_3Al_2$.- (36)

5.) "La alunita calcinada se trata con NH_3 , descomponiéndola, quedando una solución de sulfatos y un residuo formado por $Al(OH)_3$ y $Fe(OH)_3$ así como por otros óxidos precipitables. Se debe neutralizar el NH_3 libre en la solución con SO_4H_2 o con NO_3H y agregar fosfatos solubles, si se desean producir fertilizantes. Del residuo puede recuperarse alúmina." (29)

6.) "Un nuevo procedimiento para utilizar la alunita coreana, consiste en calcinarla a 600°, volviéndola atacable por los alcalies. Se agrega luego NH_4OH , obteniendo Al_2O_3 , $SO_4(NH_4)_2$ y SO_4K_2 . El insoluble (Al_2O_3 , Fe_2O_3 y SiO_2) más 20 a 40 veces su peso en agua se trata con SO_2 a 60 - 70 grados, durante 3 a 5 horas. El sulfito de aluminio se separa por filtración y calentándolo después a 100° libera SO_2 , precipitando aluminio como sulfato básico. Este, calcinado a 900 grados da Al_2O_3 ." (32) (37) (38).

7.) "... es difícil obtener SO_3 por simple calentamiento a temperaturas comerciales. Haciendo la digestión de la alunita calcinada en presencia de SO_4H_2 y SO_4K_2 a presiones moderadas, se produce conversión a alumbre potásico y una zeolita." (39)

8.) "Se muele a 60 mallas Tyler, se calcina a 550 grados y se trata luego NH_4OH al 5% para disolver el SO_4 . La alúmina se recupera digiriendo una solución de $NaOH$ a 95 - 100°C. Se recupera el 85% de Al_2O_3 .- (40).

9.) "Se calcina a 550 - 600 grados. Extracción con NH_4OH dando

una mezcla de sulfato de amonio y sulfato de potasio, que se separa bien con CaO. Aquí se desprende NH_3 , precipitando SO_4Ca y quedando SO_4K_2 en solución. Se filtra la mezcla y se evapora el filtrado; más del 90% del SO_4K_2 cristaliza." (41).

10.) "El mineral se muele, se calcina en hornos reverberos para deshidratarlo y al mismo tiempo se pierde algo de SO_3 . Luego se lo trata con una solución de SO_4H_2 diluido en recipiente emplomados, mientras se inyecta vapor para llevar a ebullición el líquido. Se deja sedimentar en los mismos recipientes y se conduce la solución clarificada a tanques de cristalización, donde el líquido, al mismo tiempo que se deja enfriar, es mantenido en constante agitación. Como resultado se obtienen cristales de alumbre, mientras el líquido madre contiene el $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2$ y $(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2$ en solución. El residuo que queda en los primeros recipientes se hierve con agua y el líquido obtenido sigue el camino anterior. La solución que contiene sulfato de aluminio es vuelta a bombear a los recipientes emplomados y se le agrega suficiente mineral calcinado para neutralizar completamente cualquier exceso de ácido libre. Luego se calienta hasta ebullición, la cual se mantiene hasta que se produce una reversión parcial que está acompañada de una precipitación de óxido de hierro (Fe_2O_3) hidratado. La solución restante de sulfato de aluminio se concentra en tanques pequeños con serpentinas de vapor. (3)

Resumiendo lo expuesto puede decirse que los procesos de aprovechamiento se dividen (después de la calcinación que vuelve atacable el mineral), en ácidos y básicos. Su eficacia relativa puede medirse por la solubilización del SO_4K_2 (a) y del Al_2O_3 (b). Los datos para (a) se confeccionaron en base a pruebas efectuadas con alunita calcinada a 800°C .; los de (b) con alunita calentada a 500°C . Para ambos casos las respecti-

vas temperaturas son las óptimas para ensayos de solubilización.

Proceso ácido: (Los % se calculan para todos los casos: Peso de lo disuelto./ Peso de la muestra.)

(a) $\text{ClH} - \text{SO}_3\text{H}_2 - \text{NO}_3\text{H} - \text{SO}_4\text{H}_2$ (en orden decreciente)

(b) SO_4H_2 (66%) - ClH (42%) - NO_3H (26%) - SO_3H_2 (23%)

Proceso básico:

(a) $\text{H}_2\text{O} - \text{KOH} - \text{NaOH}$ (en orden decreciente)

(b) KOH (92%) - NaOH (91%) - H_2O (4,5%) (44)

Importancia económica

En la industria química inorgánica tanto el Al_2O_3 como el K_2O ocupan posiciones de suma importancia. Este por su participación bajo forma de sales de NO_3H , PO_4H_3 o SO_4H_2 en los modernos fertilizantes sintéticos completos (KNP). Aquél como óxido hidratado de aluminio $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, punto de partida para la obtención del aluminio metálico o para la fabricación de los numerosos compuestos en que interviene ese elemento.

Si la sustancia requerida es el Al_2O_3 , la bauxita será la materia prima - hasta el momento - más conveniente. Tal el caso del Al metálico, obtenido por electrólisis del Al_2O_3 fundido. Los yacimientos proveedores más importantes del mineral se hallan en el exterior. (tabla N° 1) Existen empero productos - mejor dicho sales de aluminio - para cuya fabricación en nuestro país no es condición "sine qua non" la importación de bauxita. Para el caso que nos interesa vamos a referirnos a la fabricación de $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ en la calidad necesaria para la depuración de las aguas utilizadas para surtir de agua potable a la población.

Al principio este compuesto se importaba del exterior (Suecia), luego se encaminó su fabricación a partir de bauxita (Europa - Guayanas) y ácido sulfúrico (azufre importado de los E.E.U.U.) Durante los años de la segunda guerra mundial hubo intentos pa-

ra autoabastecerse en lo que se refiere a Al_2O_3 . Se utilizó el "loes pampeano", con el que O.S.N. produjo un coagulante aluminico-férrico, que se aplicó en la planta de Palermo, Cap.Fed. Al mismo tiempo empresas particulares explotaron yacimientos situados en Calingasta, que surtieron un sulfato de aluminio natural, impurificado especialmente por sales de Na^+ y Mg^{++} . Finalmente en Mayo de 1953 se dió a conocer un trabajo firmado por los Drs. E. Catalano y A.F. Segura, en el cual se encara por primera vez la posibilidad de obtener sulfato de aluminio 18 de H_2O , juntamente con alumbre potásico-aluminico a partir de la alunita silicificada hallada en Camarones, Gob. Militar de Comodoro Rivadavia. El mineral se suministraba ya triturado por la firma Geberovich Hnos. Esta alunita se presenta especialmente en dos variedades: Una muy impurificada en SiO_2 (se hallaron fracciones con un contenido de hasta 32% de SiO_2) y la otra con mucho menos sílice - casi la mitad de la cifra anterior - según lo muestra el análisis de la firma Geberovich Hnos..- En el caso de efectuarse un cálculo de costo para la obtención de alumbre y sulfato de aluminio por un proceso X a partir de la alunita de Camarones, deberán poseerse ya los datos de estimación referentes a las cantidades de las dos calidades de mineral que integran el yacimiento. (Para la realización del presente trabajo, se eligió la forma más impurificada).

Antes de pasar a dar los análisis representativos de algunos minerales de alunita de diversas minas, inclusive la de Camarones; se referirán algunas razones económicas de porque se sigue estudiando la utilización de la alunita.

La producción de aluminio y de la mayoría de sus compuestos depende hoy casi exclusivamente de la bauxita, aun en los países que no tienen yacimientos propios y por lo tanto la deben importar. Esta ha sido la razón por la cual, especialmente en Alema-

nia, en Rusia y en Japón, los técnicos se hayan dedicado intensivamente a la investigación de la posibilidad de utilizar materiales arcillosos, como fuente de alúmina. Los minerales más estudiados en este sentido fueron: La arcilla común, el caolín, la leucita, la alunita, la nephelinita y el loes. (45) (46) (47). Como el contenido medio de Al_2O_3 en las arcillas es de 30%, para la producción de un Kg de aluminio harían falta 7,5 Kg de arcilla. (El caolín puro contiene 39,5% de Al_2O_3 ; arcillas comunes, entre 18 - 22% y alunita entre 26 - 35%). Pero las pérdidas en los procesos que parten de minerales no bauxíticos, serán más elevadas que aquellas que se producen en el procedimiento usual - con bauxita como materia prima - y la cifra de 7,5 Kg mencionada más arriba, podrá ser más bien baja antes que demasiado alta. Los costos de la materia prima oscilan en los últimos años, pero si tomamos los precios hasta 1955, podemos constatar que la compra de arcilla en vez de bauxita, le hubiera proporcionado al fabricante un ahorro mínimo del 4,5% calculado sobre el precio de venta del aluminio metálico. Sin embargo esta pequeña ventaja desaparece, si se confrontan los precios de las materias primas necesarias para la fabricación de una cantidad fija de Al metálico y se expresa aquella cifra favorable en función del precio de este último. Comparando los diferentes costos de los procesos de refinación, se puede deducir de trabajos publicados (48) (49), que aunque los costos de fabricación no difiriesen tanto, serían necesarias nuevas instalaciones y maquinarias, cuyas amortizaciones e intereses de capital sobrepasarían en mucho al pequeño ahorro logrado en la adquisición de la materia prima. Esta es la causa, por la que el uso de arcilla sólo será discutible si existieran factores especiales que no fuesen de naturaleza puramente técnica-económica, por ej. guerras o bloqueos económicos. A partir de 1930 se robusteció la tendencia de algunos

países, de incrementar los derechos aduaneros de materiales que se importaban a menor precio del que resultaba si se producían en el propio territorio. La consecuencia de esta política económica puede obligarlas - como ha sido el caso de Rusia - a frenar la importación de bauxita, para así poder destinar más divisas -de las pocas que entraban al país - a la adquisición de equipos y maquinarias necesarias para la industrialización del país.(46) De esta forma los consumidores de Al_2O_3 podrán verse obligados a usar materias primas de origen nacional, aun con el agravante de encarecer con ello los costos de fabricación. El ejemplo típico de esta política lo ha dado Rusia. Los yacimientos bauxíticos de Tichvin no eran muy extensos y el mineral extraído tampoco se podía comparar con el producido y usado en Europa y América. Sin embargo no se otorgaron fondos para importar bauxita. Confrontado con esta situación de facto, el hecho que los costos de fabricación aumenten porque se usan materias primas menos rendidoras pierde importancia.

Pierde importancia además, porque en un país con capitalismo estatal y valuta interior - como lo era el rublo - los mayores costos en los procesos de refinación se pagan con moneda papel.(46) (50). Rusia será seguramente el primer país, que aparte de usar bauxitas de bajo contenido de Al_2O_3 , habrá explotado arcillas y otros minerales como alunita y nephelinita. (Arcilla Bobrik, mina a 200 Km al sur de Moscú) Agreguese a esto que Rusia casi no poseía instalaciones de esta índole total o parcialmente amortizadas, cuyas existencias influyen por lo común sobre la planificación de nuevas fábricas. Tanto en un país de estructura liberal como en uno socialista.

