



UNIVERSIDAD TÉCNICA PARTICULAR DE LOJA

La Universidad Católica de Loja

ÁREA BIOLÓGICA Y BIOMÉDICA

TÍTULO DE INGENIERO QUÍMICO

**Obtención de Dióxido de Titanio (TiO_2), a partir de Ilmenita (FeTiO_3),
presente en arenas ferrotitaníferas provenientes del sector Congüime, cantón
Paquisha, provincia de Zamora Chinchipe.**

TRABAJO DE TITULACIÓN

AUTOR: Loaiza Gómez, Denessi Lizbeth.

DIRECTOR: Sanmartín Gutiérrez, Víctor Aurelio, Mgtr.

LOJA – ECUADOR

2017



Esta versión digital, ha sido acreditada bajo la licencia Creative Commons 4.0, CC BY-NY-SA: Reconocimiento-No comercial-Compartir igual; la cual permite copiar, distribuir y comunicar públicamente la obra, mientras se reconozca la autoría original, no se utilice con fines comerciales y se permiten obras derivadas, siempre que mantenga la misma licencia al ser divulgada. <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/deed.es>

Septiembre, 2017

APROBACIÓN DEL DIRECTOR DE TRABAJO DE TITULACIÓN

Magíster

Sanmartín Gutiérrez Víctor Aurelio

DOCENTE DE LA TITULACIÓN

De mi consideración:

El presente trabajo de titulación: “Obtención de Dióxido de Titanio (TiO_2), a partir de Ilmenita (FeTiO_3), presente en arenas ferrotitaníferas provenientes del sector Congüime, Cantón Paquisha, Provincia de Zamora Chinchipe”, realizado por Loaiza Gómez Denessi Lizbeth, ha sido orientado y revisado durante su ejecución, por cuanto se aprueba la presentación del mismo.

Loja, junio de 2017

f).....
Mgtr. Víctor A. Sanmartín G.

DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y CESIÓN DE DERECHOS

“Yo, Loaiza Gómez Denessi Lizbeth, declaro ser autora del presente trabajo de titulación: Obtención de Dióxido de Titanio (TiO_2), a partir de Ilmenita (FeTiO_3), presente en arenas ferrotitaníferas provenientes del sector Congüime, Cantón Paquisha, Provincia de Zamora Chinchipe, de la Titulación de Ingeniería Química, siendo Mgtr. Víctor Aurelio Sanmartín Gutiérrez, director del presente trabajo; y eximo expresamente a la Universidad Técnica Particular de Loja y a sus representantes legales de posibles reclamos o acciones legales. Además certifico que las ideas, conceptos, procedimientos y resultados vertidos en el presente trabajo investigativo, son de mi exclusiva responsabilidad”.

Adicionalmente declaro conocer y aceptar la disposición del Art. 88 del Estatuto Orgánico de la Universidad Técnica Particular de Loja que en su parte pertinente textualmente dice: “Forman parte del patrimonio de la Universidad la propiedad intelectual de investigaciones, trabajos científicos o técnicos y tesis de grado o trabajos de titulación que se realicen a través o con el apoyo financiero, académico o institucional (operativo) de la Universidad”.

f).....
Autora: Denessi Lizbeth Loaiza Gómez
C.I. 1105198400

DEDICATORIA

A mis padres Guillermo Aníbal y María Melania, por haberme forjado como la persona que soy, muchos de mis logros se los debo a ustedes entre los que se incluye este. Me formaron con reglas con algunas libertades, pero siempre con amor y motivación para alcanzar mis anhelos.

A mi abuelita Lalita por ser un ejemplo de superación y fortaleza, por brindarme su cariño y hacerme presente en sus oraciones, a mi papito Aníbal y a mi mamita Angélica, quienes desde el cielo me cuidan e iluminan mi camino.

A mis hermanos Katherine y Dalton, por ayudarme incondicionalmente, por ser mi soporte y mis cómplices en mis momentos de locura.

A mis sobrinas queridas Danna y Tefy, por iluminar mis días con su sonrisa,

A mis amigos y amigas por su amistad desinteresada, por los lindos recuerdos y también por los momentos difíciles en los cuales hemos estado juntos para apoyarnos.

Denessi Loaiza.

AGRADECIMIENTO

Mi agradecimiento a Dios nuestro creador, por bendecir cada paso que doy, por darme la sabiduría y fortaleza para alcanzar esta meta.

A mi familia, por confiar en mí y darme la oportunidad de realizar mis estudios en esta prestigiosa Universidad.

A la Universidad Técnica Particular de Loja, por la ética y responsabilidad que inculcan en nosotros.

Al Mgtr. Víctor Sanmartín, por compartir sus conocimientos y guiarme en este trabajo de investigación.

A los Departamentos de Ingeniería Química & Geología y Minas e Ingeniería Civil, a mis docentes y compañeros con los que compartí en todo este proceso de estudios, especialmente a los ingenieros: Juan Carlos Quintuña, Galo Guamán, Jhon Manrique, David González, por su apoyo y dedicación en el desarrollo del presente proyecto.

A mis amigas Johis, Ale, Malú, Kary, Daya y Gaby; con quienes comencé este reto compartiendo momentos inolvidables y por los que quedan por vivir.

De manera muy especial a la persona que me ayudo, ánimo y supero conmigo cada uno de los obstáculos que se nos presentaron en esta etapa de estudios y en el desarrollo de nuestros proyectos, deseándote el mejor de los éxitos en tu vida profesional, muchas gracias querida amiga Ale Flores.

Denessi Loaiza.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

CARÁTULA.....	i
APROBACIÓN DEL DIRECTOR DE TRABAJO DE TITULACIÓN.....	ii
DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y CESIÓN DE DERECHOS.....	iii
DEDICATORIA.....	iv
AGRADECIMIENTO.....	v
ÍNDICE DE CONTENIDOS.....	vi
ÍNDICE DE TABLAS.....	ix
NOMENCLATURA.....	x
RESUMEN.....	1
ABSTRACT.....	2
INTRODUCCIÓN.....	3
OBJETIVOS.....	5
PROPÓSITO U OBJETIVO GENERAL DEL PROYECTO.....	5
COMPONENTES U OBJETIVOS ESPECÍFICOS DEL PROYECTO.....	5
MARCO TEÓRICO.....	6
1.1. Arenas Ferrotitaníferas.....	7
1.2. Ilmenita (FeTiO ₃).....	8
1.3. Dióxido de titanio (TiO ₂).....	9
1.4. Antecedentes.....	10
1.5. Descripción del proceso para obtención de Dióxido de titanio (TiO ₂).....	11
1.5.1. Concentración del mineral.....	11
1.5.2. Procesos para obtener TiO ₂	13
1.5.3. Técnicas de identificación basadas en rayos X.....	14
MATERIALES Y MÉTODOS.....	16
2.1. Materiales.....	17
2.1.1. Materia Prima.....	17
2.1.2. Reactivos.....	17
2.2. Métodos.....	18
2.2.1. Recopilación bibliográfica.....	18

2.2.2.	Recolección de materia prima.....	18
2.2.3.	Preparación y caracterización de la materia prima.....	19
2.2.4.	Lixiviación con ácido clorhídrico (HCl).....	19
2.2.5.	Hidrolisis con hidróxido de amonio.....	20
2.2.6.	Filtración y secado.....	20
2.2.7.	Cuantificación de TiO ₂ mediante Fluorescencia de rayos X.....	20
RESULTADOS Y DISCUSIÓN		23
3.1.	Caracterización de arenas ferrotitaníferas.....	24
3.1.1.	Caracterización Química.....	24
3.1.1.1.	<i>Fluorescencia de rayos X</i>	24
3.1.2.	Caracterización mineralógica.....	25
3.1.2.1.	<i>Difracción de rayos X</i>	25
3.1.2.2.	<i>Microscopía Electrónica de barrido (SEM)</i>	26
3.2.	Pureza del dióxido de titanio.....	27
3.3.	Cantidad de dióxido de titanio recuperado.....	28
3.4.	Resultados espectrofotómetro de emisión atómica ICP-OES. (Anexo D-6).....	28
3.5.	Resultado análisis estadístico.....	29
CONCLUSIONES.....		30
RECOMENDACIONES.....		31
BIBLIOGRAFÍA.....		32
ANEXOS		35

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPITULO I

Figura 1.1. Arenas ferrotitaníferas.

Figura 1.2. Ilmenita.

Figura 1.3. Dióxido de titanio.

Figura 1.4. Gráfica estadística de producción mundial de TiO_2 , año 2014.

CAPITULO II

Figura 2.1. Ubicación del sector Congüime.

Figura 2.2. Clasificador gravimétrico usado en campo.

Figura 2.3. Canal clasificador.

CAPITULO III

Figura 3.1. Espectro de difracción de rayos x- Ilmenita.

Figura 3.2. Imagen muestra de Ilmenita con incrustaciones.

Figura 3.3. Gráfica representativa de la pureza de TiO_2 .

Figura.3.4. Gráfica de resultados de la concentración de TiO_2 .

Figura 3.5. Gráfica de respuesta según los niveles de los factores.

ÍNDICE DE TABLAS

CAPITULO I

Tabla 1.1. Propiedades fisicoquímicas de la Ilmenita.

Tabla 1.2. Propiedades fisicoquímicas del Dióxido de titanio.

CAPITULO II

Tabla 2.1. Códigos de muestras.

Tabla 2.2. Constantes y variables de Lixiviación.

CAPITULO III

Tabla 3.1. Fluorescencia de la materia prima.

Tabla 3.2. Lectura ICP de porcentaje de Titanio Elemental.

Tabla 3.3. Optimización de respuesta (ANOVA).

NOMENCLATURA

FeTiO₃:	Titanato de hierro –Ilmenita
Ti:	Titanio
Fe:	Hierro
O:	Oxígeno
TiO₂:	Dióxido de titanio
H₂SO₄:	Ácido sulfúrico
HCl:	Ácido clorhídrico
DRX:	Difracción de rayos-X
FRX:	Fluorescencia de rayos-X
G:	Gauss
M.L.E.:	Mining Light Elements
ICP- MS:	Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente.
V.I.F.:	Factor de inflación de varianza
MAE:	Error medio absoluto
DW:	Estadístico Durbin-Watson
C70-3:	Código de muestra a 70°C y 3 horas
C70-6:	Código de muestra a 70°C y 6 horas
C100-3:	Código de muestra a 100°C y 3 horas
C100-6:	Código de muestra a 100°C y 6 horas

RESUMEN

El objetivo de la presente investigación fue obtener dióxido de titanio (TiO_2), a partir de la Ilmenita (FeTiO_3), presente en arenas ferrotitaníferas provenientes del sector de Congüime, cantón Paquisha, provincia de Zamora Chinchipe, para el cumplimiento de éste se determinó el porcentaje de Ilmenita contenido en las arenas ferrotitaníferas que fue de 34,10% y se llevó a cabo un tratamiento de lixiviación con ácido clorhídrico (HCl) al 32%, posteriormente una hidrólisis con hidróxido de amonio (NH_4OH), la digestión química se realizó a condiciones de temperatura de 70 y 100°C y tiempos de 3 y 6 horas, se evaluó mediante técnicas de fluorescencia y difracción de rayos X, los resultados mostraron que las mejores condiciones de concentración de TiO_2 , fueron 100°C y 6 horas, dando un porcentaje de pureza de 88,53%.

Palabras Clave: Arenas ferrotitaníferas, Ilmenita, Dióxido de Titanio, lixiviación.

ABSTRACT

The objective of this research was to obtain titanium dioxide (TiO_2), from the Ilmenite (FeTiO_3), present in ferrotitaniferous sands from the sector of Congüime, Paquisha canton, province of Zamora Chinchipe, for the accomplishment of this the percentage of Ilmenite contained in the ferrotitaniferous sands was determined that was of 34.10% and was carried out a leaching treatment with hydrochloric acid (HCl) to 32%, then a hydrolysis with ammonium hydroxide (NH_4OH), the chemical digestion was carried out at temperatures of 70 and 100 ° C and times of 3 and 6 hours, was evaluated by fluorescence and diffraction ray-X techniques, the results showed that the best TiO_2 concentration conditions were 100 ° C and 6 hours, giving a purity percentage of 88.53%.

Key words: Ferrotitaniferous sands, Ilmenite, Titanium Dioxide, Leaching.

INTRODUCCIÓN

La ilmenita o titanato de hierro un óxido de hierro y titanio, cuya fórmula es FeTiO_3 , con una composición teórica de 36.8% de hierro (Fe), 31.6% de titanio (Ti) y 31.6% de Oxígeno (O). La relación entre el hierro y el titanio varía simplemente por el contenido de óxido férrico. La transformación de hierro ferroso a férrico es comúnmente a la oxidación del mineral (Valderrama, 2008).

La ilmenita es una de las fuentes primarias de dióxido de titanio (TiO_2), que es un compuesto muy blanco y opaco que constituye un importante pigmento utilizado en productos, tales como, las pinturas, los plásticos y el papel. El TiO_2 refleja y lleva luz a miles de espejos diminutos y, cuando se lo usa como un pigmento, da brillantez y opacidad a estos materiales. El resto de los usos de menor volumen de TiO_2 incluyen los cosméticos, las pantallas solares y las pastas de dientes. Mientras que TiO_2 es blanco brillante, la ilmenita es marrón o negra, debido a su contenido de hierro (Camacho, 2002).

En Ecuador, la Empresa Nacional Minera (ENAMI EP), maneja dos proyectos auríferos, orientados a explorar y explotar oro de origen aluvial o lavadero: río Santiago ubicado en las terrazas aluviales del río Santiago en la provincia de Esmeraldas y Congüime ubicado en las terrazas aluviales del río Congüime en la provincia de Zamora Chinchipe (Paladines, 2014). Los relaves de los concentrados (arenas ferrotitaníferas o arenas negras), producidos de dicha explotación son fuente de Ilmenita.

Tomando en cuenta que estos relaves son desechados, sin ningún aprovechamiento se ha visto la necesidad de desarrollar nuevas técnicas de procesamiento que hagan accesibles los valiosos elementos presentes en estos recursos minerales (Gutiérrez, 2004), Debido a la gran estabilidad química de la ilmenita, la extracción de TiO_2 , requiere procesos complicados cuya investigación en el Ecuador ha sido aún escasa. Se puede obtener TiO_2 mediante lixiviación con ácido sulfúrico (H_2SO_4) o con ácido clorhídrico (HCl). El 50% de la producción mundial se obtiene mediante lixiviación con H_2SO_4 . Sin embargo, la lixiviación con H_2SO_4 requiere de grandes cantidades de ácido concentrado, altas temperaturas (alrededor de los 200°C) y genera gran cantidad de desechos ácidos y residuos sólidos, por lo que la investigación con HCl está incrementando (Trujillo, 2015).