Similares, pero más favorables se presentan las circunstancias al querer utilizar la alunita. (47) Especialmente porque se obtienen valiosos subproductos, que costean parte de los gastos de fabricación y porque todo el proceso de purificación es menos

costoso que al emplear arcillas. También se puede calcular con un nuevo método de calcinación, como se verá más adelante.

Por lo expresado hasta aquí, no es de extrañar que los químicos rusos, japoneses y alemanes se dedicaran al estudio de la utilización de la alunita. Ya en el año 1930 se informaba lo siguiente: "Los yacimientos de alunita en el distrito de Gandsha, que se investigaron exactamente, contienen: 78 millones de toneladas de alunita, que representan 7,5 millones de toneladas de Al, 4,5 millones de toneladas de potasio y 21 millones de toneladas de SO_4H_2 . El total de reservas del mineral se estima en 375 millones de ton. Estos yacimientos se cuentan entre los más ricos del mundo y permiten la solución del problema aluminio de la U.R.S.S." (45)

En resumen se puede afirmar, que los minerales tales como la alunita, nephelinita y leucita, permiten a la par de la producción de Al_2O_3 , una extracción de sales alcalinas y presentan ventajas para su explotación ante todo en países que no poseen depósitos bauxíticos y de sales de potasio. (51)

Estos requisitos se dan también en la República Argentina. En nuestro país el consumo de potasio (fertilizantes) debido a la economía prevalentemente agropecuaria y a la enorme extensión de sus tierras cultivables, puede ser aumentado prácticamente a voluntad. Por otra parte yacimientos de bauxita no se conocen - por lo menos hasta el momento.-

PARTE PRACTICA

Además de presentar como introducción el análisis del mineral, esta faz del trabajo tiene por objeto:

- A.) Determinar cuales son las condiciones más convenientes para la producción en escala de laboratorio, de meta-alunita a partir de la alunita silicificada de Camarones.
- B.) Aplicar el método del análisis diferencial térmico al mineral en cuestión.
- C.) Efectuar el análisis termogravimétrico del mismo material.
- D.) Obtener diagramas de rayos X de diversas fracciones calcinadas del mineral, para seguir en forma cualitativa durante el calentamiento, las transformaciones sufridas por las sustancias formantes de la alunita natural.
- E.) Realizar una comparación de los diferentes tipos de hornos, que pueden usarse en el proceso de calcinación.

-.-.-.-.-

Análisis de alunita

Tabla N° 2.

Del material de ensayo se efectuó además del análisis químico racional, reproducido bajo el N° 1, un análisis espectrofotométrico de orientación, que arrojó los siguientes valores:

Al - Si - Na	entre 10 y 100 %
Fe - K	entre 1 y 10 %
Ca - Sr	entre 0,1 y 1 %
Ba - Mg	entre 0,01 y 0,1 %
Ti - V	entre 0,001 y 0,01 %
Cu	vestigios (menos del 0,0003%)

El único elemento para el cual se observa una evidente diferencia y disparidad con el análisis químico racional, es el Na. Sin embargo este no es un caso aislado, pues el firmante encontró que este elemento muchas veces no pudo delimitarse correctamente en lo que a su porcentaje se refiere, en análisis espectrofotométrico

cos. En la tabla precedente, N° 2, se han reproducido en forma comparativa 3 análisis efectuados con alunita procedente de Camarones y 3 análisis de alunitas oriundas de yacimientos situados en otros países.

N° 1 corresponde a una fracción de molienda que pasa por tamiz de malla 12 y es retenida por uno de malla 14. (Tyler) Se efectuó en los laboratorios de la "Chemische Fabrik Kalk" Köln - Kalk, Alemania.

N° 2 corresponde al efectuado en los laboratorios de O.S.N. publicado en la revista de O.S.N. N° 152 (1953) p. 140.

N° 3 fué efectuado para la firma Geberovich Hnos. Bs. As. Fué practicado sobre una variedad más pura del mineral extraído del yacimiento que es de su propiedad.

N° 4 corresponde a la alunita de La Tolfa (Italia) (3)

N° 5 es el análisis de la variedad púrpura de Bullahdelah N.S.W. (3)

N° 6 se practicó con un mineral de Carrickalinga, South Australia (3).

Se hace evidente que el material usado en el análisis N° 3 es más rico en alunita y está mucho menos impurificado por SiO_2 , que el usado por el firmante en su trabajo. La razón en preferir este último reside en el hecho, que los depósitos de este son mucho más extensos que los de alunita más pura y que por lo tanto los criterios económicos aconsejan tener más en cuenta aquellos.

También se realizaron análisis de fracciones de grano más fino, (entre 60 y 70 mallas Tyler) para los que se encontraron valores de los constituyentes más importantes, reproducidos a continuación:

$\text{K}_2\text{O} = 4,9 \%$; $\text{Na}_2\text{O} = 1,9 \%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 26,0 \%$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1,3 \%$
 $\text{SO}_3 = 25,0 \%$; $\text{SiO}_2 = 30,8 \%$

Los valores se mantienen pues dentro de los límites establecidos

por el análisis Nº 1. Únicamente el R_2O_3 mostró cifras algo más elevadas (un aumento relativo del 3,8%). Referentes a las determinaciones de SiO_2 , puede decirse, que se encontraron valores máximos de hasta 32,8% y mínimos de 28,2%.

A.)

Esta parte comprende la realización de ensayos en escala de laboratorio, para obtener datos acerca de la influencia del tamaño de partícula, temperaturas y tiempos de calcinación, sobre la solubilización en soluciones ácidas diluidas, de la alunita calcinada.- Estos datos podrán servir para realizar trabajos futuros, ya en escala planta piloto o semiindustrial, a llevarse a cabo con miras de utilizar la alunita de Camarones en la producción de alumbre potásico-alumínico, sulfato de aluminio, fertilizantes artificiales o material para refractarios.

a.) El mineral necesario para efectuar los ensayos prácticos fué suministrado por gentileza del Dr. E. Catalano de O.S.N. Provenía del yacimiento de Camarones de la firma Geberovich Hnos. Consistía en trozos pequeños, del tamaño de una avellana, que fueron luego molidos en un pequeño molino Raymond y tamizados.

Se usaron los tamices de la serie Tyler.

8 - 10 - 12 - 14 - 16 - 50 - 60 - 70 - 80 - 100 - 120 - 140 - 170 y 200, clasificándose 11 fracciones que de mayor a menor tamaño de partículas fueron:

8 - 10 ; 10 - 12 ; 12 - 14 ; 14 - 16 ;

50 - 60 ; 60 - 70 ; 70 - 80 ;

100 - 120 ; 120 - 140 ; 140 - 170 ; 170 - 200 ;

Efectuada la separación, de inmediato se procedió a limpiar de Fe metálico (del molino) fracción por fracción. Para ello se usó un imán - parte de un electroimán usado en las fábricas cerámicas - inclinado unos 30° con respecto a la vertical y sobre cuya superficie se hizo pasar de 3 a 5 veces cada fracción del mineral molido. En las fracciones correspondientes a los tamices de gran aper-

tura, la cantidad de Fe que se separó fué pequeña; en las fracciones de menor tamaño de partícula fué apreciable.

b.) Las calcinaciones tuvieron lugar en tres etapas. Primero se realizaron calcinaciones a título de prueba en un horno a mufla eléctrico sin regulador automático de temperatura. Para mantener constante a esta se usó un termoelemento de Pt - Pt/Rh 10% y un milivoltímetro calibrado en grados centígrados. (Laboratorio de la C.I.H.). Luego se procedió a efectuar una serie completa de 132 calcinaciones en el laboratorio de la curtiembre "La Federal". El horno que se usó ahí, era también eléctrico a resistencia, algo más grande que el anterior y estaba provisto de un rudimentario aparato regulador de temperatura que permitía trabajar con una constancia de $\pm 20^{\circ}\text{C}$. Para la tercera y última serie de 132 calcinaciones se trabajó en los laboratorios E.M.I.T. de La Plata, para lo cual se contó con el permiso de las autoridades competentes. Allí se contó con un horno de tales dimensiones (eléctrico), que cómodamente permitía efectuar calcinaciones de 11 muestras a la vez. La temperatura se programaba y se controlaba automáticamente mediante un regulador automático que la mantenía constante dentro de un intervalo de $\pm 5^{\circ}\text{C}$.- Los crisoles que se usaron al principio eran de Pt; sin duda el mejor material para trabajar con alunita a las temperaturas que se fijaron. Luego como no se pudo afrontar el gasto que significaba la adquisición de 7 u 11 crisoles del metal precioso, se optó por el uso de crisoles de Ni, que se calcinaron primeramente vacíos hasta constancia de peso y luego se pesaban vacíos, antes y después de cada calcinación, para corregir eventuales errores debidos a la formación de óxidos o sulfatos de Ni.- En previsión de que el mineral de grano comprendido entre mallas 8 a 16 pudiese decrepitar y producirse de esta manera pérdidas que falsearían los resultados, se taparon los crisoles en cuestión, durante los primeros 30 minutos. Los crisoles se dispusieron sobre una plancha de amianto prensado,

que a su vez se hallaba colocado sobre un bloque chato de material refractario poroso, para eliminar así posibles sobrecalentamientos producidos por efectos del gradiente térmico en los ladrillos de refractario que formaban la base del horno.- Para efectuar las calcinaciones, se prendía el horno y luego que alcanzase la temperatura deseada, se lo dejaba dos horas así, sin carga. Recién después de este tiempo, seguro ya que la temperatura fuese constante, se introducían los crisoles dentro de la mufla.

c.) El esquema de trabajo que se siguió en las calcinaciones, fué el siguiente:

- 1.) Se contó con 11 fracciones de distinta granulometría.
- 2.) Como temperaturas de calcinación se eligieron las de 500, 550 y 600°C.
- 3.) Los tiempos de calcinación para la temperatura de 500°C. se fijaron en:
2 - 3 - 4 - 5 - y 6 horas,
para la temperatura de 550°C.
1 1/2 - 2 - 3 - y 4 horas,
y para la temperatura de 600°C.
1 - 1 1/2 - y 2 horas.

d.) La combinación de estos factores da como resultados 132 ensayos de calcinación. Como ya se dijo, se efectuaron dos series de pruebas, de las que la efectuada en "La Federal" no dió resultados del todo satisfactorios, por lo que se repitió nuevamente en L.E.M.I.T.

En la tabla N° 3 se consignan las pérdidas de H₂O a consecuencia del calentamiento efectuado, expresadas en porcentos respecto del peso original de las muestras. Aquí es interesante hacer resaltar la gran higroscopicidad del material calcinado, especialmente del de grano fino. En la tabla N° 4 se dan los aumentos de peso por absorción de agua en función del tiempo, de muestras de fracciones entre 50 y 60, y entre 120 y 140 mallas, calcinadas

90 minutos a 550 ° C cuando no se toman las medidas necesarias para preservar el material calcinado del contacto con el aire húmedo.- En los experimentos efectuados, los crisoles inmediatamente después de ser sacados de la mufla, se colocaron en desecadores cargados con óxido de calcio, en los que permanecían hasta adquirir la temperatura necesaria para poder efectuar las pesadas. Una vez concluidas éstas, el mineral se transvasaba a pequeños frascos de vidrio de boca ancha, cerrados herméticamente con cierres de polietileno.

e.) A continuación se adjuntan los gráficos, en los cuales se representan las pérdidas % de peso en función de las variables y que son:

Tamaño de grano - Temperatura - Tiempo de calcinación.

En el gráfico N° 1 se representa la pérdida % de peso en fc. del tamaño de fracción y para la temperatura de 500°C., en el gráfico N° 2 para la temperatura de 550°C. y en el N° 3 para 600°C. La correspondiente representación en forma semilogarítmica está registrada en los gráficos N° 4 y 5.

Los diagramas N° 6, 7 y 8 se reproducen en escala semilogarítmica las pérdidas de peso en fc. del tiempo de calentamiento, para cada fracción de malla, manteniendo cte. la temperatura.

La interpretación de los gráficos permite decir lo siguiente: Los valores para calentamientos a 2 horas y 500°C. son algo bajos comparado con los teóricos, lo mismo que los de fracciones de malla 8 a 16 calcinadas durante 1,5 hs. a 550°C. El resto y especialmente los valores para 600°C. dan valores correctos y en concordancia con los obtenidos por otros experimentadores.-

f.) La siguiente parte del trabajo consistió en solubilizar el mineral calcinado, en una solución aq. de ClH. Como base se usó la técnica desarrollada por los Dres. E. Catalano y A.F. Segura en sus trabajos, en los cuales emplearon para el ataque ácido soluciones de SO_4H_2 de distintas concentraciones, que variaban

desde 1 ml % ml hasta 6 ml % ml, vale decir desde 18,6 g/litro de soluc. hasta 111,3 g/litro. Esta última concentración equivale a una normalidad de 2,205 que fué la que se usó para el presente trabajo, con la diferencia que en vez de emplear SO_4H_2 , se optó por una solución de ClH aq.- Ello significó trabajar con una solución de 80,45 g ClH por litro. Como solución de partida se tomó ClH aq. purísimo de 363,7 g/litro. La técnica empleada para la disolución del mineral calcinado consistió en lo siguiente: 5g del producto calcinado se colocan en un frasco Erlenmeyer de 125 ml y se agregan 25 ml de la solución preparada de ClH aq. Para evitar que se produzca una pérdida por evaporación durante el proceso de calentamiento se introduce por el tapón un pequeño tubo de vidrio de aproximadamente 200 mm de largo y 5 mm de diámetro, que cumple la función de refrigerante a reflujo. Se calienta luego el Erlenmeyer hasta ebullición incipiente de la solución de ClH, que efectuado a la llama directa requiere aproximadamente unos 2 minutos y después se coloca el frasco en una de las 8 agarraderas del sistema agitador que se construyó y que permitía lo mismo que un "burrell", efectuar varias disoluciones simultáneas en baño termostático.-

El aparato consistía en un recipiente lleno hasta las $\frac{3}{5}$ partes de H_2O , que se mantenía a unos 90°C . En sentido longitudinal y en la parte superior, se hallaba colocado un eje montado sobre rúlemanes, en el que se fijaban las agarraderas para los Erlenmeyers. Al eje se le comunicaba un movimiento pendular alrededor de su propio eje longitudinal, por medio de un sistema de excéntricos y barra de transmisión, todo accionado por el motor asincrónico de un molino a bolas. Mediante un sistema de poleas se redujo el N° oscilaciones a 120 por minuto. El tiempo de disolución fué de 20 minutos.

Los frascos se retiraban del agitador, se agregaba pulpa de papel de filtro a la solución y se filtraba todo por papel de velocidad

de filtración media (Whatman N° 40). Se recogía el filtrado en un vaso de ppdo. hasta que empezaba a pasar límpido. Entonces el vaso se substituye por un matraz aforado de 250 ml y se hace pasar nuevamente por el filtro la porción turbia del comienzo. Se lava vaso, frasco y el residuo en el filtro con ClH 0,001 N para efectuar una posible hidrólisis de los cloruros de Al y Fe. Se agregan 5 ml de ClH conc. al filtrado y se lleva a volumen aq. dest. Con una parte de esta solución homogeneizada, se efectúa después la determinación del R_2O_3 solubilizado, en la forma analítica común. El residuo lavado, que queda en el filtro, se seca y se calcina primero a $600^\circ C$. por espacio de una hora y luego a $100^\circ C$. otra hora.

La diferencia entre los pesos de las dos calcinaciones está constituida en su mayor parte por H_2O y SO_3 no solubilizado. Este SO_3 formaba parte posiblemente del $(SO_4)_3Al_2$ no extraído mediante el proceso de solubilización, ya que a esas temperaturas el SO_4K_2 residual no es descompuesto. Del filtrado recogido en el matraz aforado de 250 ml, se separaban 50 ml para efectuar con ellos el análisis de R_2O_3 solubilizado. El residuo que se obtenía al precipitar con NH_3 se secaba y calcinaba en crisoles de porcelana a $1100^\circ C$. Se procedía en estas calcinaciones, tanto como en las de los residuos insolubles, tomando las mismas precauciones que en el caso de la alunita primitiva. También esta parte de los trabajos se efectuó en los laboratorios E.M.I.T. de La Plata, mientras que los ensayos de solubilización se realizaron en la C.I.H. Referente a estos últimos, hay que agregar que no se realizaron con todas las fracciones calcinadas, sino con las suficientes para proporcionar el conjunto de datos necesarios, para poder juzgar la influencia del tamaño de grano, temperatura y tiempo de calcinación en la solubilización del R_2O_3 en soluciones ácidas diluidas. La cantidad de R_2O_3 solubilizado en cada caso, expresada en g y referida a 1 g de mineral original usado en la calcinación, se

consigna en la tabla N° 5. Claramente se destacan en ella los valores - casi todos bajos - encontrados para las 4 primeras fracciones a todas las temperaturas y tiempos de calcinación ensayados. Como discutibles se podrían considerar únicamente los resultados hallados para la fracción 14 - 16 en la calcinación a 600°C. y durante 1 ;1,5 y 2 horas. Para las fracciones comprendidas entre malla 50 y 80, se pueden considerar como buenos los resultados obtenidos para:

Fracción 50 - 60; 550°C. y 4 horas de calentamiento.

" 60 - 70; 500°C. y de 3 a 6 horas de calentamiento.

" 70 - 80; 550°C. y 4 horas de calentamiento.

Para la fracción 100 - 120, que interesa aun como grado de mo- lienda
 técnicamente alcanzable, se destacan los valores para 500°C. con 3 horas de calcinación y 600°C. durante 1 hora.

Finalmente, el material comprendido entre los tamices de N° de malla más elevados, confirma la hipótesis de que con mayor grado de división del mineral, aumenta el rendimiento de R_2O_3 solu**bilizado**. La cifra más alta de R_2O_3 en forma soluble, se obtiene con un material entre mallas 170 - 200 para una temperatura de 600°C. y con un período de calcinación de una hora.

Conviene constatar que los resultados, por provenir siempre de un solo ensayo, tienen sus límites de exactitud a causa del error que probablemente se pueda cometer en una determinación aislada. Series de ensayos sobre el mismo trabajo deberán efectuarse en caso de intentar ensayos en escala semiindustrial.

Una - en cierta medida - contraprueba de lo hallado más arriba, lo constituyen los valores obtenidos en la calcinación a 600° y a 1000°C. del residuo insoluble. Cuanto mayor ha sido la solubi- lización
 del R_2O_3 y del SO_3 , tanto menor deberá ser la diferen**cia** que subsista entre los residuos calcinados a 600 y los mis**mos** calcinados a 1000°C. Estos valores están resumidos en la ta**bla** N° 6 y se encuentran expresados en % de peso, referidos al

mineral original. En general las pérdidas son normales, destacándose las pérdidas pequeñas para la fracción 100 - 120. Para 500 grados y 3 horas de calentamiento, la pérdida es de 0,40%, disminuyendo hasta 0,18% para 600° y 1 hora.

Tal cual en la solubilización del R_2O_3 se obtiene el mejor valor, 0,13%, para la fracción 170 - 200, calcinada a 600 grados y durante 1 hora. Esto constituye una confirmación de los resultados consignados anteriormente y nos permite anticipar que para ensayos de planta piloto, las condiciones elegibles serán:

Fracción entre malla 100-120 (Tyler)

Temperatura y tiempo de calcinación:

500°C. y 3 horas

600°C. y 1 hora.

-.-.-.-.-

Si bien en los párrafos que anteceden, se procede sin tener en cuenta aspectos económicos, estos serán los que en la práctica determinarán si el proceso será factible o no. Sin aventurarnos demasiado en el campo económico, podemos sin embargo enunciar algunos de estos factores.

1.) Tenemos el transporte del material crudo, desde el yacimiento hasta una posible planta situada en Bs. As. o sus alrededores. Para ello conviene establecer, que el transporte se deberá realizar en lo posible por vía marítima y fluvial. En vista que el contenido de Al_2O_3 de la alunita llega hasta un máximo de 30% contra un 60% en la bauxita de las Guayanas o un 63 - 64% en el hidrato de aluminio (hidrargilita) fabricado en el proceso "Bayer"; se costeará el traslado de una fracción de material no directamente utilizable que puede llegar hasta el 42% ($SiO_2 + H_2O +$ otras impurezas) El costo por Ton./Km de Al_2O_3 será mayor en nuestro caso, que en el de los materiales importados.

Como de acuerdo a lo establecido en otros trabajos (14) es

imposible obtener una concentración por molienda o flotación de la alunita de Camarones, a causa del tamaño de grano del mineral ocluido en el esqueleto de sílice (ópalo), sería interesante efectuar cálculos de si conviene ya calcinar cerca del yacimiento para no pagar el flete del H_2O . El transporte desde Camarones hasta puerto Bs.As., se deberá hacer en buques y allí efectuarse la descarga a lanchones que lleven el material vía Río de la Plata o Riachuelo hasta el sitio donde se halle ubicado la fábrica. No está demás recalcar que ésta deberá levantarse a orilla de uno u otro curso de agua.

- 2.) La molienda del mineral y el consiguiente desgaste de la maquinaria, hará que se establezcan los siguientes límites en la trituración:
 - a.) Límite establecido por la dureza del mineral y el correspondiente desgaste del material empleado en la construcción de los molinos y trituradoras.
 - b.) El tiempo necesario de molienda para llegar a un determinado N° de malla.
 - c.) El costo de la energía (KWh).
- 3.) El tiempo de calentamiento y la temperatura óptima para la solubilización del R_2O_3 determinados según ensayos de laboratorio, no se puede extender por generalización al proceso en escala industrial. Para hallar la temperatura más económica habrá que tener en cuenta:
 - a.) Los resultados de resolver en la forma más económica los puntos enunciados en el párrafo 2.
 - b.) Que el proceso de deshidratación de la alunita es un proceso endotérmico y que "ergo" habrá que suministrar energía calorífica. Por lo tanto, cuanto menor sea el costo de esa energía - por su obtención, el

tiempo que se deba suministrar y el % con que ella será aprovechada - tanto más industrialmente posible será el proceso.