Según estadísticas del Banco Central del Ecuador, en el año 2014 el país importó 625,10 toneladas de TiO_2 con un costo total de 1 790 450,00 USD (Trujillo, 2015). Esto se traduce a un costo unitario de 2754 USD/ton de TiO_2 .

Esto demuestra la importancia que representa el aprovechamiento de este recurso mineral y hace imprescindible el desarrollo de un proceso para recuperar TiO_2 de la Ilmenita presente en arenas ferrotitaníferas de los relaves de exploración y explotación de oro de aluviales en Ecuador.

La presente investigación pretende desarrollar un método de obtención de dióxido de titanio (TiO_2), mediante procedimientos químicos, lixiviación con ácido clorhídrico (HCl) e hidrólisis con hidróxido de amonio (NH_4OH), a partir de la ilmenita (FeTiO_3), presente en arenas ferrotitaníferas, procedentes del sector Congüime, cantón Paquisha, provincia Zamora Chinchipe, con el fin de aprovechar estos recursos minerales.

Con la finalidad de contribuir con el estudio del proyecto de investigación “Caracterización de concentrados magnéticos de aluviales y sus usos en la industria”, que lo están llevando a cabo los departamentos Química y Geología y Minas & Ingeniería Civil, de la Universidad Técnica Particular de Loja.

OBJETIVOS

PROPÓSITO U OBJETIVO GENERAL DEL PROYECTO

Obtener dióxido de titanio (TiO_2), a partir de la Ilmenita (FeTiO_3), presente en arenas ferrotitaníferas provenientes del sector de Congüime, cantón Paquisha, provincia de Zamora Chinchipe”.

COMPONENTES U OBJETIVOS ESPECÍFICOS DEL PROYECTO

- Identificar el material ferrotitanífero para detectar la presencia de óxidos de hierro y titanio, mediante la técnica de Fluorescencia de Rayos X (FRX).
- Determinar la presencia de Ilmenita (FeTiO_3), en las arenas negras mediante Difracción de rayos X (DRX).
- Obtener dióxido de titanio (TiO_2), mediante digestión química, a partir de ilmenita.
- Comprobar si el producto obtenido es dióxido de titanio, mediante las técnicas de Fluorescencia y Difracción de rayos X.

CAPITULO I
MARCO TEÓRICO

1.1. Arenas Ferrotitaníferas

Las arenas ferrotitaníferas, también conocidas como arenas negras o arenas ferruginosas, son una combinación natural de minerales pesados que en su mayoría están constituidos por óxidos de hierro y óxidos de titanio (Babu, Vasumathi, & Rao, 2009), y que vienen asociados con otros metales como manganeso(Mn), magnesio(Mg), aluminio(Al), calcio(Ca), vanadio(V), cromo(Cr) y el metaloide silicio(Si) (Dewan, Zhang, & Ostrovski, 2010).

Estas arenas son arrastradas por los ríos que descienden de la cordillera de los Andes. Las fuentes de origen son rocas volcánicas fuertemente erosionadas; los materiales resultantes de la erosión son trasladados y depositados por la acción mecánica de las aguas. Las diferencias de densidad específica que estas arenas ferrotitaníferas tienen entre sí y con respecto a otros materiales también sometidos a la acción mecánica de las aguas de río y de mar, ocasiona su forma de deposición en las playas (Martijena, 1970).

Las arenas ferrotitaníferas están constituidas principalmente por ilmenita, hematita, magnetita, rutilo, zircón, monacita, pseudorutilo y distintas variedades de silicatos (Chuquirima & Lenin, 2012, p. 2), Estas arenas se caracterizan por su alta densidad y elevada dureza debido a que contienen algunos minerales pesados (Valderrama, Poblete, & Contreras, 2005).



Figura 1.1. Arenas ferrotitaníferas.
Fuente: Loaiza, D. (2017).

1.2. Ilmenita (FeTiO_3)

La ilmenita es un óxido de hierro y titanio, cuya fórmula es FeTiO_3 , con una composición teórica de 36.8% de hierro (Fe), 31.6% de titanio (Ti) y 31.6% de Oxígeno (O). La relación entre el hierro y el titanio varía simplemente por el contenido de óxido férrico. La transformación de hierro ferroso a férrico es comúnmente a la oxidación del mineral (Valderrama, 2008).

La forma cristalina de la ilmenita es alterada a una mezcla amorfa de FeO , Fe_2O_3 y TiO_2 según un proceso de intemperismo muy lento. La lixiviación del hierro ocurre por la acción del agua, resultando un aumento en la ley de TiO_2 , y el producto final de esta alteración puede ser rutilo, anatasa o leucoxeno. Las especies resultantes de esta alteración de la ilmenita son conocidas como minerales secundarios de titanio (Valderrama, 2008).

La ilmenita es una de las fuentes primarias de dióxido de titanio (TiO_2), que es un compuesto muy blanco y opaco que constituye un importante pigmento utilizado en productos, tales como, las pinturas, los plásticos y el papel. TiO_2 refleja y lleva luz a miles de espejos diminutos y, cuando se lo usa como un pigmento, da brillantez y opacidad a estos materiales. El resto de los usos de menor volumen de TiO_2 incluyen los cosméticos, las pantallas solares y las pastas de dientes (Camacho, 2002).



Figura 1.2. Ilmenita.
Fuente: (Metalicheros team, 2008)

Tabla 1.1. Propiedades fisicoquímicas de la Ilmenita.

Propiedades	Descripción
Color	Negro
Brillo	Metálico a submetálico
Dureza	De 5 - 6 (escala de Mohs)
Densidad	4,7 g/cm ³
Transparencia	Opaco
Fractura	Concoidal o irregular
Sistema cristalino	Trigonal

Fuente: (Carvajal & Estévez, 2008) (Uned, n.d.).

Elaborado: Loaiza, D. 2017.

1.3. Dióxido de titanio (TiO₂)

El dióxido de titanio (TiO₂), es un óxido metálico de transición que forma diferentes polimorfos: rutilo, anatasa y brookita; es un semiconductor, normalmente en su fase anatasa y rutilo, con una gran variedad de aplicaciones tecnológicas, se utiliza en reacciones fotocatalíticas y fotoelectroquímicas, es usado en aplicaciones en la purificación del medio ambiente.(Pacheco, Rico, Díaz, & Espitia, 2012).



Figura 1.3. Dióxido de titanio.

Fuente: Loaiza, D. (2017)

Tabla 1.2 Propiedades fisicoquímicas del TiO_2

Propiedades	Descripción
Densidad	4,2 g/cm ³
Masa molar	79,86 g/mol
Punto de fusión	1830 °C
Punto de ebullición	2500 °C

Fuente: (formulacionquimica.com, 2017).
Elaborado: Loaiza, D. 2017.

1.4. Antecedentes

La estadística muestra la cuota de producción de las principales empresas de dióxido de titanio (arenas minerales) a nivel mundial en 2014. RBM supuso el 11% de la producción mundial. (Statista.com, 2017)

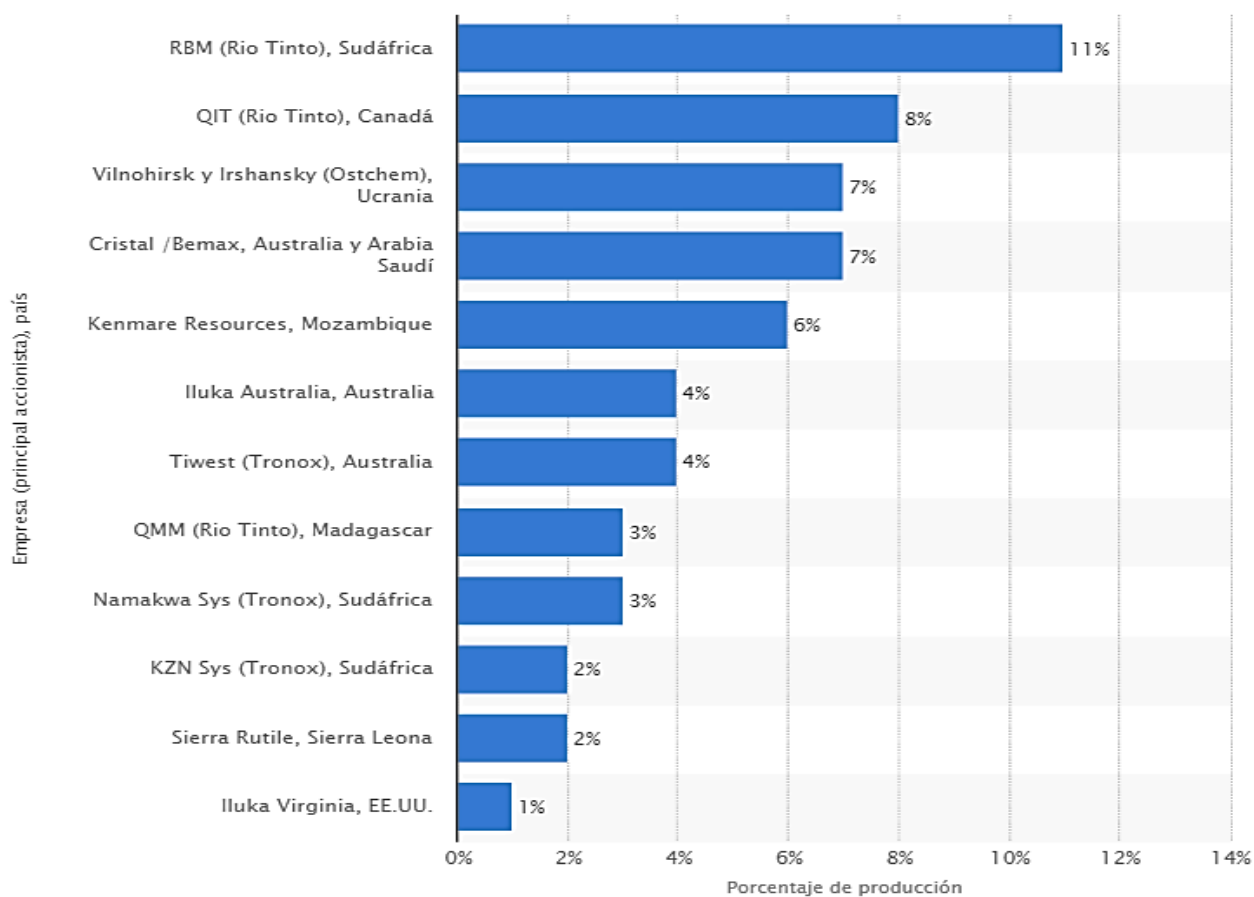


Figura 1.4. Gráfica estadística de producción mundial de TiO_2 , año 2014.

Fuente: (Statista.com, 2017)

En 2015, las plantas de pigmento de TiO_2 obtenido por proceso de cloruro representaron el 39% de la demanda total de materias primas, mientras que las plantas de pigmento obtenido por proceso de sulfato representaron el 44%, en comparación con el 46% y 41%, respectivamente, en 2005.

De aquí al año 2025, casi todo el crecimiento neto en la demanda de pigmentos de TiO_2 vendrá de plantas de pigmento obtenido por proceso de cloruro, las cuales representarán algo menos de 50% de la demanda total de materias primas, mientras que las plantas de pigmento obtenido por proceso de sulfato representarán poco más de 30%. (Inpralatina.com, 2016)

1.5. Descripción del proceso para obtención de Dióxido de titanio (TiO_2)

Para la obtención de dióxido de titanio, a partir de ilmenita presente en arenas ferrotitaníferas provenientes de los relaves de exploración y explotación de oro de aluviales, se deben considerar los siguientes pasos:

El primer paso es la recolección y caracterización de las arenas negras, se debe realizar una concentración de los minerales pesados de interés, en nuestro caso la ilmenita, y finalmente se procede a realizar el tratamiento adecuado para la obtención de dióxido de titanio.

La identificación del mineral como del producto obtenido se puede realizar mediante técnicas basadas en rayos X, tales como Difracción de rayos X y Fluorescencia de rayos X.

1.5.1. Concentración del mineral.

La concentración de la ilmenita, puede ser realizada por métodos gravitacionales y magnéticos (Luís Valderrama, 2008). La flotación es usada para la concentración cuando se tiene porcentajes bajos de Ilmenita (Oliveira, Silva, & Peres, 1815).

1.5.1.1. Concentración gravimétrica.

Los métodos de concentración gravimétrica separan minerales de diferente densidad relativa, a partir del movimiento que experimentan por la aplicación de la fuerza de gravedad y la fuerza aplicada por un fluido como el agua o el aire.

La concentración por gravedad es uno de los procesos de separación de especies más económico que existe, por lo que es ampliamente utilizado en minerales de bajo costo (siempre y cuando sus propiedades se ajusten a los requerimientos de separación a través de la fuerza

de gravedad). Así mismo este proceso es más eficiente para partículas con un rango de tamaño estrecho y hasta cierto valor, a medida que aumenta el tamaño de la partícula, aumenta la eficiencia de la separación (dependiendo de la diferencia relativa de densidades y del proceso de concentración gravimétrica a utilizar (Facultad de ingeniería, 2005a).

Las partículas responden de manera diferente a varios dispositivos de concentración dependiendo del fluido, el campo de fuerza y las propiedades específicas de las partículas, tales como densidad, tamaño, forma, química, química superficial, magnetismo, conductividad, color y porosidad.

Varios dispositivos de concentración son aplicables a partículas en diversos intervalos de tamaño, y para cualquier intervalo de tamaños dado, podrían utilizarse varios procedimientos o dispositivos, entre los que destacan: los jigs, las mesas vibratorias y los espirales. (Fuerstenau & Han, 2003)

1.5.1.2. Concentración magnética.

Este proceso es utilizado para concentrar minerales que poseen diferencias en su susceptibilidad magnética, es decir, que responden en forma diferente ante la aplicación de un campo magnético. De acuerdo con su susceptibilidad magnética los minerales pueden ser clasificados como:

Paramagnéticos: Son materiales que experimentan magnetización ante la aplicación de un campo magnético, algunos de ellos son: Ilmenita (FeTiO_3), Hematita (Fe_2O_3), Pirrotita ($\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$).