- c.) Si un aumento del porcentaje del R_2O_3 prácticamente extraíble, mediante un prolongamiento del tiempo de calcinación o por un aumento de la temperatura de la misma, justifique los mayores gastos en que, de esta forma, se incurre.
 - d.) El tipo de horno que se va a usar; si rotatorio, a platos o tipo Winkler.
 - e.) La realización de ensayos en plantas pilotos.
- 4.) La posibilidad del aprovechamiento de los subproductos obtenidos en el curso del proceso.
- 5.) La calidad de los productos finales.

--.--.--.--

B.)

Análisis diferencial térmico (A.D.T.) de la alunita argentina.

El primer análisis térmico de una arcilla, lo efectuó en 1887, Le Chatelier. (53) (54) En sus investigaciones sobre la constitución del caolín encontró, que la pendiente de la curva de calentamiento del mismo disminuía pronunciadamente hasta los 770°C. Vale decir que el agua de constitución se cedía durante un proceso endotérmico con absorción de calor. Efectos parecidos los encontró en sus ensayos con halloisita, pirofilita y montmorillonita. A fines del pasado siglo, Roberts - Austen sentó las bases del A.D.T. y lo aplicó primeramente al estudio de los metales y aleaciones. (55) (56) (57) Según lo especificó Vold (58) el A.D.T. es en esencia una mejora del método clásico del estudio del cambio (Transformación) de las fases de un sistema mediante las curvas "tiempo - temperatura" durante un calentamiento o enfriamiento uniforme del sistema en estudio.

El principio en que se funda el método es el siguiente: Se ca-

lienta la sustancia problema y la de referencia conjuntamente en un mismo horno. La sustancia de referencia, llamada comunemente "inerte" no debe dar ninguna, o solamente bien conocidas y determinadas reacciones térmicas. Con un termoelemento diferencial (ver esquema), se mide la diferencia de temperatura entre el material problema y el inerte. Si se representa la temperatura en función de las diferencias de temperatura entre las dos pruebas, se obtendrán irregularidades en la curva $\Delta T - T$ siempre que ocurran transformaciones de fases, descomposiciones, oxidaciones etc. que estén acompañadas de reacciones térmicas sensibles. La temperatura o el aumento de temperatura en el inerte, se mide mediante otro termoelemento simple.

Un gran paso hacia adelante significó la introducción del pirómetro registrador de Kurnakow (59) y el galvanómetro doble de Le Chatelier - Saladin (60). Si bien desde ese momento en adelante tampoco por el lado aparativo se hallaban barreras para la aplicación del A.D.T., las publicaciones sobre el tema en los años subsiguientes fueron más bien escasas. Su primera aplicación al estudio de sustancias silícicas (arcillas y caolines) se debe a Wallach (61). En el primer cuarto del siglo 20, relativamente pocos trabajos se efectuaron con el A.D.T. Recién a partir del año 25 los investigadores parecen haber comprendido el gran valor y las ventajas del método diferencial para el análisis y la determinación de estructura de las arcillas, caolines y en general las sustancias silícicas. La mejor reseña de los trabajos efectuados hasta 1953 con este método lo constituye la publicación alemana de H. Lehmann "Die Differentialthermoanalyse" (62). A continuación se darán en forma escueta las razones por las cuales se aplica el A.D.T. Es sabido que el análisis químico cuantitativo solamente puede traducir en cifras, cuales elementos y en que proporción, intervienen en la composición de una determinada sustancia. En el caso de los materiales arcillosos y también

otros minerales, esta información estrictamente elemental - en el sentido de elementos químicos - no resulta suficiente para comunicar al investigador una idea acabada sobre la estructura del mineral en cuestión. Asimismo al dar solamente la relación cuantitativa con que intervienen los diferentes elementos en la muestra problema, poco o nada puede decir si se trata de por ej. una arcilla que contiene unicamente caolinita o si se está en presencia de mezclas de caolinita, bentonita y halloisita. En el caso de las arcillas agrupadas bajo el nombre de illita, se trata de propiedades (de estas sustancias) variantes entre las de la caolinita y de la montmorillonita. El análisis racional no permite diferenciar esos minerales.

Para cubrir estas deficiencias se sabe recurrir a métodos físico-químicos, de los cuales los más interesantes son:

- 1.) El análisis diferencial térmico,
- 2.) el termogravimétrico y
- 3.) el análisis con rayos X.

Como no se encontraron publicaciones, en que estos métodos se utilizaran con la alunita argentina de Camarones, se incluyen los resultados obtenidos en la aplicación de los mismos a muestras del mineral citado. Los métodos 1 y 2 se ensayaron en los laboratorios E.M.I.T. de La Plata y el 3 en la "Chemische Fabrik Kalk" de Colonia, Alemania.

Descripción del aparato en que se efectuó el A.D.T.

Fué construído por los Dres. Menucci y Pereyra del L.E.M.I.T. con cuyas instrucciones para el manejo del instrumento se contó. Las bases sobre las que se construyó el aparato están reproducidas en los esquemas adjuntos. Como modificaciones deben citarse: 1.) El uso de un potenciómetro Leeds-Northrup en vez del programador automático, que controla el aumento continuo y uniforme de temperatura. 2.) La ausencia de la cámara obscura, en la que se registran fotográficamente los cambios de ΔT indicados por un

galvanómetro a espejo. En su reemplazo se usaron 1.) Un transformador de voltaje conectado a una resistencia variada a mano, con la que se regulaba el aumento de temperatura de acuerdo a la lectura del potenciómetro y en concordancia a los valores tabulados para la relación $\Delta T/\Delta t$ prefijada. Por ej. $20^{\circ}\text{C.}/5 \text{ min.}$ - 2.) Como instrumento indicador de los valores de T, se usó un galvanómetro de sensibilidad = $2 \cdot 10^{-9}$ Amp./div. de escala. (Resistencia interior = 2000Ω) El aparato mismo se componía de:

- a.) Un horno cilíndrico revestido de material refractario, montado sobre dos rieles para permitir el fácil acceso al bloque sostén de las muestras. El bloque se encuentra en un tubo de alundum. Los elementos calefactores estaban representados por alambres en espiral de Kanthal-A.
- b.) El bloque sostén era de Ni. Aquí conviene aclarar, que ninguna parte de los muchos aparatos diseñados para efectuar A.D.T., muestra tal diversidad en forma, material usado, etc. como esta. Se explica fácilmente si se tiene en cuenta, que tanto forma como material pueden influenciar grandemente los resultados del A.D.T. Si en nuestro caso se prefirió el Ni, usado especialmente por los norteamericanos (63), se debe a lo siguiente: No es tan costoso como el Pt y si es lo suficientemente grande, tiende a neutralizar los gradientes térmicos que pueden originarse. En caso de emplearse Ni, las reacciones endotérmicas medidas, serán algo más aplanadas en su representación gráfica, que si se usase algún material cerámico, por ej. Al_2O_3 recristalizado, sílice, porcelana o caolinita.) Para las reacciones exotérmicas ocurre lo inverso. Las opiniones de los investigadores son sobre este punto tan divergentes, que sólo en la citada publicación alemana (62), se han contado en el párrafo correspondiente al tema bloque sostén, 25 variedades distintas propuestas.
- c.) Las termocuplas usadas eran de Pt y Pt-Rh (10%). Con este

material se puede trabajar cómodamente hasta 1600°C. Para temperaturas menores, hasta 1000°C, bastan en general alambres de Ni-Cr y Ni, o Chromel y Alumel. Tienen la ventaja de su mayor sensibilidad y fuerza térmica ("Thermokraft") Contraproducentes resultan su gran oxidabilidad y su tendencia a quebrarse. Krawczek (64) y Lippmann (65) (66) emplearon elementos de Au-Pa y Pt-Rh para las temperaturas más elevadas, consiguiendo una sensibilidad 5 veces mayor que con los termoelementos de Pt y Pt-Rh. (50 mv por °C.) Es recomendable usar los alambres del menor diámetro posible; cuanto más finos sean, tanto más sensibles serán a los cambios de temperatura y tanto más rápido los registrarán. Otro punto muy importante es el de los tamaños de las perlas de soldadura de los termoelementos. Deben ser lo más pequeñas posible y poseer además igual tamaño, en caso de no usarse un termoelemento independiente para el registro del aumento de temperatura del horno. Para el problema del calibrado de los termoelementos, se recomienda atenerse a la bibliografía citada por Lehmann (62). En caso de no efectuarse mediciones calorimétricas con el aparato, se puede prescindir del calibrado de las termocuplas.

Descripción del método.

Se usó como material, tanto problema como inerte, alunita silicificada de Camarones. La misma fué molida y se separó la fracción que pasa entre mallas 50 y 60 Tyler. La substancia inerte se preparó calentando una parte de este material en un crisol de Pt y en un horno eléctrico durante 3 horas a la temperatura de 1200° C. Luego se efectuó el calibrado del aparato con este inerte, cuyos resultados se dan en la tabla N° 7. Las desviaciones que se observaron en la escala del galvanómetro, se tuvieron en consideración para corregir luego las lecturas hechas durante la experiencia con el mineral problema. Los valores reproducidos en

la tabla N° 7 son los obtenidos de 3 pruebas consecutivas de calibrado y cuyas desviaciones minimales se promediaron.

Terminado este trabajo, se procedió a llenar los agujeros 1 y 3 del bloque sostén con material inerte y el 2 con la substancia problema. El hueco 4 no existió en el aparato empleado, por carecer este como ya se dijo, de programador automático de temperatura. Se colocó el bloque sostén en el horno, las terminaciones de las termocuplas estaban sumergidas en aq. dest. y hielo - también de aq. dest. - y se fué aumentando la temperatura de la mufla en forma constante y uniformemente respecto a los intervalos de tiempo. Mientras la temperatura del material inerte crece regularmente con el aumento de la temperatura del horno; la de la muestra problema se ajusta a la clase de reacción que tenga lugar en la misma. A causa de la diferencia de temperatura, se origina una fem, que se puede expresar en fc. del tiempo o de la temperatura del horno. También este ensayo se repitió 3 veces y los valores obtenidos son sensiblemente iguales. La única desviación observada en las 3 pruebas está registrada en el gráfico N° 9 como una línea punteada.

Los datos obtenidos - tablas N° 8 y 9 - y la curva construída con ellos - gráfico N° 9 - nos permiten afirmar, despues de la comparación con las curvas representativas de alunita obtenidas por otros experimentadores (67) (68), que estamos en presencia de un mineral que contiene un alto porcentaje de alunita y que está impurificado por arcillas y sílice amorfa.

Característico de ello son:

- 1.) El pico endotérmico a 555°C. y que para la alunita se encuentra siempre entre los 550 y 570°C. pues se debe a la pérdida de las 6 moléculas de agua de constitución, que conduce a la formación de alumbre deshidratado a los 650°C. En los casos de los picos dobles, como por ej. en la alunita de Muzai, Hungría y Marysvale, E.E.U.U. en que se observan

mínimos a 570°C. y 635°C. respectivamente, se puede enunciar la hipótesis que se trata de modificaciones cristalinas de alunita.

2.) El pico endotérmico a los 825°C., que en general se encuentra entre esa temperatura y la de 850°C. es causado por la pérdida correspondiente de 3 moléculas de SO_3 , que ocurre cuando se forma SO_4K_2 (entre 700 y 1000°C.) Este proceso se observa muy bien en los diagramas de rayos X. La alúmina amorfa producida en la deshidratación de la alunita, cristaliza y se puede identificar como γ -alúmina. Recién después de calentar a 1200°C. la γ -alúmina se transforma en α -alúmina.

3.) El efecto exotérmico que se manifiesta a los 730°C. y que por lo común ocurre entre los 720 y 750°C. es algo extraño y a pesar de que otros autores también lo han encontrado (68) (69) (70) únicamente estos últimos (70) lo han explicado, atribuyéndolo a la recristalización del alumbre deshidratado. De acuerdo a G.M.Gad (68), ello no es aceptable, por cuando el alumbre deshidratado ya se detecta mediante rayos X a los 650°C. y por lo tanto la mayor parte de la energía calorífica que se produce, debería haberse radiada ya debajo de la temperatura citada en primer término.

Con estos resultados se vuelve a hacer resaltar las ventajas del A.D.T. para la identificación de muchos minerales silíceos. Su mayor ventaja reside sin duda en la rapidez y la sencillez con que permite efectuar los análisis. Cuando se trabaja con un aparato totalmente automático, la duración de un análisis completo es de 2 horas y en caso de trabajar con el instrumento modificado por Kerr y Kulp (71), pueden efectuarse en 8 horas 18 ensayos. Su mayor desventaja la presenta el método a causa que los minerales que no ofrecen efectos térmicos en la zona de calentamiento

programada, no pueden detectarse con él. Es muy lamentable que uno de estos minerales sea el feldespató, tan usado en la cerámica. Con todo, las ventajas sobrepasan en mucho a los inconvenientes. Es un método dinámico, como lo demostraron Ogburne y Stere (72) al comprobar que una pérdida de agua a 570°C. en el A.D.T. corresponde aproximadamente a una pérdida a 430 460°C. detectada por medio de un experimento estático. (Análisis termogravimétrico).

C.)

Análisis termogravimétrico (A.T.G.).

Estos ensayos para determinar los histogramas de la pérdida de peso en función del aumento uniforme de temperatura, también se efectuaron en los laboratorios E.M.I.T. de La Plata.

Matemáticamente hablando, puede considerarse a la curva termogravimétrica como la fc. primitiva de los cambios de peso, experimentados por la muestra problema al ser calentada uniformemente; de la misma manera como puede identificarse a la curva del A.D.T. con el cociente diferencial de los cambios en el contenido de la cantidad de calor de la misma muestra. Con respecto al A.D.T. el A.T.G. es un ensayo estático. Hasta hace poco, en ensayos sobre un mismo material, las temperaturas características del mismo se obtenían y 50 - 100°C. menos que en el método del A.D.T. Hasta hace poco, porque en el año 1955, F. Paulik, J. Paulik y L. Erdey hicieron patentar en Hungría un aparato, que ellos llaman "derivatógrafo" (alemán: Derivatograph), con el cual pueden efectuarse las dos determinaciones simultáneamente, obteniendo valores concordantes para las temperaturas características. En varios artículos (73) (74) (75) y especialmente en el publicado en la Z.anal.Chem. (76) ellos detallan minuciosamente el funcionamiento, así como las ventajas del nuevo aparato. Al mismo tiempo analizan las causas del error, hasta aho-

ra inevitable, entre los dos métodos. Una de ellas sería la diversidad de los lugares que se eligen para registrar la temperatura del horno: En el A.D.T. se toma un punto que se encuentra dentro del material inerte o - últimamente - en el interior de la muestra problema, mientras que en el A.T.G. se colocan las terminales del termoelemento simplemente dentro del horno. Otra causa, la más importante, reside en las diferentes condiciones bajo las cuales se realizan los dos ensayos. En el A.D.T. la substancia se coloca en un hueco de pequeño diámetro y relativamente gran altura. Debido a ello, durante la reacción, los vapores y gases resultantes, desplazarán el aire de los intersticios que quedan entre los granos del material, con lo que la presión parcial de los gases alcanza la presión atmosférica exterior y en consecuencia se aminora la velocidad del proceso de descomposición. En el A.T.G. la substancia se coloca en un crisol de poca altura, sin agolpearla en el fondo como en el caso anterior. Con ello se evita la formación de la atmósfera gaseosa citada y la substancia se encuentra en equilibrio con los vapores y gases desprendidos a una presión parcial mucho menor. Desgraciadamente no se pudieron realizar ensayos con el derivatógrafo.

Volviendo al A.T.G. de la alunita, éste se caracteriza en su representación gráfica, por dos pérdidas continuas de peso. La primera empieza debajo de los 480°C. y termina justamente antes de los 700°C. Se debe a la pérdida del agua de constitución de la alunita. La segunda comienza a los 700° y finaliza a los 980° C. debiéndose al desprendimiento de los óxidos de azufre, que en el curso de la experiencia se manifiestan como densos humos blancos. Se demostrará que en los experimentos realizados estas premisas generales se cumplen exactamente para el mineral empleado.

Descripción del método.

Se trabajó con una balanza de sensibilidad = 0,01 g, que tenía suspendida de un extremo de la cruz un hilo de Pt, que pasa por una abertura del suelo de la caja de la balanza y a través de otro hueco practicado en la parte superior del horno, desemboca en el interior de la mufla. Este alambre lleva suspendido en su extremo un crisol de Pt, que situado exactamente frente a las terminales de la termocupla de Pt y Pt-Rh, está cargado del mineral a investigar. La elevación de la temperatura se produce, lo mismo que para el A.D.T. aumentando el voltaje y controlándolo con el potenciómetro. Se inicia el experimento partiendo de 100°C. y con los datos obtenidos se construye la tabla de valores Nº 9 y el gráfico Nº 10. La relación: Elevación de temperatura/Intervalo de tiempo, que se mantuvo, fué de 20° C/5 minutos. El peso de la muestra fué del orden usado en las calcinaciones en serie: 7,070 g.

Sin embargo el peso real de la muestra, sin agua higroscópica, fué de 7,000 g, alcanzado a los 200°C. y se mantuvo constante hasta los 380°C. Ello está en acuerdo con el análisis cuantitativo, que consigna 1,10% de humedad a 120°C., contra 1,00% obtenido a partir de este ensayo. Así el porcentaje de H₂O que se elimina en 2 horas en una estufa a 120°C., se pierde en este método recién a los 220°C.

En el gráfico en que se representan los porcentajes de pérdida en función de la temperatura, se pueden observar perfectamente dos zonas de gran pérdida de peso, limitadas por 480°C. y 680°C.; y 680°C. y 980°C., con sus máximos respectivamente a 530°C. y 810°C. Si nos guiamos por el desprendimiento de humos blancos observados a partir de los 700 - 720°C., se pueden dividir las 2 zonas. La primera corresponde a la deshidratación de la alunita y la segunda a la descomposición del alumbre, que se verifica con desprendimiento de SO₃ y formación de γ - alúmina. El

desprendimiento de SO_3 cesó casi por completo al terminar la experiencia a 1020°C . (En el intervalo $1000 - 1020^\circ\text{C}$. no hubo pérdida de peso.)

Este comportamiento, como ya se detalló, es típico de la alunita. Los resultados obtenidos están en perfecta concordancia con aquellos logrados por otros autores que trabajaron con este método, como ser Gad y Barret (77), Gad (67) (68), etc.-

D.) Ensayos con rayos X.

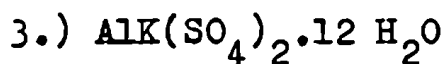
Si bien el análisis con rayos X es según Gad y Barrett (77) el método decisivo para la identificación de los minerales arcillosos y de la alunita, en el presente caso no se lo empleó para tales fines sino para tratar de descubrir que clases de sustancias se obtenían después de calcinar el material crudo y molido durante un determinado tiempo y a determinada temperatura. Las pruebas efectuadas se realizaron sobre la base de experimentos de orden cualitativo cumplidos con materiales de comparación, de los cuales se hicieron también los diagramas de rayos X. El aparato empleado era un "Kristalloflex" N° 3, fabricado por Siemens & Halske A.G., complementado con un goniómetro con tubo contador. Este equipo tiene la ventaja de poder registrar directamente - se entiende que en combinación con un instrumento registrador, los diagramas de inflexión de rayos Roentgen dados por muestras de polvos cristalinos. Funciona con una tensión anódica máxima de 60 Kv, corriente continua estabilizada y alta constancia de dosis, mejor que 0,3%, y corriente anódica máxima de 50 mA. (Ondulación: 50 V/mA.) El aparato medidor cuenta con un equipo registrador de radiaciones capaz de efectuar mediciones de valores medios de hasta 10.000 impulsos/seg.-

Descripción del método.-

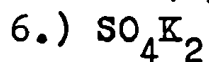
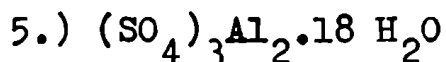
Como materiales se usaron:

- 1.) Alunita cruda molido a más de 120 mallas Tyler.
- 2.) Alunita calcinada, que pasa entre mallas 100 y 120 Tyler y

a más de 120 mallas.



4.) Alumbre deshidratado. (a 420°C.)



Las muestras de alunita son:

Entre 100 y 120 mallas

Más de 120 mallas.

1.) Calc. 60'a 600°C.

2.) Calc. 60'a 600°C.

3.) " 90'a 600°C.

4.) " 90'a 600°C.

5.) " 120'a 600°C. (11,40%)

6.) " 120'a 600°C. (11,20%)

7.) " 240'a 500°C. (5,80%)

8.) " 240'a 500°C. (7,60%)

9.) " 180'a 500°C. (5,68%)

Las cifras entre paréntesis indican las pérdidas experimentadas por las muestras, en porciento de peso referidas al peso inicial de la muestra. De todas las muestras así como de las sustancias de comparación se obtuvieron los correspondientes diagramas de rayos X, que figuran a continuación.- De ellos se pueden sacar las conclusiones cualitativas siguientes:

Como hecho más destacado se observa la aparición de los máximos correspondientes al alumbre deshidratado, en las fracciones calcinadas a 600°C. Aquellos son tanto más pronunciadas, cuanto mayor es el tiempo usado en estos ensayos. En las muestras N° 5 y N° 6 cuyas pérdidas de H_2O ascendieron respectivamente a 11,40% y 11,20% en peso, se puede identificar netamente los máximos correspondientes al alumbre deshidratado, situados a los 12,2 - 12,3 - 15,8 - 19,2 y 25,3 grados y más débilmente aquellos situados a los 16,9 y 20,1 grados. En las muestras N° 7 y N° 8 y en menor escala también en la 9, se puede apreciar, que si bien el tiempo de calcinación respectivo ha sido el más largo en esta serie de calcinaciones, no ha sido sin embargo lo suficientemente prolongado para provocar a esta temperatura (500°C.) la conversión a alumbre deshidratado. Los diagramas muestran que a

la par de este se hallan presentes también algo de sulfato de aluminio, alumbre y sulfato de potasio. Los máximos correspondientes a esta última substancia, se encuentran - si bien bastante amenguados - en los diagramas de todas las muestras, pero especialmente en los Nº 7, 8 y 9.