Ferromagnéticos: Son materiales que experimentan alto paramagnetismo ante la aplicación de un campo magnético, algunos de ellos son el Fe y la magnetita (Fe_3O_4).

Diamagnéticos: son materiales que repelen el campo magnético, algunos de ellos son el cuarzo (SiO_2), Feldespatos ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) y dolomitas ($\text{Mg,Ca}(\text{CO}_3)$) (Facultad de ingeniería, 2005b).

La unidad más comúnmente usada es el Gauss (G).

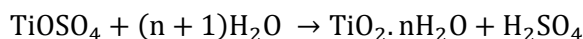
1.5.2. Procesos para obtener TiO₂.

Se puede obtener TiO₂ mediante lixiviación con ácido sulfúrico (H₂SO₄) o con ácido clorhídrico (HCl). El 50% de la producción mundial se obtiene mediante lixiviación con H₂SO₄. Sin embargo, la lixiviación con H₂SO₄ requiere de grandes cantidades de ácido concentrado, altas temperaturas (alrededor de los 200°C) y genera gran cantidad de desechos ácidos y residuos sólidos, por lo que la investigación con HCl está incrementando (Trujillo, 2015).

1.5.2.1. Proceso de lixiviación con ácido sulfúrico (H₂SO₄).

Este proceso consiste en disolver la materia prima con H₂SO₄ concentrado mediante lixiviación, donde los óxidos de hierro y titanio son transformados a sulfatos. Luego se realiza una cristalización reductora para remover Fe³⁺ como sulfato ferroso, el cual se vende como subproducto, seguido de una hidrolisis con agua para precipitar el Ti disuelto en solución en forma de TiO(OH)₂. El TiO(OH)₂ se calcina en horno rotatorio y se obtiene el TiO₂ anhidro (pigmento crudo), finalmente se aplica un tratamiento químico de superficie y un secado, después del cual se obtiene el pigmento de TiO₂ (Trujillo, 2015).

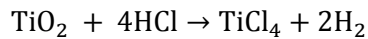
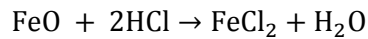
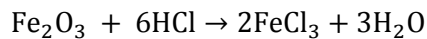
Las reacciones que se dan en este proceso con ácido sulfúrico son las siguientes:



1.5.2.2. Proceso de lixiviación con ácido clorhídrico (HCL).

El proceso de lixiviación con ácido clorhídrico, se realiza sometiendo la muestra de Ilmenita a digestión ácido clorhídrico a diferentes temperaturas en una plancha de calentamiento en un determinado tiempo, se enfría, se filtra este lixiviado y se procede a secar para obtener cristales de dióxido de titanio.

Para calcular la cantidad estequiometría de ácido necesario para reaccionar con la totalidad del hierro y titanio presentes en la ilmenita se tuvieron en cuenta las reacciones siguientes que ocurren en el proceso de lixiviación:



La relación estequiométrica de ácido clorhídrico a Ilmenita (TiO_2 , Fe_2O_3 y FeO) no debe ser inferior de 1.5:1.0, con relaciones superiores de 2:1, no se observaron incrementos significativos en la extracción, se usó un volumen de 400 ml de solución de ácido porque la relación estequiométrica del ácido, a las concentraciones de trabajo, excedía suficientemente la cantidad necesaria para reaccionar con 50gr de Ilmenita (Hernández, Hurtado, Peñaloza, & Romero, 2010).

1.5.3. Técnicas de identificación basadas en rayos X.

La identificación del mineral como del producto obtenido se puede realizar mediante técnicas basadas en rayos-x, tales como Difracción de rayos X y Fluorescencia de rayos X.

1.5.3.1. Difracción de rayos-X.

La difracción de rayos X (DRX), es una técnica analítica ampliamente utilizada, para identificar las diversas fases cristalinas presentes en una muestra pulverizada, a la hora de estudiar la estructura interna de los sólidos. Este procedimiento se basa en que cada fase cristalina, en función de su estructura interna y de los tipos de átomos que la componen, tiene un difractograma propio y característico. Por otra parte, la difracción de rayos X solo identifica las fases y compuestos cristalinos obtenidos a partir de su espectro de difracción, no es una técnica de análisis químico (Gázquez, 2010).

1.5.3.2. Fluorescencia de rayos-X.

La fluorescencia de rayos X (FRX) es una técnica espectroscópica, relativamente sencilla, consiste en analizar la radiación X característica, generada por una muestra al ser ésta irradiada con rayos X emitidos desde un tubo de rayos X. Esta técnica permite obtener análisis químicos de manera rápida y no destructiva, pudiendo analizarse cualquier elemento químico (Nievas & Morata, 2017).

En la técnica de fluorescencia se requiere unas muestras lo más homogéneas posible. Hay dos formas de preparar las muestras sólidas: como perlas, o como pastillas prensadas (Gázquez, 2010).

Es un método no destructivo en el sentido en que la muestra no sufre daños durante el análisis. Las muestras analizadas pueden volver a analizarse las veces que se desee sin que sufran daños. Existen ciertas limitaciones a este carácter no destructivo, ya que ciertos materiales pueden deteriorarse cuando están sometidos durante largos periodos a una intensa radiación con rayos X. Determinados minerales, vidrios, cerámicas y otros materiales inorgánicos pueden llegar a adquirir un color, normalmente pasajero, distinto del original (Uned, n.d.).

CAPITULO II
MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Materiales

2.1.1. Materia Prima.

Las muestras empleada para el desarrollo del presente estudio, son arenas ferrotitaníferas, provenientes de los relaves de explotación de oro de aluviales, del sector Congüime (Zamora Chinchipe - Ecuador).

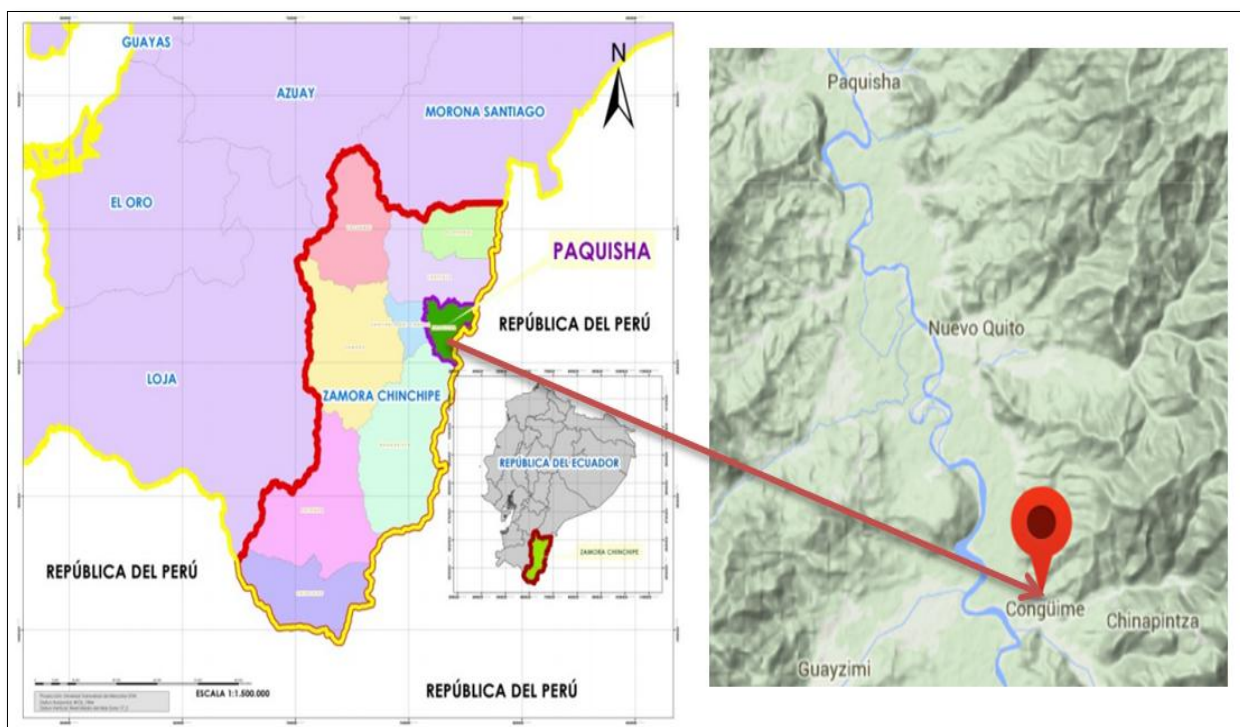


Figura 2.1. Ubicación del sector Congüime.

Fuente: (Campos, 2008) (Ubica, 2017).

2.1.2. Reactivos.

Para realizar la lixiviación del mineral utilizamos:

Ácido clorhídrico (HCl) grado industrial con una concentración del 32% (p/v).

Hidróxido de amonio (NH₄OH)

2.2. Métodos

2.2.1. Recopilación bibliográfica.

Investigar sobre el tema de estudio para establecer ideas claras sobre el proceso y las posibles alternativas de desarrollo respecto a la obtención de dióxido de titanio.

2.2.2. Recolección de materia prima.

La materia prima está constituida por arenas ferrotitaníferas, procedentes de los relaves de explotación de oro de aluviales del sector Congüime.

Los mineros del sector recolectan la muestra mediante un clasificador gravimétrico que funciona a base de agua (Figura 2.2), en el que el material aluvial es lavado y clasificado de acuerdo a su tamaño de grano. El material de menor tamaño es llevado a un canal clasificador con mallas metálicas de $\frac{1}{2}$ pulgadas de abertura y membranas gruesas que atrapan el oro (Figura 2.3), dejando un relave, el cual utilizamos como material en el presente proyecto.



Figura 2.2. Clasificador gravimétrico usado en campo.
Fuente: Loaiza, D. 2017.



Figura 2.3. Canal clasificador.
Fuente: Loaiza, D. 2017.

2.2.3. Preparación y caracterización de la materia prima.

La preparación de la materia prima consistió en: secar la muestra, se realizó una homogenización y una pulverización, luego se realizó un tamizado (Malla #120).

Para la concentración de la Ilmenita, se sometió la muestra a una concentración gravimétrica para la cual se utilizó una mesa vibratoria marca Wilfley, que se encuentra en el laboratorio de Geología y Minas. Luego de esto se procedió a la concentración magnética, esta consistió en utilizar un imán de alta intensidad para separar el material magnético del no magnético. (Ver anexo A)

Finalmente se identificó la ilmenita mediante la técnica de Difracción de rayos X, en el equipo DRX marca Bruker modelo 8 advance, que se se encuentra en el laboratorio de Ingeniería de Procesos-UTPL, y se cuantificó mediante la técnica de Fluorescencia de rayos X, en un equipo de espectrometría FRX portátil (pistola FRX), marca Bruker modelo S1, que se encuentra en el laboratorio de Geología y Minas.

2.2.4. Lixiviación con ácido clorhídrico (HCl).

El tratamiento que se realizó para cumplir con los objetivos propuestos, fue la lixiviación con HCl. El cual consistió en realizar una digestión de la muestra de ilmenita (5gr) con 20 ml de HCl a temperaturas de 70 y 100 °C en una plancha de calentamiento, por un tiempo de 3 y 6 horas. (Ver anexo A).

Tabla 2.1. Códigos de muestras.

Códigos de muestras		Condiciones de temperatura (°C) y tiempo (horas)	
		Temperatura (°C)	Tiempo (horas)
Ensayo 1	1C70-3	70°C	3 horas
	1C70-6	70°C	6 horas
	1C100-3	100°C	3 horas
	1C100-6	100°C	6 horas
Ensayo 2	2C70-3	70°C	3 horas
	2C70-6	70°C	6 horas
	2C100-3	100°C	3 horas
	2C100-6	100°C	6 horas
Ensayo 3	3C70-3	70°C	3 horas
	3C70-6	70°C	6 horas
	3C100-3	100°C	3 horas
	3C100-6	100°C	6 horas

Elaborado: Loaiza, D. 2017.

2.2.5. Hidrolisis con hidróxido de amonio.

Para precipitar el TiO_2 del licor ácido de la lixiviación se utilizó hidróxido de amonio.

2.2.6. Filtración y secado.

Se filtró la solución que se obtuvo del hidrolizado, se colocó en la estufa a 100 °C por 24 horas, para secarlo y se obtuvo TiO_2 . (Ver anexo A).

Se procedió a identificar el producto obtenido, mediante la técnica de DRX.

2.2.7. Cuantificación de TiO_2 mediante Fluorescencia de rayos X.

Para determinar el porcentaje de dióxido de titanio obtenido, se utilizó la pistola de FRX.

2.3. Diseño experimental

El tratamiento que se evaluó para el cumplimiento de los objetivos, consistió en un tratamiento de lixiviación, para evaluar este tratamiento se utilizó un método experimental por bloques, en el cual se consideraron como constantes la concentración del ácido, tamaño de partícula, como variables el tiempo y la temperatura de lixiviación y como variable de respuesta el porcentaje obtenido de dióxido de titanio.