Para la obtención de los diagramas se trabajó usando una corriente anódica de tensión = 35 Kv y 12 mA. Se empleó una abertura = 0,6, la cantidad de impulsos era de 300/ y el tiempo de 1 min. Lamentablemente no se dispuso de muestras de alunita pura para establecer ensayos comparativos con el material argentino.

Las conclusiones de estos ensayos están en concordancia con lo encontrado por otros autores que investigaron minerales aluniticos de diversas procedencias. (4) (67) (77).

-.--.-.-.-

E.)

Hornos industriales para la calcinación de la alunita.

Ya en la pag. 27 del trabajo se enumeró como uno de los factores, que determinarán si la alunita será utilizable o no, la elección de un tipo de horno eficiente.

Cuando el problema de la utilización de la alunita argentina tomó formas concretas, las preferencias de los expertos se dividían entre dos tipos de hornos,

- a.) Horno a platos, tipo Lürgi o Humboldt y
- b.) Horno rotatorio.

Los pro y contra para cada uno de estos dos tipos eran numerosos, existiendo una leve ventaja para el horno a platos. El firmante ha tenido la ocasión de ver en funcionamiento, durante su permanencia en Alemania, los dos tipos y pudo establecer parangón entre ellos como también con otra clase de hornos, llamados "Wirbelöfen" basados en el proceso Winkler. (Hornos de lecho

fluidizante.) El fin para el cual se usaban era la tostación de la pirita libre de As y la calcinación del CO_3Ca . Este último proceso presenta analogías con el de la calcinación de la alunita.

Se pasará entonces brevemente revista al funcionamiento de los 3 tipos de hornos.

1.) Horno rotatorio.

Sus precursores fueron las cámaras de calcinación usadas en la industria de la Soda Solvay. Su invento se debe a Ransome (78) (79) si bien la época en que se desarrolló y perfeccionó más cae en los años después de la primera guerra mundial. Su campo de aplicación es amplio y va desde la industria del cemento hasta la producción del SO_4H_2 en el proceso Kühne - Müller (Yeso). Pueden definirse como hornos de cuerpo cilíndrico largo rotante, que trabajan con pasaje continuo de material y en los cuales pueden tener lugar simultáneamente diferentes reacciones en zonas distintas.

Sus características son:

- a.) La carga sólo ocupa una pequeña parte de su sección circular.
- b.) Los gases pasan por sobre la carga sin ponerse en contacto íntimo con la misma. (A menos que por medio de construcciones accesorias se haga caer el material por la fase gaseosa.
- c.) Las reacciones entre las dos fases transcurren con la correspondiente lentitud.
- d.) Se trabaja en general con un tamaño de grano entre 25 - 30 mm.
- e.) El material se carga por el extremo superior y es transportado a causa del movimiento giratorio y de la fuerza de gravedad hasta el extremo inferior.
- f.) La pendiente con respecto a la horizontal oscila entre 2 - 5 grados. La relación largo/diámetro entre 12:1 y 20:1. El

largo va desde los 30 hasta los 200 metros.

g.) El tiempo para una rotación oscila entre los 30 seg. hasta 4 minutos.

Para información más completa véase W. Krobisch (80).

Para el presente fin debe prestársele especial atención a ciertos aspectos y detalles en la construcción y el funcionamiento del horno. Debido a la temperatura relativamente baja a la que se debe trabajar para deshidratar la alunita y el peligro que significaría un sobrecalentamiento, se puede elegir entre un horno a calentamiento directo y uno a calentamiento indirecto. Los primeros deben estar equipados con quemadores de llama larga, montados coaxialmente al eje del horno y en el extremo inferior del mismo. Contarían con un dispositivo, que permitiría su avance y retroceso en sentido longitudinal, para evitar la formación de "anillos" en determinados puntos del interior del horno. El problema de si se deben equipar con uno o varios quemadores fijados concéntricamente, la discute G.Ruppert (81). El combustible podría ser gas, carbón pulverizado o fuel-oil. Criterios económicos decidirán a último término cual de ellos se preferirá. La posibilidad de sobrecalentamientos exige dos disposiciones. 1.) El horno, comunmente construido con chapas de hierro de 15 a 25 mm de espesor, debe revestirse por su parte interior con material refractario ácido, para evitar la corrosión de las partes metálicas. 2.) En la zona de mayor temperatura el horno debe contar con toberas o boquillas de abertura regulable, que permitan el acceso de aire frío si se hace necesario.- Con el objeto de asegurar un mejor contacto entre el mineral a calcinar y los gases calientes, deben fijarse en el interior del horno dispositivos que eleven y luego dejen caer el mineral en forma de cortinas. Podrían estar representados por los llamados anillos de contención de material refractario y palas de aceros

especiales para altas temperaturas. Este aspecto muy interesante se vincula además con la adecuada conducción de los gases. Como ya se dijo en la parte correspondiente al A.T.G., la existencia de una fase gaseosa constituida por los vapores y gases resultantes de la reacción en contacto con la fase sólida, retardan el proceso de descomposición en el sentido que indica el principio de Le Chatelier, si no se remueven constantemente. Como el deshidratamiento de la alunita es un proceso endotérmico, sería aconsejable introducir entre el manto de hierro y el revestimiento refractario una capa de material aislante para impedir pérdidas de calor. Los hornos de calentamiento indirecto se usan en la calcinación de la Soda Solvay y pueden construirse en forma de hornos muflas, con el manto doble revestido de refractario. Esta construcción se favorece en la industria química especialmente en los casos en que la carga no debe sobrecalentarse.

La transmisión de calor en el horno rotatorio se efectúa principalmente por radiación directa de los gases de combustión, que calientan la carga y el revestimiento cerámico. En menor proporción el pasaje térmico se realiza por reflexión de las radiaciones en el manto del horno y muy poco por conducción. La cantidad de calor empleada depende - aparte de la reacción efectuada - de la recuperación posible. En general los hornos más largos aprovechan mejor el calor suministrado que los cortos. Esto también hace necesario el montaje de anillos de contención que equivalen a alargar el horno. En cuanto al aprovechamiento del calor, el horno rotatorio no ofrece perspectivas muy buenas. En la industria del cemento, se calcula la eficiencia térmica como variando entre el 35 y el 39% del valor teórico. (82) Para el caso como el nuestro, que envuelve reacciones endotérmicas a niveles de temperatura relativamente bajos, la eficiencia térmica se mantiene entre 47 - 50% del valor teórico. Toda cifra supe-

rior indica que ya no se trata de un simple horno giratorio, si no de un equipo que además de aquel posee recuperadores e inter cambiadores de calor. La razón de que las pérdidas de calor sean tan altas, no se debe tanto a la imposibilidad de eliminar ciertas fuentes de pérdidas, como a la estrecha interrelación que existe entre las principales de ellas. De manera, que si se tapa un agujero -por decirlo así- aumenta la pérdida por otro. Es interesante al respecto considerar como se distribuye el calor suministrado en un horno rotatorio equipado con recuperador de calor en la zona de enfriamiento.

- 1.) Calor útil. El que se utiliza en la deshidratación de la alunita.
- 2.) Calor desaprovechado. El que se gasta en la evaporación de la humedad o del agua contenida en la carga.
- 3.) Pérdida de calor con el producto descargado del enfriador.
- 4.) Calor perdido por radiación y convección del manto de hierro.
- 5.) Calor perdido por radiación y convección del enfriador.
- 6.) Calor perdido con los gases y vapor de agua caliente que de jan el horno.
- 7.) Calor perdido con el polvo que llevan en suspensión los gases citados.
- 8.) Calor perdido por combustión incompleta.

Mediante la técnica de medición y regulación usada hoy día en los procesos de combustión, esta última fuente puede llegar a ser eliminada casi completamente. Salvo para el sumando N° 4 - para cuyo cálculo existen relaciones de validez general - todos los demás deben ser calculados separadamente para cada proceso (83) (84).

Una idea aproximada de la distribución cuantitativa de la energía calorífica para un horno del tipo considerado, se puede ofrecer mediante los datos del balance térmico suministrado pa-

ra un horno tipo Lepol, construcción de Polysius G.m.b.H., para la industria del cemento.

Calor suministrado bajo forma de carbón pulverizado: 100%

Consumo de calor, teórico: 49,3 %

Vapores de H₂O: 16,2 %

Gases de combustión: 7,7 %

CO₂: 2,0 %

Radiación, convección, etc.: 16,3 %

Calor del clinker: 8,5 %

Total: 100,0 %

En la calcinación de la alunita, la transmisión del calor es de la forma directa - indirecta, envolviendo tanto el pasaje directo, de gas a carga, como el indirecto dado por el camino, gas - manto de refractario - carga. El cociente de las cantidades de calor puestas en juego en las dos formas de transmisión, es aproximadamente una función del espesor de la capa de alunita y bajo condiciones normales puede asumirse como 1/3 para la forma directa y 2/3 para la indirecta. Entre 600° y 800°C. el 55% al 65% de la transmisión directa se efectúa por radiación. El pasaje indirecto para el mismo intervalo de temperatura tiene valores de 45% a 52% para la radiación del gas al manto refractario y entre 10% y 12% para la radiación del manto a la carga. (88) Esto da una idea de la degradación de la energía calorífica que tiene lugar durante el pasaje indirecto y las curvas Entalpía - gas y Entalpía - carga para cualquier horno de este tipo demuestran fehacientemente, que las mejores condiciones para la transmisión del calor se encuentran en la zona caliente del horno. Finalmente, el rendimiento del horno depende para el caso de la alunita, del tiempo que la carga permanezca en el mismo, de la cantidad de calor necesaria para la deshidratación por unidad de peso; de la temperatura a la cual se efectuará la calcina-

ción - por ej. si 550 ó 600°C. - y del volumen y temperatura de los gases participantes en el proceso. Ver literatura especializada (85) (86) (87).

2.) Horno a platos.