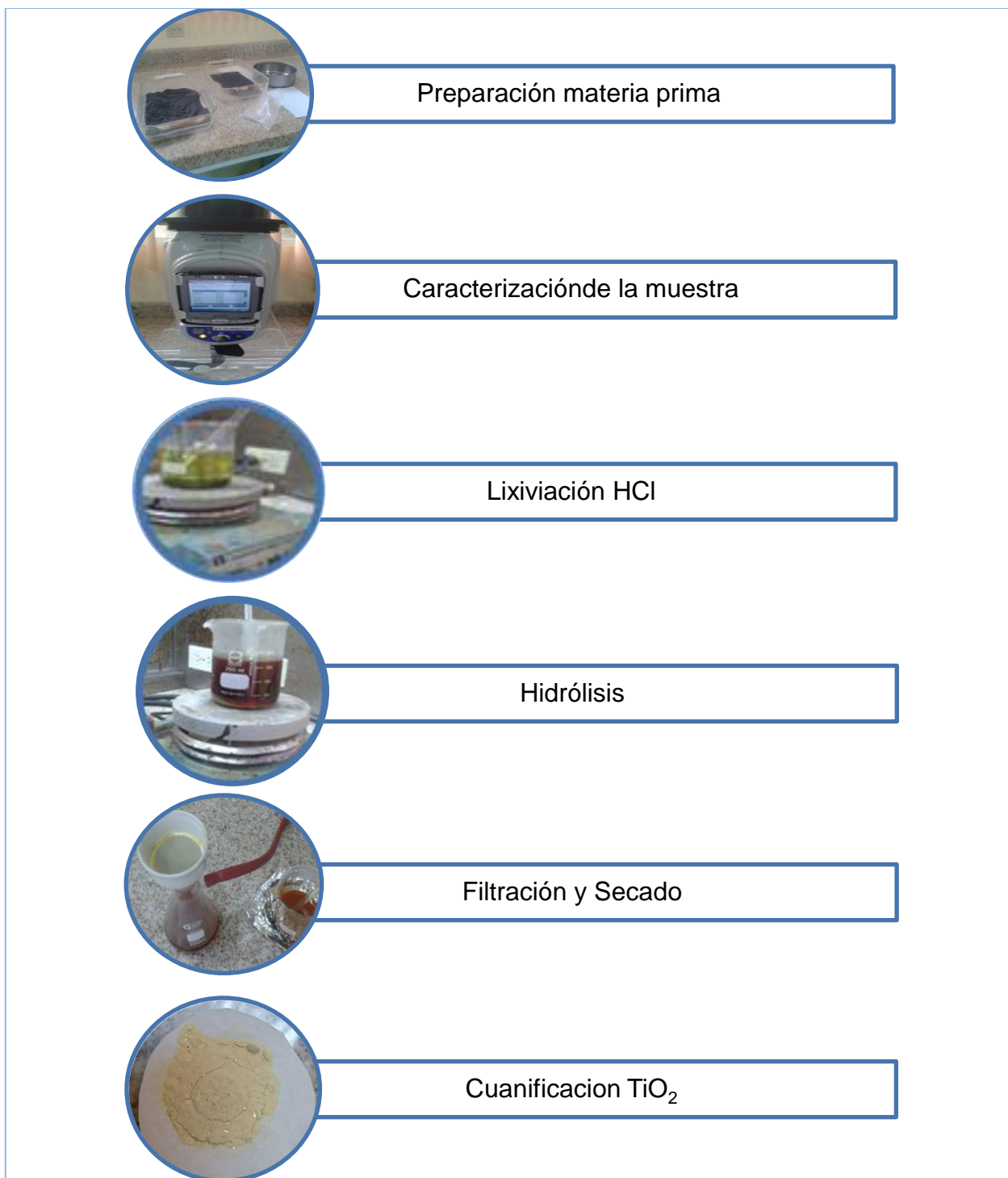
Tabla 2.2. Constantes y variables de Lixiviación.

CONSTANTES	Concentración del ácido	32%		VARIABLE DE RESPUESTA
	Tamaño de partícula	125 μm		
VARIABLES	Tiempo	3 horas	6 horas	% TiO_2
	Temperatura	70°C	100°C	

Elaborado: Loaiza, D. 2017.

Se evaluó la influencia de cada parámetro mediante un análisis de varianza ANOVA con un nivel de confianza del 95%. El análisis estadístico se realizó mediante el software estadístico Statgraphics v.17®.

2.4. Esquema general del proceso.



CAPITULO III
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo se presenta los respectivos resultados de la investigación realizada, los mismos que, se presentan a continuación.

3.1. Caracterización de arenas ferrotitaníferas.

Se identificó las arenas ferrotitaníferas, mediante la técnica de Difracción de rayos X, y se cuantificó mediante la técnica de Fluorescencia de rayos X.

3.1.1. Caracterización Química.

3.1.1.1. Fluorescencia de rayos X.

Aplicando el método Mining Light Elements (M.L.E), se obtuvieron los siguientes resultados de FRX.

Tabla 3.1. Fluorescencia de la Materia prima.

Materia Prima	
Compuesto	%
SiO ₂	4.81
P ₂ O ₅	0.11
CaO	0.65
TiO ₂	26.70
V ₂ O ₅	0.23
MnO	0.40
Fe ₂ O ₃	66.60
Co ₃ O ₄	0.60
ZnO	0.23
ZrO ₂	0.48
Bi	0.784

Elaboración: Loaiza, D. 2017.

Se puede observar en la tabla 3.1, que la muestra utilizada contiene 66.60 de Fe₂O₃ y 26.70 de TiO₂, por lo tanto podemos constatar que la materia prima, es rica en minerales de hierro y titanio.

3.1.2. Caracterización mineralógica.

3.1.2.1. Difracción de rayos X.

Utilizando la técnica de DRX, se logró caracterizar las arenas ferrotitaníferas dando como resultado Ilmenita, como se puede observar en la figura 3.1.

Arenas ferrotitaníferas Conguime

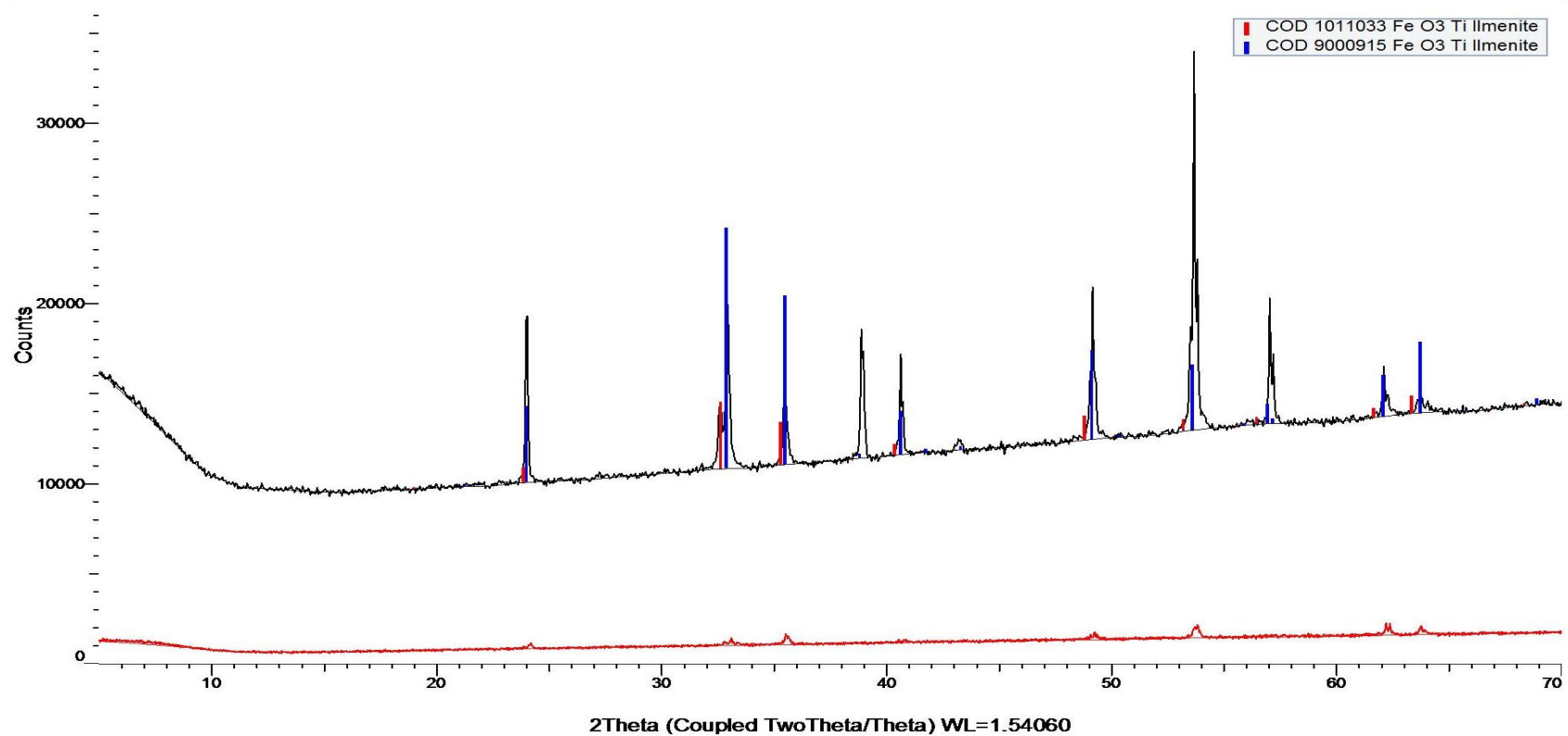


Figura 3.1. Espectro de difracción de rayos x- Ilmenita
Fuente: LACYM Laboratorio de Cristalografía y Mineralogía, UTPL.
Elaboración: Loaiza, D. 2017.

3.1.2.2. Microscopia Electrónica de barrido (SEM).

La figura 3.2, indica la imagen del SEM de la muestra de Ilmenita con incrustaciones, realizada en la Universidad Nacional de Chimborazo.

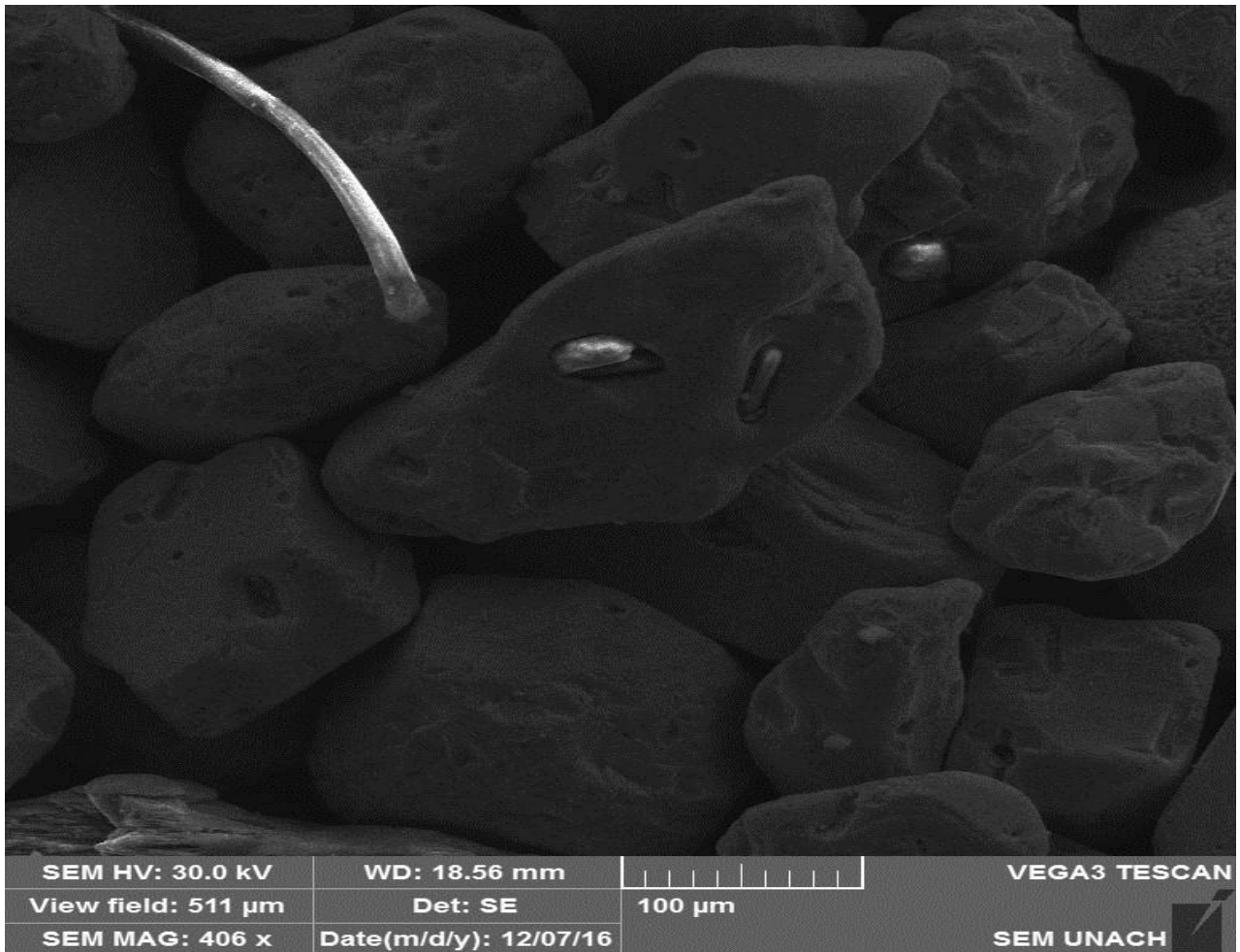


Figura 3.2. Imagen muestra de Ilmenita con incrustaciones.
Fuente: SEM UNACH

De acuerdo a la estequiometría realizada con los datos del análisis en el SEM, la muestra de arenas ferrotitaníferas contiene 34,10% de Ilmenita.

Para la obtención de dióxido de titanio se realizó un ataque químico (lixiviación) con ácido clorhídrico, para evaluar la factibilidad de este proceso se analizó el producto obtenido utilizando equipos de FRX, ICP, y análisis estadístico que se realizó con el software estadístico Statgraphics v.17®, dando los siguientes resultados.

3.2. Pureza del dióxido de titanio

La presente gráfica indica el porcentaje de TiO_2 que se obtuvo, aplicando la técnica de fluorescencia de rayos X.