Los modelos que interesan para nuestro problema son los basados en las mejoras introducidas por Herreshoff (89) y mejorados por las empresas Lurgi y Humboldt. Intercambiabilidad, en caso de rotura, de los elementos encargados del transporte y remoción de la carga y enfriamiento del eje y de los brazos rastrillos con aire. Sus construcciones son muy semejantes, diferenciándose únicamente en algunos detalles secundarios. El principio es el del movimiento en contracorriente de carga y gases de combustión en un trayecto largo. El cilindro de chapas de hierro, que constituye el horno está revestido de refractario lo mismo que los diferentes pisos. El proceso de calcinación tiene lugar en parte durante el paso del mineral sobre la superficie de los platos o pisos y en parte durante la caída de un piso al inmediatamente inferior. El transporte del material lo realizan los brazos rastrillos, provistos de dientes cuyo ángulo puede variarse según la velocidad con que se desee mover la alunita en el horno. La velocidad angular de los brazos varía de 0,5 hasta 4 giros por minuto. El aire empleado para el enfriamiento del eje y de los brazos puede usarse para el presecado del material. Los quemadores que suministrarán el calor necesario para la calcinación de la alunita, se pueden fijar a la altura del segundo piso - a contar desde abajo -, unidos de sus respectivas cámaras de combustión.- Requisitos muy importantes en la parte constructiva, son los cierres herméticos de las puertas del horno y de los asientos de los brazos rastrillos en el eje central, para evitar que salvo el necesario para la combustión se intro-

duzca aire frío en el sistema y merme su rendimiento. Las medidas de los hornos varían desde los 2 hasta los 8 metros de diámetro, para 3 hasta 16 pisos y una superficie que puede oscilar entre los 10 y los 400 m². De dos hornos con el mismo N° de platos aquel que tenga el menor diámetro, también poseerá en igualdad de demás condiciones - la mayor pérdida (por m² de sup. de piso.) Su revestimiento refractario y de aislación debe ser por lo tanto de mayor espesor. Tomemos por ej. un horno de 7 pisos, con diámetro exterior de 4,50 m, correspondiente a uno interior de 3,75 m (Descontados manto de hierro y aislación.) Sin la superficie cubierta por el eje del horno (0,60 m²) quedaría una superficie de calcinación de 10 m² por piso. Si cada piso se cubre con una capa de 70 mm de espesor de alunita molida entre mallas 100 y 120 Tyler, todo el horno contaría con un poder de carga de 12 - 13 ton. de alunita. Para poder calcular el rendimiento por día, se deberá estar en posesión de los datos del tiempo de calcinación durante el cual el mineral debe permanecer en el horno, obtenidos a partir de ensayos en escala experimental y en planta piloto. Para un horno de este tipo, empleado para la tostación de las piritas en Alemania, se calcula en 8 - 9 ton/día de pirita, el rendimiento medio. Motor de 1,5 HP para el sistema de transporte y otros con un total de 2,5 HP para los ventiladores. El funcionamiento correcto de todo el sistema de calcinación, depende en gran escala del suministro de la cantidad de aire adecuado, de la composición constante del mineral a calcinar y de la molienda a la que se lo somete. En este sentido es interesante dar el análisis de tamizado de la pirita molida que sirve para alimentar los hornos rotatorios y a platos (Humboldt) de una fábrica alemana productora de SO₄H₂.

Análisis de tamizado en sistema DIN

Más de 6 mm	6,5 %		
Entre 6 y 4 mm	16,4 %		
" 4 y 2 mm	35,7 %	Expresado en sistema Tyler	
" 2 y 1 mm	16,1 %	quiere decir :	
" 1 y 0,5 mm	10,6 %	Debajo de 60 mallas	84,8 %
" 0,5 y 0,2 mm	7,5 %	Sobre 60 "	15,2 %
" 0,2 y 0,12 mm	2,8 %	60 mallas = 0,248 mm	
" 0,12 y 0,06 mm	2,6 %		
Debajo de 0,06 mm	1,8 %		

Finalmente se pueden resumir algunas de las razones que hablan en favor del horno a platos para su empleo en el proceso de la calcinación de la alunita y que son:

- a.) El aprovechamiento térmico del calor suministrado es mayor que en el horno rotativo.
- b.) La cantidad de alunita calcinada, por unidad de superficie, también es más elevada.
- c.) La inversión por ton./año de mineral calcinado, es menor,
- d.) El punto más importante es, que en el horno rotatorio no se puede mantener tan bien la temperatura entre los límites que se sindician como los más convenientes para la deshidratación de la alunita. Se corre el peligro que con un sobrecalentamiento se descomponga el material, sufriendo entonces pérdidas de SO_3 que mermarían el rendimiento del proceso. De ahí la ventaja del horno a platos.

3.) Hornos Winkler de lecho fluidificado (90)

La técnica de la fluidización desarrollada en su faz técnica a partir del proceso Winkler (91) por los ingenieros químicos alemanes y perfeccionada por sus colegas estadounidenses, es una de las mayores conquistas de la ingeniería química de los últimos 25 años. Como tantos otros desarrollos

dentro de la ingeniería química, ha sido aplicada extensamente antes de conocerse bien a fondo su parte teórica. (92) Por lo general se entiende bajo fluidización, el estado de suspensión en el que se mantiene un gran número de partículas sólidas finamente divididas, por una columna ascendente, vertical de gas. La operación se caracteriza por su excelente transferencia del gas a las partículas o viceversa, tanto del calor como de masas moleculares durante reacciones químicas entre las dos fases. Su aplicación mayor la ha tenido esta técnica en la industria petroquímica, la tostación de pirritas (libres de arsénico) y CO_3Ca .- (93) y (94).

Ventajas.

- 1.) En un lecho fluidificado se puede exponer una superficie sólida de alunita mucho más grande a la acción de los gases usando partículas pequeñas, que en una capa fija. Ello es posible dado que la pérdida de presión a través de un lecho uniformemente fluidificado es únicamente una función del espesor del lecho y de la densidad de las partículas, siendo independiente del tamaño de las mismas.
- 2.) Consecuencia de lo anterior es la posibilidad de obtener altas velocidades de reacción en sistemas fluidificados en los que se efectúa una interacción sólida - gaseosa.
- 3.) El lecho fluidificado se caracteriza por una conductividad térmica muy alta respecto a la del gas circulante. Esto, unido al transporte del calor de un punto al otro de la capa por la gran movilidad de las partículas sólidas, hace que se obtenga una temperatura casi uniforme en el lecho, si bien hay zonas que se caracterizan por un intercambio de calor a una velocidad muy por encima de la media. (En esta posibilidad se funda el uso de sistemas fluidificados refrigerantes en reactores nucleares).

4.) La capa fluidificada se caracteriza también por las altas velocidades de transferencia de calor tanto de las partículas al gas como del sistema gas - partículas a las paredes del recipiente que lo contiene. Esto permite transferencias de calor con un mínimo de superficies conductoras y juntamente con la alta conductividad térmica del lecho fluidificado se logra el control de las temperaturas de los procesos en toda capa.

5.) Transporte de masas extremadamente fácil, similar al de un fluido.

Corolario de lo antedicho, es la facilidad con que se puede llevar energía calorífica de un punto al otro del sistema.

Desventajas

1.) La homogeneidad de todas las propiedades intensivas del lecho, consecuencia del movimiento violento de las partículas. No hay posibilidad de establecer un gradiente de concentración o de temperatura a lo largo del lecho, Tampoco se puede trabajar en contracorriente.

2.) Imposibilidad de localizar una partícula determinada en un momento determinado.

3.) A raíz de los choques de las partículas contra las paredes del recipiente, se produce una erosión en las mismas cuya intensidad depende de varios factores.

4.) Igualmente como se producen choques entre las mismas partículas, estas se van fracturando poco a poco pudiendo producirse polvos que son arrastrados por la fase gaseosa.(95)

La técnica de fluidización es aplicable potencialmente a todo proceso en el cual se exija el cumplimiento de las siguientes condiciones:

a.) Transferencia de grandes cantidades de calor.

b.) Circulación de grandes masas de sólidos.

c.) Contacto íntimo entre gases y sólidos (96).

Respecto al material que nos interesa, la alunita silicificada de Camarones, se cumplen las tres premisas citadas y en cuanto a los puntos enumerados bajo ventajas y desventajas podemos agregar lo que sigue:

1.) Al hablar de partículas pequeñas, ello es relativo y depende mucho de las dimensiones del horno con que se trabaja, v. gr. de la superficie del lecho fluidificado. Así en un pequeño horno experimental, la granulometría debe estar comprendida entre 40 y 300 mallas Tyler. En el caso de la tostación de la pirita y calcinación de CO_3Ca por el método DORR, se trabaja con partículas de hasta 5 mm de diámetro. En Bayer el análisis granulométrico de la pirita es el siguiente:

Mayor que 60 Tyler un 84,8% y menor que 60 Tyler un 15,2%. (60 Tyler = 0,248 mm)

El inconveniente que acarrea el uso de partículas de alunita demasiado grandes, especialmente en capas de tamaños más reducidos, es principalmente el de formar burbujas en la capa y de "golpetear". Partículas demasiado finas dan origen a canales por los que escapa el gas sin ponerse en contacto íntimo con la masa sólida.

- 2.) Con unidades relativamente pequeñas se obtiene un grado de deshidratación de 25 Ton. H_2O / día. m^2 de capa, para una sustancia que como el $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ contiene aprox. 45,5% de agua. En este caso particular la permanencia de una carga en el horno se calcula en unos 32 minutos.
- 3.) La importancia de mantener una temperatura uniforme durante el proceso de calcinación de la alunita fué recalcada anteriormente y está dada por los resultados del análisis termogravimétrico.
- 4.) En el cálculo de costo para la erección de una planta de cal

cinación de alunita, este punto puede ser de fundamental importancia pues el capital necesario para poner en funcionamiento un horno rotatorio u a platos excede en mucho al de un horno Winkler de la misma capacidad.

5.) El comentario es obvio.

Respecto de las desventajas, para nuestro caso puede agregarse esto:

- 1.) No interesa en nuestro proceso establecer un gradiente de concentración o de temperatura. Tampoco interesa trabajar en contracorriente.
- 2.) La imposibilidad física y matemática de localizar una partícula dada en un momento dado, tiene su importancia en lo que respecta al agregado u a la extracción de material nuevo o gastado respectivamente. Es decir no se puede fijar como en el caso de los hornos rotativos o a platos, el tiempo absoluto de calcinación durante el cual la carga (partícula matemática) debiera permanecer en el horno. En parte ello puede obviarse construyendo hornos de más de un lecho fluidificado en serie.
- 3.) El problema de la erosión existe, si bien muy aminorado por la posibilidad de usar un material refractario de la suficiente dureza. Ej.: "Haedo Duro" de C.I.H.-
- 4.) El polvo que es arrastrado por la fase gaseosa, puede eliminarse perfectamente por un colector tipo ciclónico porque no es de una finura tan extrema que resista a su precipitación. Inclusive hasta pueden usarse cámaras EGR de alto voltaje similares a las usadas en las fábricas de ácido sulfúrico (97).

Conclusiones

El análisis diferencial térmico, el termogravimétrico y los ensayos con rayos X prueban fehacientemente la presencia de Alunita en el material silicificado de Camarones. Las mejores condiciones para su posterior ataque en medio ácido, son las de calcinación a : 600°C. durante 1 hora de las fracciones entre 100 - 120 y 170 - 200 mallas Tyler. Inclusive para partículas de mallas más grande los resultados de calcinación bajo estas condiciones son buenos.-

Como resultado de la comparación de los 3 distintos tipos de hornos, nos inclinamos antes de recomendar la utilización del horno a platos tipo Lurgi o Humboldt, que de los tipos convencionales parece el más indicado, al ensayo en escala planta piloto del horno tipo Winkler por las múltiples ventajas que en principio ofrece.

Buenos Aires, 1955 - 1960.

Math 7

BIBLIOGRAFIA

- 1 - J.W.Mellor "Comprehensive Treatise on Inorg. Chemistry"
Vol. 2 p. 657.
- 2 - J.O.Knizek y H.Petter, Trans. Brit. Ceram. Soc. 49, (1950)
p. 202 - 285.
- 3 - Badoo and Myers "Non metallic Minerals " p. 32 - 37
- 4 - N.S.Bayliss, J.M.Cowley, J.L.Farrant and G.L.Miles, Australia-
lian Journ. Science Res. 1 (1948) p. 343 - 350.
- 5 - W.L.Fink, K.R.van Horn and H.A.Pazour, Ind. Eng. Chem. 23,
p. 1248 - 1250.
- 6 - Ind. Eng. Chem. 27, p. 780 - 782.
- 7 - Landolt - Börnstein, tomo 1, parte 4.
- 8 - Physical Review 72, (1947) p. 245
- 9 - Acta Crystall 4, (1951) p.187.
- 10 - Americ. Mineral 32, (1947) p. 16
- 11 - F.L.Ransome, U.S. Geol. Survey Prof. Pap. Nº 66, (1909)
- 12 - De Launay L. " C.R. 10th. Int. Geol. Cong. Mexico. Part 1
(1907) p. 679.
- 13 - E.Callaghan, "U.S. Geol. Survey Bull." 886-D (1938) p.91-134
- 14 - E.Catalano y A.Fernandez Segura, "Revista Obr. San. Nac."
152 (1953) p. 137 - 151.
- 15 - V.Charrin, "Industrie Chemique" 35, (1943) p. 26.
- 16 - Z. Schreter, R.Ballenger y K.Emszt,C.A. 37, (1943) p.3569⁸.
- 17 - P.S.Markow "C.A." 35, (1941) p.584 y "C.A." 37,(1943) p.
2687³.
- 18 - F.A.Slisarenko, A.I.Taraskina "C.A." 35, (1941) p. 4555¹.
- 19 - A.N.Tseitlin, A. Ya.Krainyaya, "C.A." 42, (1948) p. 1393^e.
- 20 - M.E.Willard, Proctor P.D. "Econ. Geolo. 41 (1946) p. 619 -
643.
- 21 - J.S. Hosking, A.A.Weir "Australian Chem. Inst. J. and Proc.
8, (1941) p. 87 - 98.

- 22 - T.E.Thorpe "Dictionary of applied Chemistry" p. 78.
- 23 - F.Ullmann "Enciclopedia de Quimica Industrial" 2da. Edic. tomo 2, pag. 323 - 324. 3ra. Edic. tomo 3, p. 400 - 401.
- 24 - Hewet F.F. "U.S. Geol. Surv. Bull. " Nº 871, (1936) p.144
- 25 - Cameron and Cullen, U.S.Patent Nº 1239768 (11.9.1917)
- 26 - J.Yamazaki, "J.Soc.Chem.Ind.Jap." 29, (1926) p.154 - 160. C.A. 20, p. 3335.
- 27 - H.H.Myers, U.S. Patent Nº 1613238.
- 28 - R.Moldenke, U.S. Patent Nº 1637451
- 29 - O.Mawson, Brit. Patent Nº 331552 C.A. 25, p. 175.
- 30 - H.H.Wang, S.P. Wen y K.J.Chang, "J.Chem.Ind.China" 3,(1936) p. 263 - 279. C.A. 31, p. 6419⁹ y 6828⁸.
- 32 - H.Tanaka, "C.A." 25, p. 5519.
- 33 - Guareschi, "Enciclopedia de Quimica Industrial" tomo 3. p. 887.
- 34 - Pascal, tomo 7, p. 393.
- 35 - G.S.Tilley, U.S.Patent Nº 1591798 C.A. 20, p. 3215.
- 36 - J.Yamazaki y J.Furokawa "J.Soc.Chem.Ind.Jap." 29, (1926) p. 147 - 153.
- 37 - "Leichtmetalle" Chemikerzeitung 1933, 22 de Febrero.
- 38 - "Die Aluminiumindustrie" Metallwirtschaft, Berlin 6,2 (1927) p.810 - 811.
- 39 - R.G.Knickerbocker y I.Koster, "U.S. Bus. Mines, Rept.Investig Nº 3322 (1936) p. 3 - 27.
- 40 - G.U.Labutin y S.G.Kotypin, Legkie Metal 5, Nº 10 (1936) p. 41 - 47. C.A. 31, p. 3641⁸.
- 41 - F.Y.Lin y J.Chow, J.Chem.Eng.China 4, (1937) p. 37 - 50. C.A. 31, 4778²⁻⁷.
- 42 = 3
- 43 - Mac Dowell, Myers and Pattison, U.S.Patent Nº 1420201.

- 44 - J.R.Adams, *Industr.Eng.Chem* 27, (1935) p. 780 - 782.
- 45 - "Zur Aluminiumproduktion", *Die Volkswirtschaft der U.d.S.S.R.* Berlin 1930, 1er. N° de Agosto.
- 46 - *Die Volkswirtschaft der U.d.S.S.R.* Berlin 1930, 2do. N° de Noviembre.
- 47 - C. Matignon, "L'Italie va - t - elle devenir une grande productrice de potasse et d'aluminium?" *Science et la vie.* Paris, Mayo 1930.
- 48 - C.L.Mantell, "The mineral Industry". N. York 1931.
- 49 - J.D.Edwards y otros, "Aluminium and its production" N. York 1930.
- 50 - H.Tiedemann, *Disertación: "Technisch wirtschaftliche Probleme der Aluminiumindustrie"*. Breslau 1934.
- 51 - V.C., *L'industrie chimique* 1932, p. 490.
- 52 - A.F.de Carnovali, *Dir. Principal de Investig. técnicas O.S.N.* Informe correspondiente a las muestras N° 4591 - 4592. Laboratorio petrográfico.
- 53 - Le Chatelier, H. "De l'áction de la chaleur sur les argiles". *Bull. Soc. Franc. Min.* 10, (1887) p. 204 - 211.
- 54 - Le Chatelier, H. "Uber die Konstitution der Tone." *Z.Phys. Chem.* 1, (1887) p.303.
- 55 - Roberts-Austen, W.C. *Proc. Roy.Soc.* 49, (1891) p.347.
- 56 - " " " Fourth Report to the alloys research committee. *Proc.Inst.Mech.Eng.* 1897, p. 31.
- 57 - Roberts-Austen, W.C. *Fifth report.... Proc. Inst. Mech. Eng.* 1899, p. 35.
- 58 - Vold, M.J. "Differential Thermal Analysis." *Anal.Chem.* 21, (1949) N° 6, p. 683 - 688.
- 59 - Kurnakow, N.S. "Eine neue Form des Registrierpyrometers." *Z.anorg.Chem.* 42, (1904) N° 2, p. 184 - 202.
- 60 - Le Chatelier, H. "Nouveau dispositif expérimental de la

- méthode de M. Saladin pour l'enregistrement des points critiques." Rev. Mét. 1, (1904) p. 134.
- 61 - Wallach, R. "Analyse thermique des argiles." Compt.Rend. Acad. Sci. Paris, 157, (1913) N° 1, p. 48 - 50.
- 62 - Lehmann, H. "Die Differentialthermoanalyse". Tonindustrie Zeitung und keramische Rundschau, Suplemento N° 1.
- 63 - Norton, F.H. "Critical Study of differential thermal analyse for identification of the clay minerals." Journ.Am.Ceram. Soc. 22, (1939) N° 2, p. 54 - 63.
- 64 - Kracek, F.C. "The polymorphism of sodium sulfate, I. Thermal analysis." Journ. Phys.Chem. 33, (1929) p. 1282 - 1303.
- 65 - Lippmann, F. "Min. Untersuchungen an einigen niederrheinisch und niederhessischen Tertiären." Heidelberg.Beitr.Min.u. Petr. 3, (1952) p. 219 - 252.
- 66 - Lippmann, F. "Erfahrungen mit der D.T.A." Ref. TIZ - zbl. 76, (1952) p. 315.
- 67 - Gad, G.M. "Thermal and chemical behavior of alunite." Trans.Brit.Ceram.Soc. 50, (1951) p. 328 - 338.
- 68 - Gad, G.M. "Thermochemical changes in alunite and alunitic clays." Journ.Amer.Ceram.Soc. 33, (1950) p. 208 - 210.
- 69 - Asada, Y. "Alunite, 8^{va}. Comun. Mechanism of thermal decomposition of alunite." Bull. Inst.Phys.Chem.Research (Tokyo) 19, (1940) p. 976 - 991.
- 70 - Knizek, J.O. and Fetter H. "Properties of natural alunitic clays." J.Am.Ceram.Soc. 29, (1946) p. 308 - 313.
- 71 - Kerr, P.F. and Kulp J.L. "Multiple differential thermal analysis." Am.Mineral. 33, (1948) N° 7 y 8, p. 387 - 419.
- 72 - Ogburne, S.C. and Stere H.B. Industr.Engng.Chem. (Industr.) 24, (1937) p. 288.
- 73 - Paulik, Paulik y Erdey. Acta Chim.Acad.Sci.hung. 7, (1955) p. 27.

- 74 - Paulik, Paulik y Erdey. Acta chim.Acad.Sci.hung.7, (1955)
p. 45.
- 75 - Paulik, Paulik y Erdey. Acta chim.Acad.Sci.hung.10, (1956)
p. 61.
- 76 - Paulik, Paulik y Erdey. "Der Derivatograph." Z.anal.Chem.
tomo 160, p. 241 - 252.
- 77 - Gad, G.M. and Barrett L.R. "The action of heat on alunite
and alunitic clays. " Trans.Brit.Ceram.Soc. 48, (1949) p.
352 - 374.
- 78 - Ransome, Brit. Pat. Nº 5442 (1885).
- 79 - Tonind. Ztg. 11, (1887) p. 547.
- 80 - Krobisch, W. " Zement-Kalk-Gips " 3, (1949) p. 158 - 160.
- 81 - Ruppert, G. " Zement-Kalk-Gips " 2, (1949) p. 9.
- 82 - Zubrzycki, B.J. "Some thermal aspects of rotary kiln opera-
tions." Chemistry in Canada. (Febrero 1957) p. 33.
- 83 - Heilmann, R.H. Ind.Engng.Chem 21, (1929) p. 192.
- 84 - Kranssold, H., Technik, 3, (1948) p. 208 - 210.
- 85 - Rock, E., Tonind.Ztg. 66, (1942) p. 288.
- 86 - Gibbs, R., "Zement-Kalk-Gips" 4, (1951) p. 16.
- 87 - Bayard, R.A. Chem.metallurg.Engng. 52, (1945) p.100 - 102.
- 88 - Gygi, H. "Thermodynamics of the cement kiln. Third intern.
Symposium on the chemistry of cement. London Sept. 1952.
- 89 - Herreshoff. Amer. Pat. 556750 (1896). y Amer. Pat.616926
(1899).
- 90 - B.W.J.Murphy, Ind. Engng. Chem 41,1249-50 (1949).
- 91 - DRP. 444.847, DRP. 484.743.
- 92 - L.E.Carlsmith y F.B.Johnson, Ind.Engng.Chem.37, 451 (1945)
- 93 - R.P.Kite y E.J.Roberts, Chem.Engng. 54, 112-15 (Dic. 1947)
- 94 - A.Johannsen, Chem.Ing.Technik 24, Nº 2, 104-109 (1952).
- 95 - Donald F. Othmer, "Fluidization" pag. 2-4.
- 96 - id. pag. 104.
- 97 - F.Ullmann 3a. Edición, pag. 924.
-