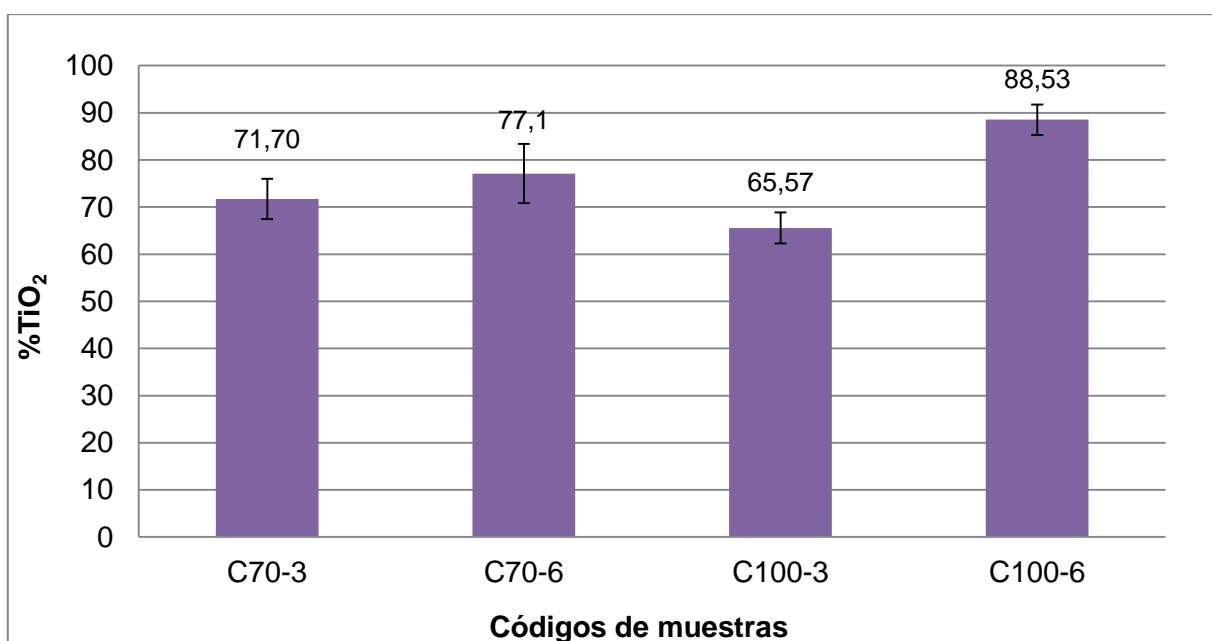


Figura 3.3. Gráfica representativa de la pureza de TiO_2 .

Elaboración: Loaiza, D. 2017.

El mayor porcentaje obtenido de dióxido de titanio es de 88.53%, a condiciones de temperatura y tiempo de 100°C y 6 horas, respectivamente, (Anexo D-3).

No se encontró estudios realizados a las mismas condiciones, sin embargo comparando con los ensayos presentados por Hernández et al., (2010), en obtención de TiO_2 , a condiciones temperatura no menor a 95°C y un tiempo de 270min, obtienen un 92.15%, siendo este mayor al obtenido en la presente investigación, esto se debe a que la ilmenita con la que ellos parten % de contiene un 44.65 TiO_2 .

3.3. Cantidad de dióxido de titanio recuperado

El porcentaje de TiO_2 , que se logró concentrar en el presente trabajo se muestra en la figura 3.3.

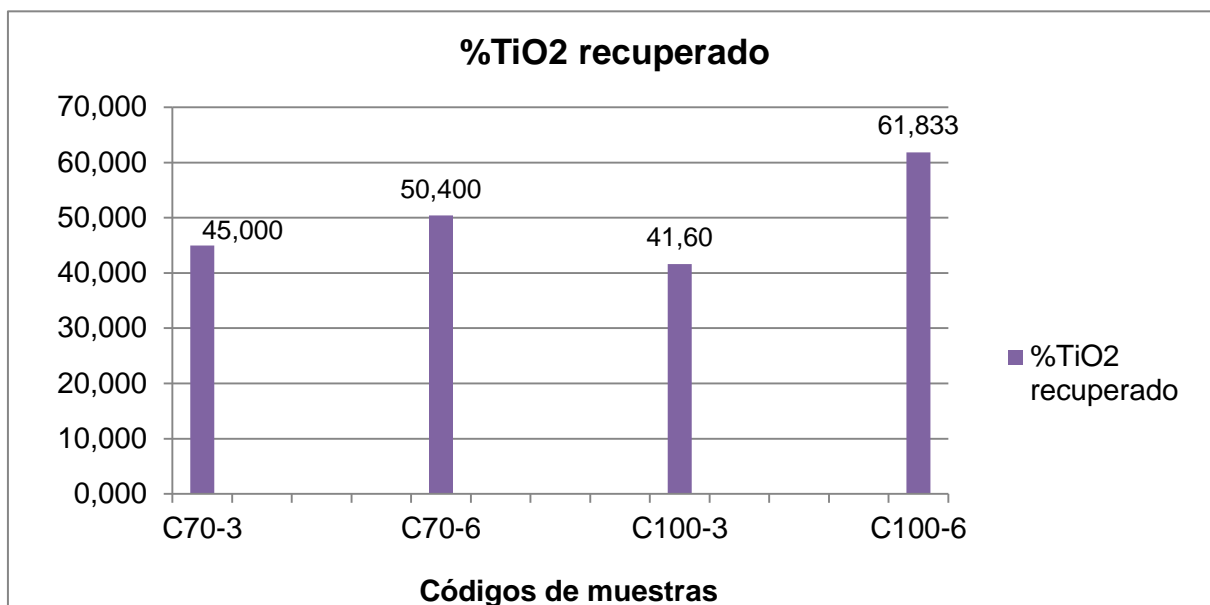


Figura 3.4. Gráfica de resultados de la concentración de TiO_2 .
Elaboración: Loaiza, D. 2017.

Estos porcentajes de recuperación se obtuvieron de la diferencia entre el porcentaje obtenido de TiO_2 y el contenido de TiO_2 contenido en la muestra inicial de Ilmenita. (Anexo D-4)

Como se puede observar a condiciones de 100°C y 6 horas, se logró concentrar el TiO_2 en un 61.833%, y el menor porcentaje fue de 41.60% a las condiciones de 100°C y 3 horas.

3.4. Resultados espectrofotómetro de emisión atómica ICP-OES. (Anexo D-6)

En la tabla 3.2 se muestra los resultados obtenidos en el equipo ICP-OES:

Tabla 3.2. Lectura ICP de porcentaje de Titanio Elemental.

Tipo de lectura	lectura	Factor de dilución	%Ti
Ti. Axial	1,690mg/L	100x100	42,25
Ti. Radial	1,679 mg/L	100x100	41,97

Elaboración: Loaiza, D. 2017.

3.5. Resultado análisis estadístico

En el diseño experimental se buscó comprobar las mejores condiciones de concentración, el cual tiene como objetivo maximizar el porcentaje de TiO_2 .

Tabla 3.3. Optimización de Respuesta (ANOVA).

Factor	Bajo	Alto	Óptimo	Valor óptimo
Temperatura	70.0	100.0	100.0	88.53
Tiempo	3.0	6.0	6.0	

Elaborado: Loaiza, D. 2017.

La tabla 3.2. Nos indica cual es el valor óptimo según los parámetros utilizados, dando como resultado 88,53 a condiciones de 100°C y 6 horas.

En la figura 3.4, se muestra la combinación de los niveles de los factores, la cual maximiza % TiO_2 sobre la región indicada.

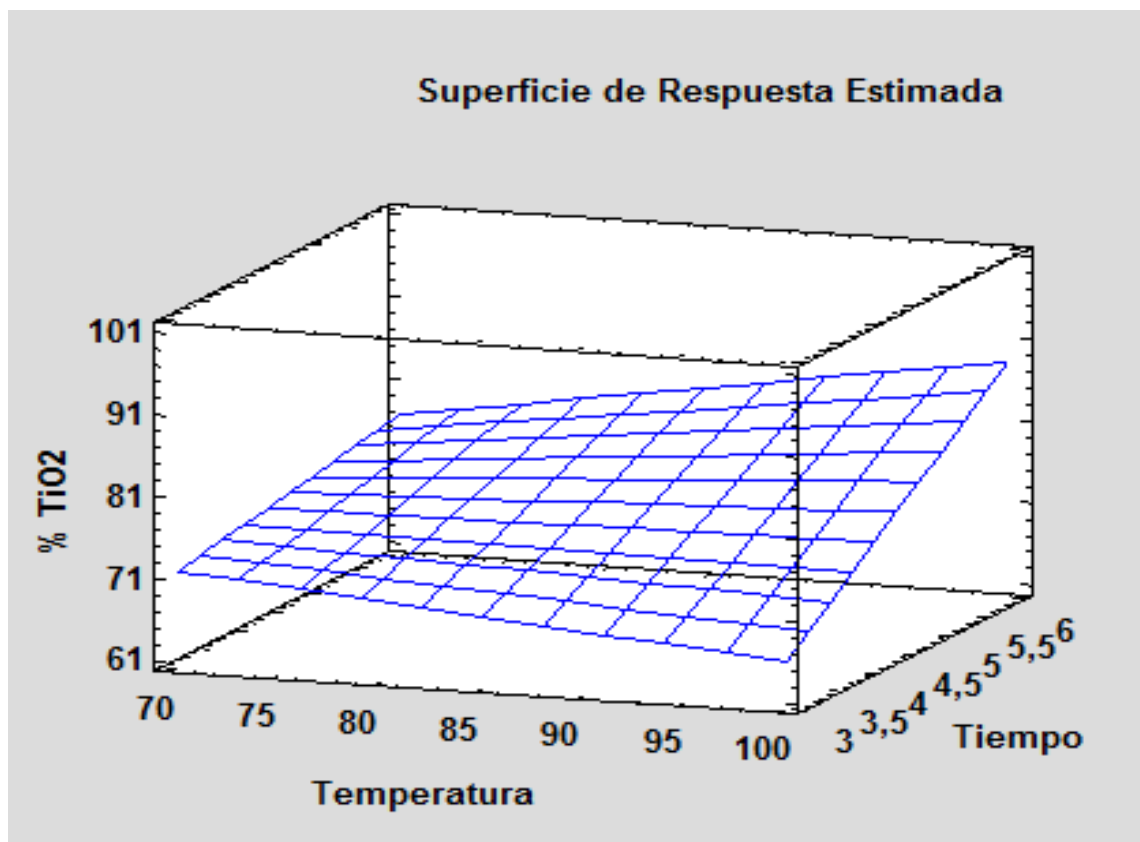


Figura 3.5. Gráfica de respuesta según los niveles de los factores.
Elaboración: Loaiza, D. 2017

CONCLUSIONES

- Del análisis realizado mediante la técnica de difracción de rayos X, se pudo determinar que las arenas ferrotitaníferas provenientes del sector Congüime, si contienen ilmenita.
- Las arenas negras están compuesta por 26,70% de TiO_2 y 66,60 de Fe_2O_3 , esto se concluye gracias a la aplicación de la técnica de fluorescencia de rayos X.
- Resultado de la experimentación se determinó que las condiciones de trabajo más eficientes son de 100°C y 6 horas, logrando concentrar el TiO_2 , presente en la muestra inicial que fue de 26,70 a 61,83%.
- Del análisis ANOVA, se determinó que los efectos principales que intervienen son el tiempo de lixiviación, así como la combinación de este con la temperatura aplicada.
- Realizando la investigación se determinó que el contenido de ilmenita presente en las arenas negras de 34.10%, es bastante considerable, sin embargo mediante el método trabajado no es suficiente para una proyección a nivel industrial.
- Se realizó un análisis en el equipo ICP-OES, en el cual se determinó titanio elemental, según la lectura axial la muestra contiene 41.61 % de Ti y la lectura radial dio 44,08 % de Ti.
- Se puede concluir que el producto obtenido es TiO_2 , con una pureza de 88,53%, determinada por FRX, y mediante DRX se pudo determinar que este dióxido de titanio corresponde a las fases cristalinas Rutilo y Anatasa.

RECOMENDACIONES

- Para obtener un concentrado adecuado de las arenas negras, que sirva como materia prima en los procesos descritos, se puede probar otros métodos, como la flotación, o combinar éste con los trabajados en esta investigación.
- Realizar la lixiviación en un reactor que permita mantener un lecho agitado, ya que esto incrementa la eficiencia y la velocidad de reacción de los procesos.
- Para el proceso de lixiviación, se recomienda probar más variables, tales como: agente lixivante, concentración del ácido, velocidad de agitación y tamaño de partícula, ya que tomando en cuenta estas variables se puede obtener resultados más significativos que los encontrados en este trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

- Babu, N., Vasumathi, N., & Rao, B. (2009). Recovery of Ilmenite and Other Heavy Minerals from Teri Sands (Red Sands) of Tamil Nadu , India. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, 8(2), 149–159. <http://doi.org/10.4236/jmmce.2009.82013>
- Camacho, J. (2002). Minerales Industriales. *Mapa de Recursos Minerales de Colombia, Memoria Explicativa, Exploración Y Evaluación de Recursos Minerales*, 59.
- Campos, M. (2008). Diagnóstico del plan de desarrollo y ordenamiento territorial del cantón Paquisha, 281. Retrieved from [http://app.sni.gob.ec/sni-link/sni/PORTAL_SNI/data_sigad_plus/sigadplusdiagnostico/1960139890001_PLAN DE ORDENAMIENTO TERRITORIAL DEL CANTÓN PAQUISHA_15-02-2015_00-09-28.pdf](http://app.sni.gob.ec/sni-link/sni/PORTAL_SNI/data_sigad_plus/sigadplusdiagnostico/1960139890001_PLAN_DE_ORDENAMIENTO_TERRITORIAL_DEL_CANTÓN_PAQUISHA_15-02-2015_00-09-28.pdf)
- Carvajal, R., & Estévez, M. (2008). *Extracción de titanil sulfato del mineral ilmenita y su evaluación en la esterificación del ácido oléico*.
- Chuquirima, M., & Lenin, C. (2012). *Escuela politécnica nacional*.
- Dewan, M. A. R., Zhang, G., & Ostrovski, O. (2010). Carbothermal reduction of a primary ilmenite concentrate in different gas atmospheres. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 41(1), 182–192. <http://doi.org/10.1007/s11663-009-9308-1>
- Facultad de ingeniería. (2005a). Evaluación de los procesos de concentración de minerales.
- Facultad de ingeniería. (2005b). Separación magnética.
- formulacionquimica.com. (2017). TiO₂ / óxido de titanio (IV).
- Fuerstenau, M., & Han, K. (2003). *Principles of Mineral Processing*. (M. Fuerstenau, Ed.). Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc.
- Gázquez, M. (2010). *Caracterización y valorización de residuos generados en la industria de producción de dióxido de titanio. Historia*. <http://doi.org/https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>

- Gutiérrez, D. (2004). *Disolución de la ilmenita (FeTiO₃) proveniente de arenas negras, inducida por molienda de alta energía.*
- Hernández, P., Hurtado, A., Peñaloza, L., & Romero, J. (2010). Estudio experimental para la obtención de dióxido de titanio a partir de ilmenita vía ácido clorhídrico. *Revista Colombiana de Química.*, (July).
- Inpralatina.com. (2016). Mirada a las materias primas de titanio. Retrieved from <http://www.inpralatina.com/201611296683/articulos/pinturas-y-recubrimientos/mirada-a-las-materias-primas-de-titanio.html>
- Martijena, A. (1970). *Posibilidades para la Industria Siderurgica en los Países de menor Desarrollo Relativo.*
- Metalicheros team. (2008). Metalicheros team.
- Nievas, C., & Morata, D. (2017). Laboratorio de Espectrometría de Fluorescencia de Rayos-X (EDX-XRF).
- Oliveira, M., Silva, J., & Peres, A. (1815). Estudio fundamental de flotación de mineral fosfático sílico-carbonatado, (II), 421–428.
- Pacheco, D., Rico, J., Díaz, J., & Espitia, M. (2012). Estudio DFT de las propiedades estructurales y electrónicas del óxido de titanio en sus fases: Rutilo, Anatasa, Brookita. *Revista Colombiana de Materiales*, 93–99.
- Paladines, A. (2014). *Ecuador País Geodiverso, minería para el buen vivir.* (Edilaja Cía. Ltda, Ed.). Ecuador- Loja.
- Statista.com. (2017). Cuota de producción de las principales compañías mundiales de dióxido de titanio (arenas minerales) en 2014. Retrieved from <https://es.statista.com/estadisticas/638199/produccion-de-la-companias-lideres-en-dioxido-de-titanio-en-el-mundo/>
- Trujillo, D. (2015). *Desarrollo de un Proceso de recuperación de dióxido de titanio a partir de ilmenita presente en las arenas ferrotitaníferas de la zona de Mopinche.*
- Ubica. (2017). Ubica.ec.

Uned. (n.d.). Ilmenita.

Valderrama, L. (2008). Concentración De Minerales De Titanio Contenidos En Las Arenas De Playas De La Región De Atacama-Chile. *Holos*, 1(24), 119–130. Retrieved from <http://www.redalyc.org/pdf/4815/481549229007.pdf>

Valderrama, L., Poblete, R., & Contreras, C. (2005). Caracterización y Concentración de Muestras de Arenas de Caldera , Región de Atacama. *Revista de La Facultad de Ingeniería-Universidad de Atacama*, 19, 38–44.

ANEXOS

Anexo A: Diagramas de métodos

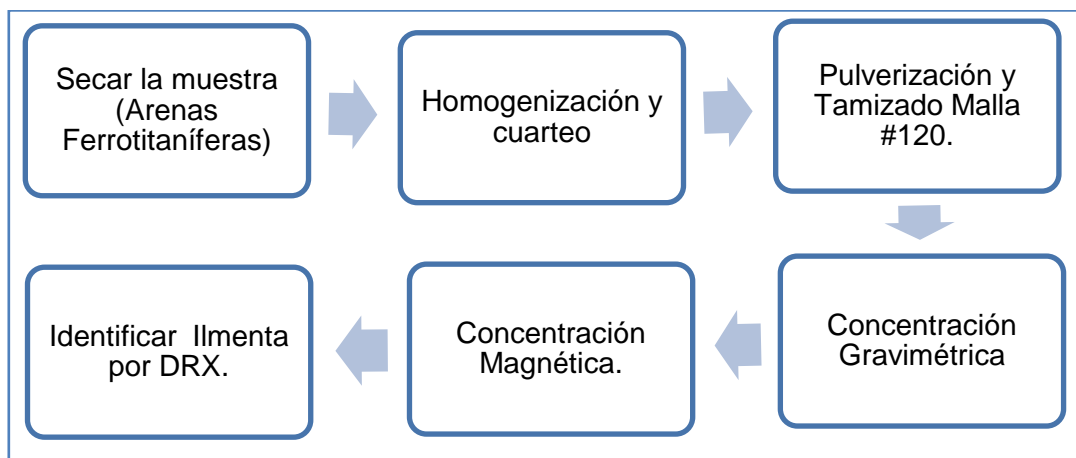


Diagrama 1. Preparación y caracterización de la materia prima.

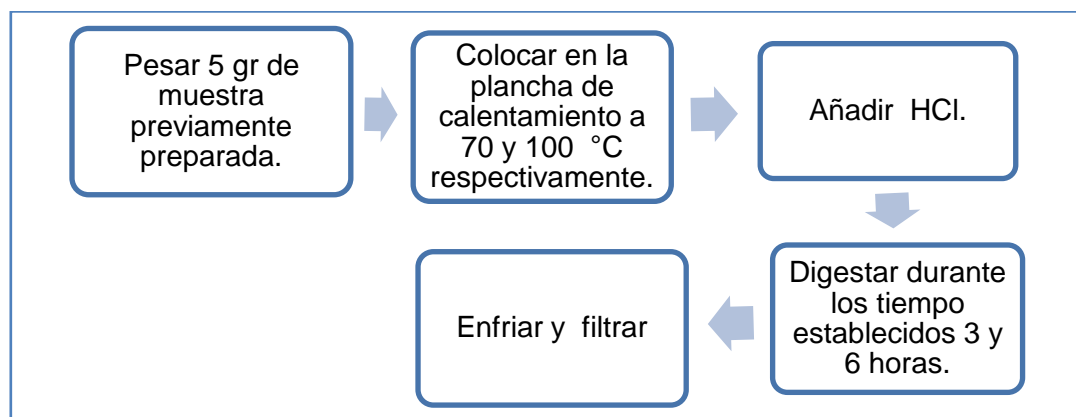


Diagrama 2. Lixiviación con ácido clorhídrico, filtración.

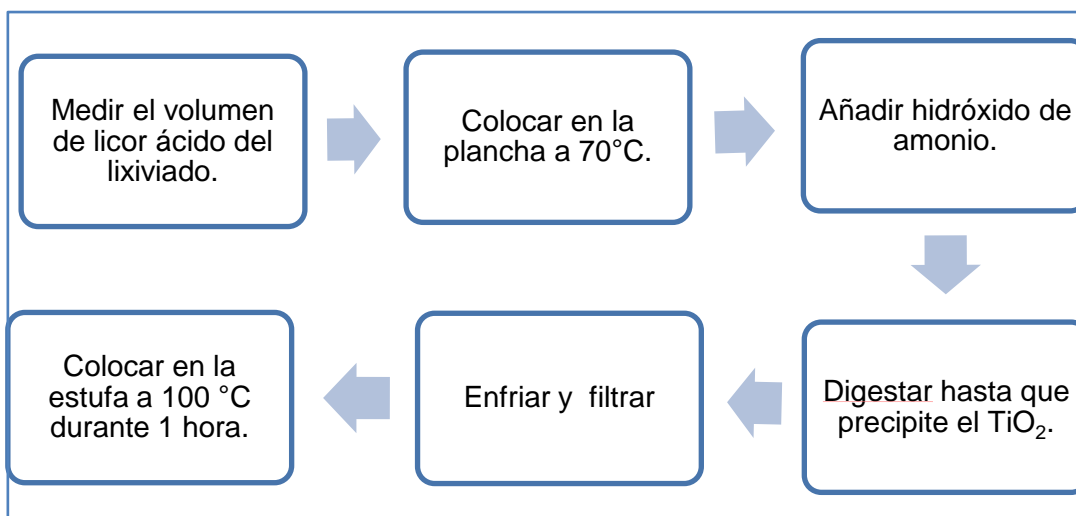
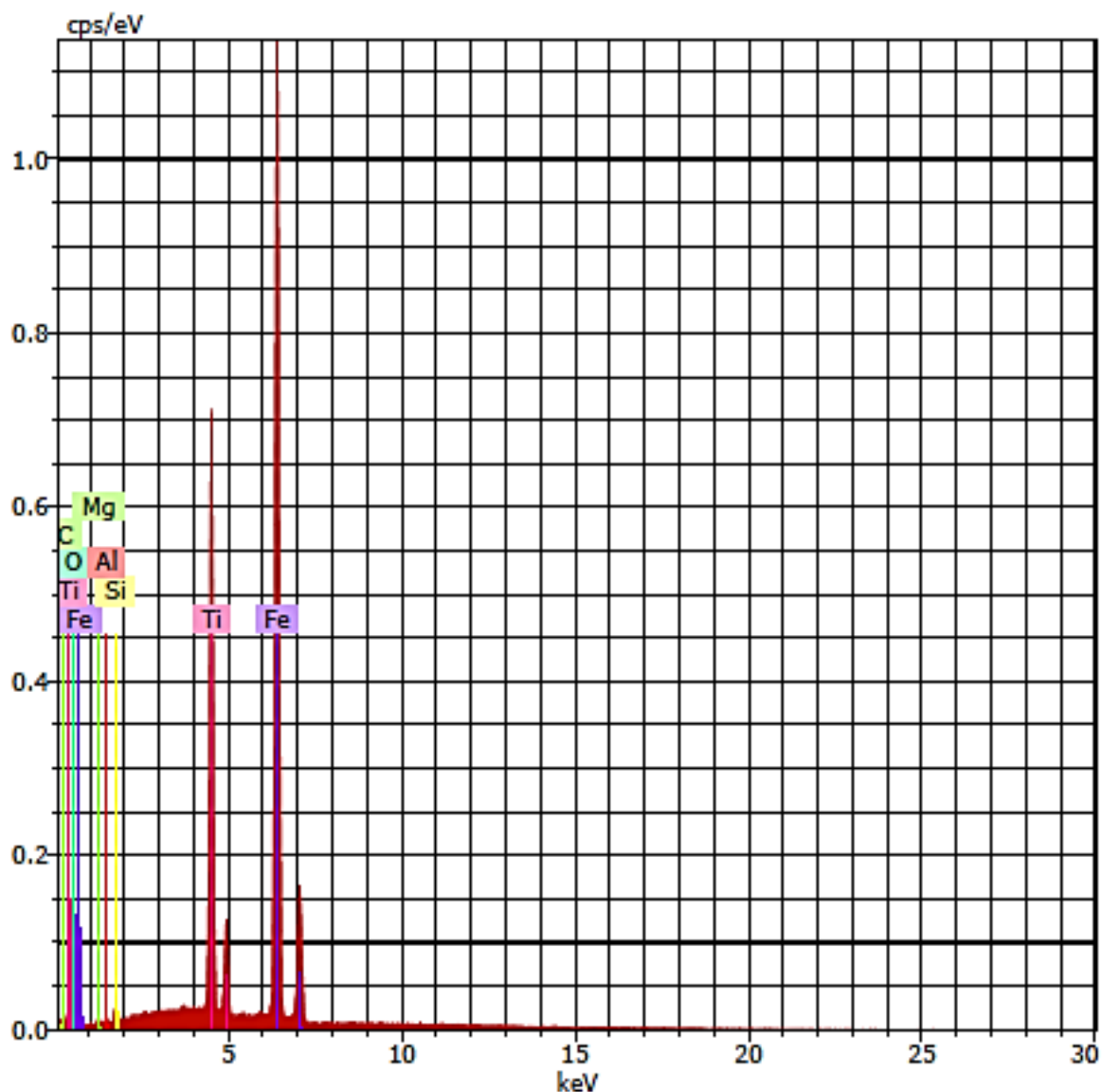


Diagrama 3. Hidrólisis, filtración y secado.

Anexo B: Identificación de Ilmenita Espectro de Ilmenita (Microscopio electrónico de barrido).



Acquisition Fecha:12/8/2016 4:17:16 PM HV:30.0kV D. imp.:0.57kcps

El	AN	Series	unn. [wt. %]	C norm. [wt. %]	C Atom. [at. %]	C Error (1 Sigma) [wt. %]
Fe	26	K-series	61.59	61.77	40.44	1.59
Ti	22	K-series	20.37	20.43	15.60	0.59
O	8	K-series	13.39	13.43	30.68	2.36
C	6	K-series	4.34	4.36	13.26	1.20
Mg	12	K-series	0.02	0.02	0.02	0.03
Si	14	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Al	13	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Total:			99.70	100.00	100.00	

Cálculo estequiometría de ilmenita.

Composición estequiométrica de Ilmenita (FeTiO_3).

Elemento	Composición (%)
Fe	36.8
Ti	31.6
O	31.6
Ilmenita (FeTiO_3)	100

Fuente: (Valderrama, 2008)

$$\begin{array}{l} 36.8\%_{(\text{Fe})} \text{-----} > 100\% \\ x < \text{-----} 61.77\%_{(\text{Fe})} \quad x = 22.73\% \text{ Fe} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 31,6\%_{(\text{Ti})} \text{-----} > 100\% \\ x < \text{-----} 20,43\%_{(\text{Ti})} \quad x = 6,45\% \text{ Ti} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 31,6\%_{(\text{O})} \text{-----} > 100\% \\ x < \text{-----} 13,43\%_{(\text{O})} \quad x = 4,92\% \text{ O} \end{array}$$

$I=22.73\%\text{Fe}+6.45\%\text{Ti} + 4.92\%\text{O}= 34.10\%$ de **ILMENITA**

Cálculo del número de átomos.

PM (ilmenita)= 152 g/mol

PM (Fe)= 56 g/mol

PM (Ti)= 48 g/mol

PM (O)= 16 g/mol

$$\begin{array}{l} 152 \text{ g/mol} \text{-----} > 100\% \\ x < \text{-----} 61.77\% \quad x = \frac{93.89}{56} = 1.67 \text{ átomos de Fe} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 152 \text{ g/mol} \text{-----} > 100\% \\ x < \text{-----} 20.43\% \quad x = \frac{31}{48} = 0.65 \text{ átomos de Ti} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 152 \text{ g/mol} \text{-----} > 100\% \\ x < \text{-----} 13.43\% \quad x = \frac{20.4}{16} = 1.3 \text{ átomos de O} \end{array}$$

**Ilmenita rica en hierro.*

Anexo C:

Calculo cantidad de Ácido Clorhídrico:

Para esto se toma en cuenta la siguiente reacción química.



Se tomó 5g de Ilmenita y se tuvo en cuenta que la densidad del ácido clorhídrico es de 1.16g/mL y la pureza del ácido clorhídrico utilizado es del 32%, el cálculo del volumen necesario es el siguiente:

- Cálculo del volumen de HCl

$$m_{\text{HCl}} = 5\text{g FeTiO}_3 * \frac{1\text{mol FeTiO}_3}{151.71\text{g FeTiO}_3} * \frac{4\text{mol HCl}}{1\text{mol FeTiO}_3} * \frac{36.46\text{g HCl}}{1\text{mol HCl}} = 6\text{g HCl}$$

- Pureza del ácido clorhídrico 32%

$$m_{\text{HCl}} = \frac{6\text{g HCl}}{0.32} = 18.77\text{g HCl}$$

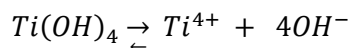
$$\delta \frac{m}{V} = V = \frac{m}{\delta} = V_{\text{HCl}} = \frac{m_{\text{HCl}}}{\delta_{\text{HCl}}} = \frac{18.77\text{g HCl}}{1.16\text{g/mL}} = 16.2\text{ml HCl}$$

- Al volumen calculado hay que añadir un 20% debido a que en el calentamiento posterior del proceso puede haber pérdidas:

$$V_{\text{HCl}} = 16.2\text{ml HCl} \left(1 + \frac{20}{100}\right) 19.5\text{ml} \approx 20\text{ml HCl}$$

- Cálculo del pH al que precipita el $\text{Ti}(\text{OH})_4$

$$P_s (\text{Ti}(\text{OH})_4) = 1 \times 10^{-53}$$



$$1 \cdot 10^{-53} = x \cdot (4x)^4 = 256 \cdot x^5 \rightarrow x = 8.29 \cdot 10^{-12}\text{M}$$

$$p\text{OH} = -\log(4 \cdot 8.19 \times 10^{-12}) = 10.48 \rightarrow \mathbf{pH = 3.52}$$

Anexo D: Resultados

D-1 FLUORESCENCIA RAYOS X

Método: Mining Light Elements FI

1C70-3	
Compuesto	%
SiO ₂	3.50
P ₂ O ₅	1.44
S	1.13
K ₂ O	0.05
CaO	0.18
TiO ₂	68.70
MnO	0.04
Fe ₂ O ₃	3.08

2C70-3	
Compuesto	%
SiO ₂	1.10
P ₂ O ₅	1.16
S	0.45
K ₂ O	0.05
CaO	0.15
TiO ₂	76.60
Fe ₂ O ₃	9.25

3C70-3	
Compuesto	%
SiO ₂	1.63
P ₂ O ₅	1.64
S	1.14
CaO	0.17
TiO ₂	69.80
Fe ₂ O ₃	2.16
ZrO ₂	0.04

1C70-6	
Compuesto	%
SiO ₂	4.12
P ₂ O ₅	0.66
S	0.69
K ₂ O	0.08
CaO	0.25
TiO ₂	70.10
Fe ₂ O ₃	3.76
ZrO ₂	0.06

2C70-6	
Compuesto	%
Al ₂ O ₃	3.00
SiO ₂	6.56
P ₂ O ₅	1.48
S	0.58
K ₂ O	0.12
CaO	0.19
TiO ₂	78.90
V ₂ O ₅	0.08
MnO	0.05
Fe ₂ O ₃	7.07
ZrO ₂	0.26

3C70-6	
Compuesto	%
SiO ₂	0.98
P ₂ O ₅	0.46
S	0.17
CaO	0.06
TiO ₂	82.30
V ₂ O ₅	0.22
Fe ₂ O ₃	6.80
ZrO ₂	0.09

1C100-3	
Compuesto	%
Al ₂ O ₃	3.49
SiO ₂	13.40
P ₂ O ₅	1.08
S	0.48
K ₂ O	0.23
CaO	0.32
TiO ₂	61.90
MnO	0.15
Fe ₂ O ₃	16.50
ZrO ₂	0.65

2C100-3	
Compuesto	%
SiO ₂	1.12
P ₂ O ₅	0.76
S	0.26
CaO	0.12
TiO ₂	68.30
Fe ₂ O ₃	10.30
ZrO ₂	0.04

3C100-3	
Compuesto	%
SiO ₂	1.25
P ₂ O ₅	1.27
S	1.12
CaO	0.15
TiO ₂	66.50
Fe ₂ O ₃	2.06
ZrO ₂	0.04

1C100-6	
Compuesto	%
SiO ₂	1.37
P ₂ O ₅	0.71
S	0.57
K ₂ O	0.07
CaO	0.17
TiO ₂	92.00
V ₂ O ₅	0.23
Fe ₂ O ₃	2.95

2C100-6	
Compuesto	%
Al ₂ O ₃	2.23
SiO ₂	1.59
P ₂ O ₅	1.24
S	0.90
K ₂ O	0.04
CaO	0.22
TiO ₂	88.00
Fe ₂ O ₃	3.43
Co ₃ O ₄	0.05
NiO	0.04
ZrO ₂	0.06

3C100-6	
Compuesto	%
Al ₂ O ₃	2.11
SiO ₂	0.98
P ₂ O ₅	0.88
S	0.45
K ₂ O	0.02
CaO	0.18
TiO ₂	85.60
Fe ₂ O ₃	7.27
ZrO ₂	0.10

D-2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

1C70-3

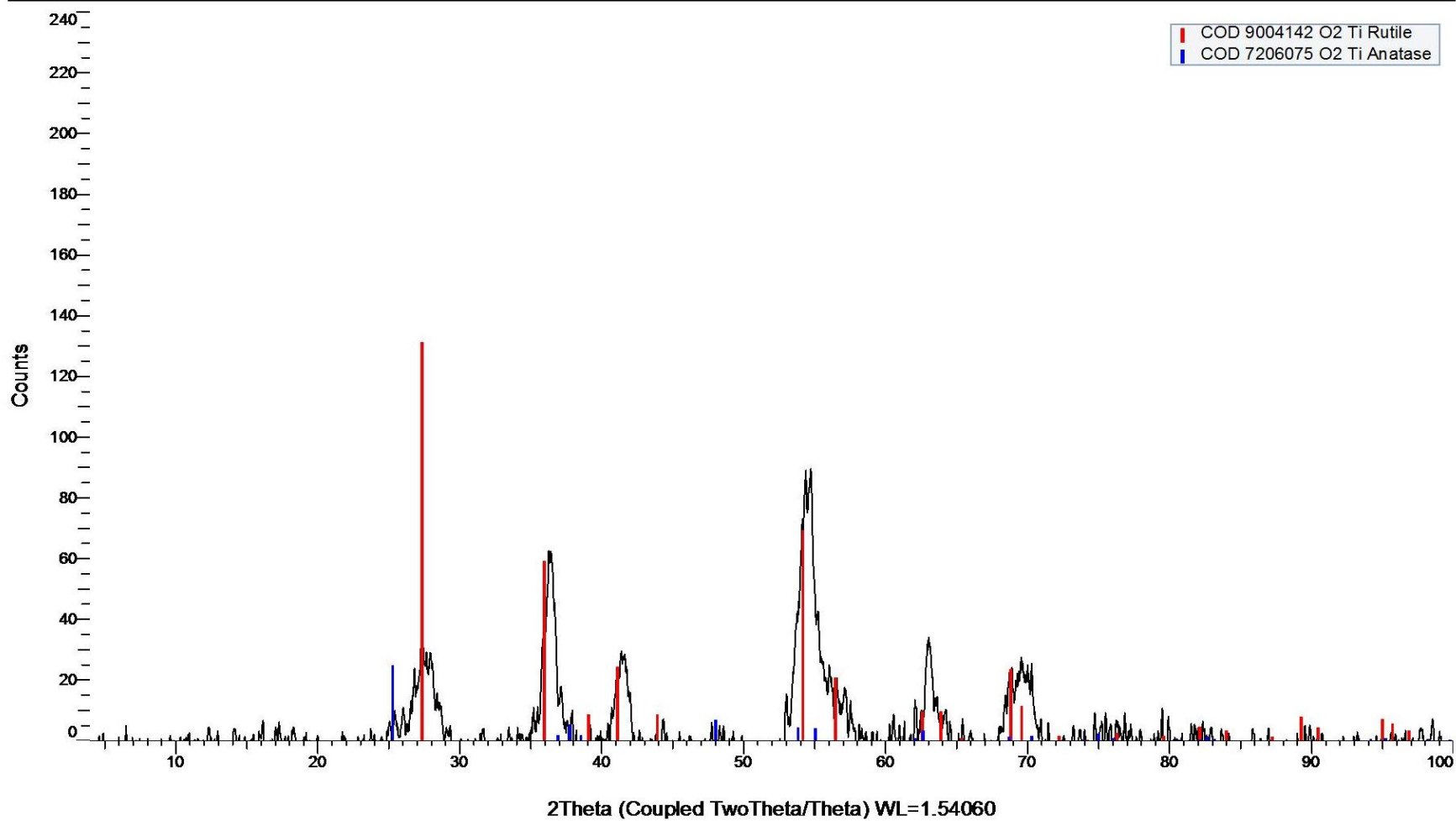


Figura 1. Espectro de difracción de rayos x- 1C70-3.

Fuente: LACYM Laboratorio de Cristalografía y Mineralogía, UTPL.

Elaboración: Loaiza, D. 2017.

1C70-6

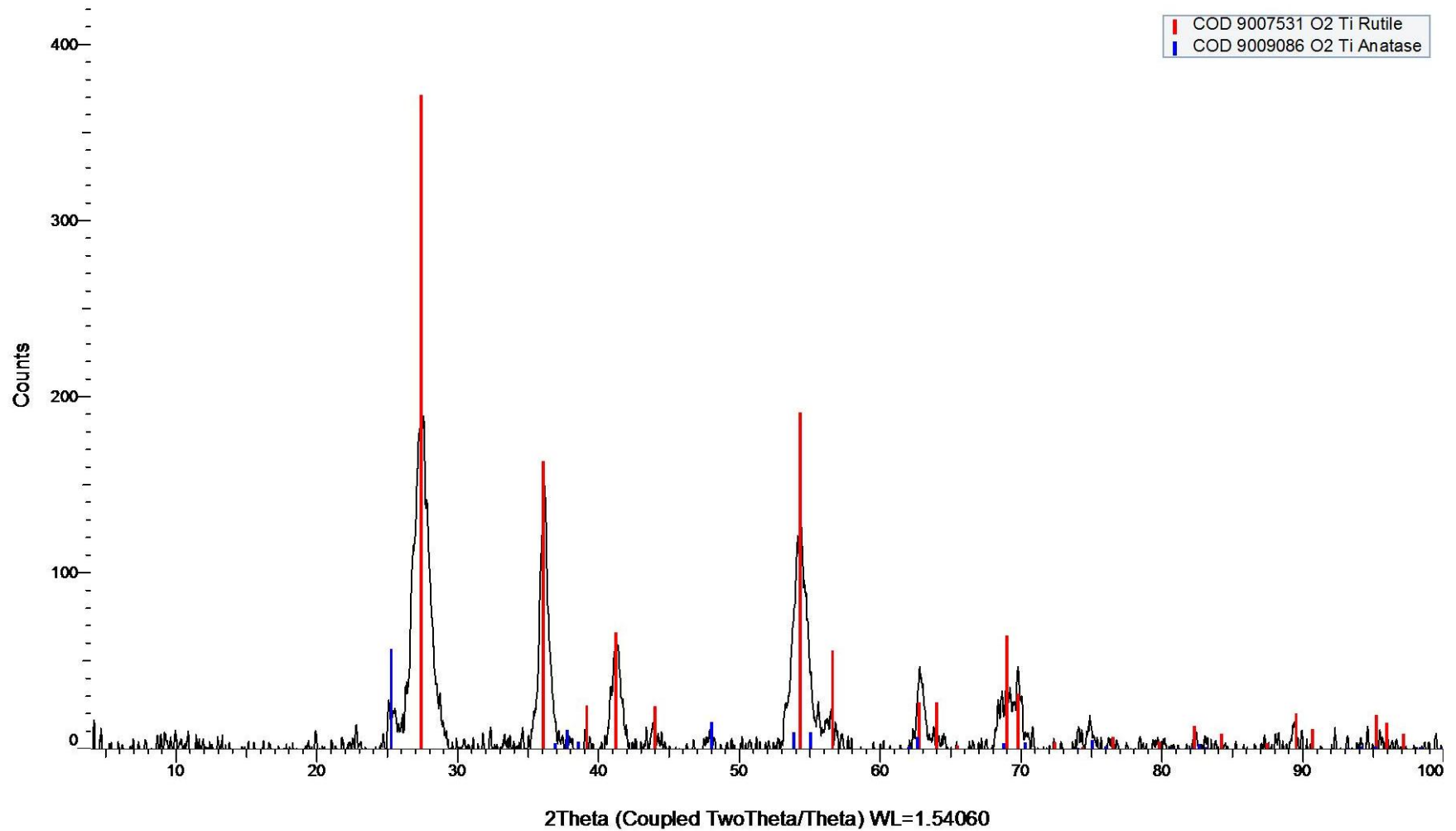


Figura 2. Espectro de difracción de rayos x- 1C70-6.
Fuente: LACYM Laboratorio de Cristalografía y Mineralogía, UTPL.
Elaboración: Loaiza, D. 2017.

1C100-3

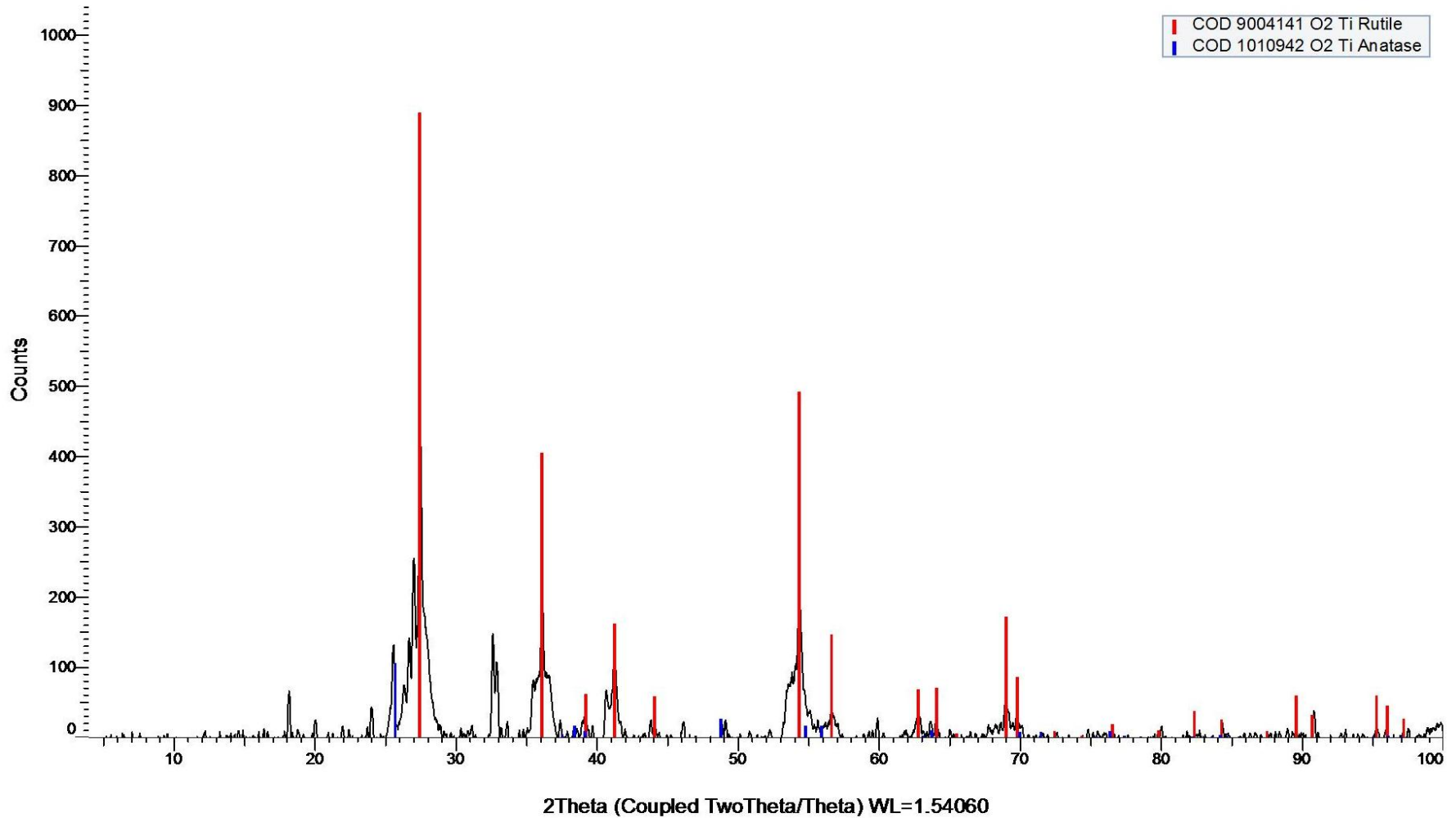


Figura 3. Espectro de difracción de rayos x- 1C100-3.
Fuente: LACYM Laboratorio de Cristalografía y Mineralogía, UTPL.
Elaboración: Loaiza, D. 2017.

1C100-6

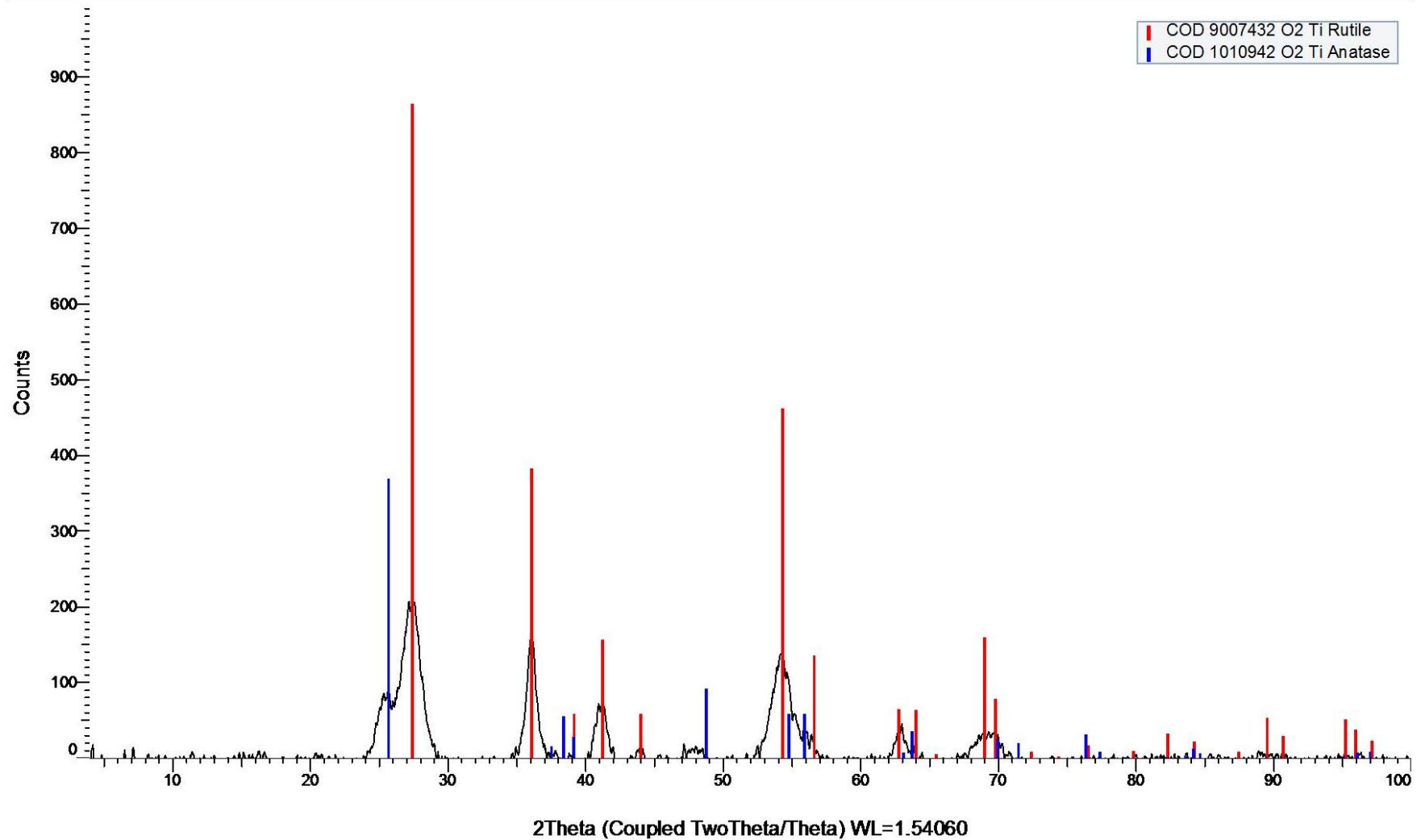


Figura 4. Espectro de difracción de rayos x- 1C100-6.
Fuente: LACYM Laboratorio de Cristalografía y Mineralogía, UTPL.
Elaboración: Loaiza, D. 2017.

2C70-3

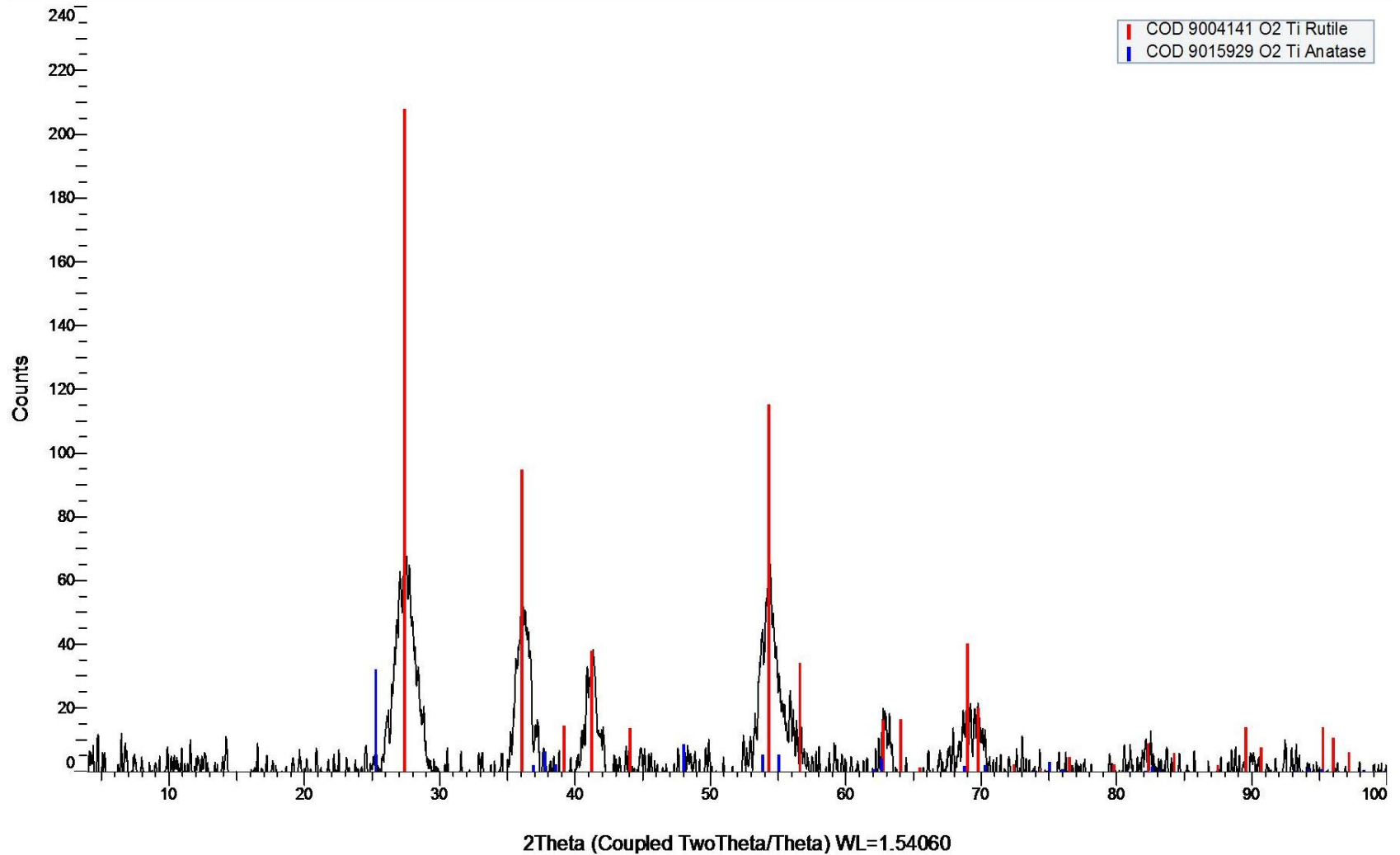


Figura 5. Espectro de difracción de rayos x- 2C70-3.

Fuente: LACYM Laboratorio de Cristalografía y Mineralogía, UTPL.

Elaboración: Loaiza, D. 2017.

2C70-6

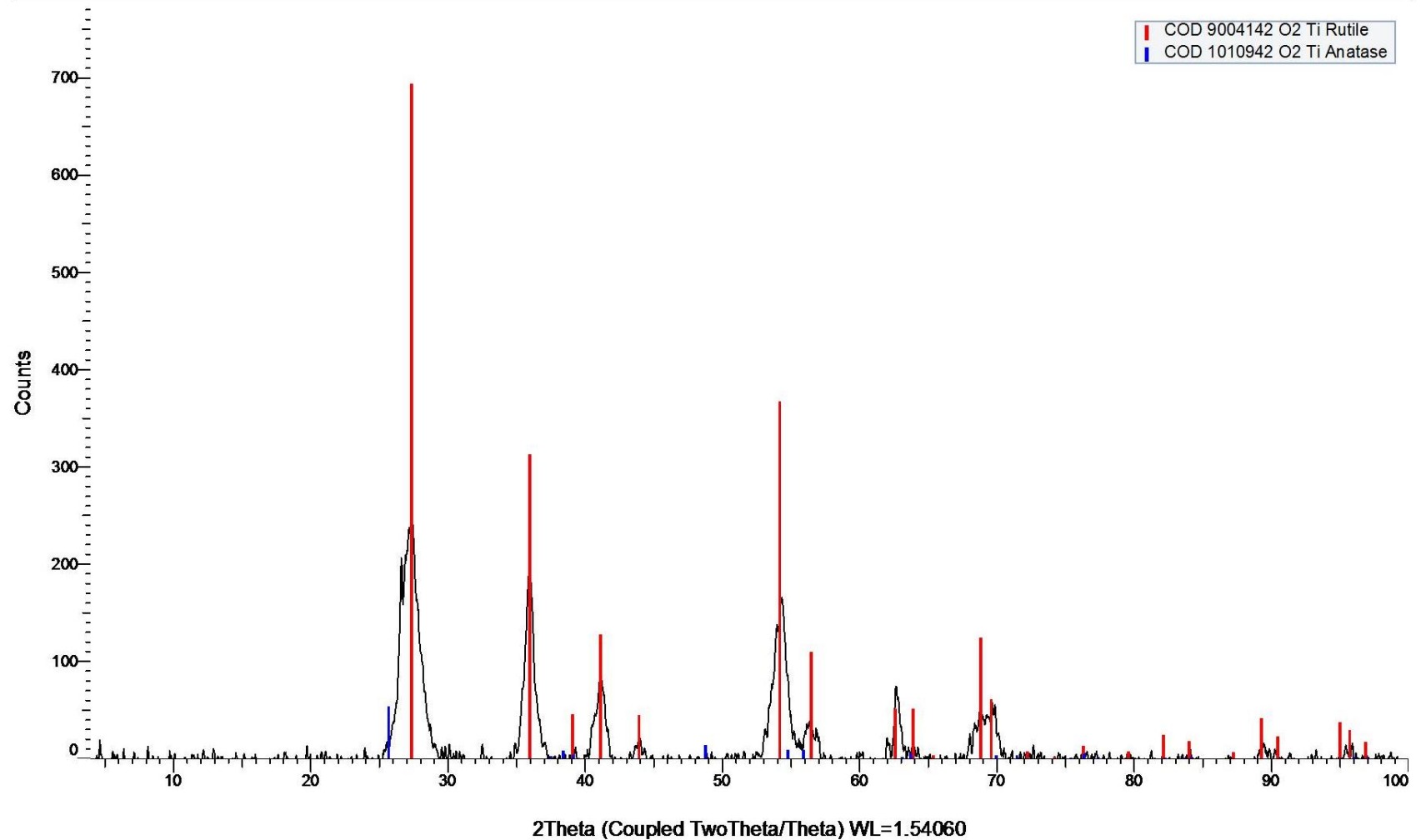


Figura 6. Espectro de difracción de rayos x- 2C70-6.

Fuente: LACYM Laboratorio de Cristalografía y Mineralogía, UTPL.

Elaboración: Loaiza, D. 2017.

2C100-3

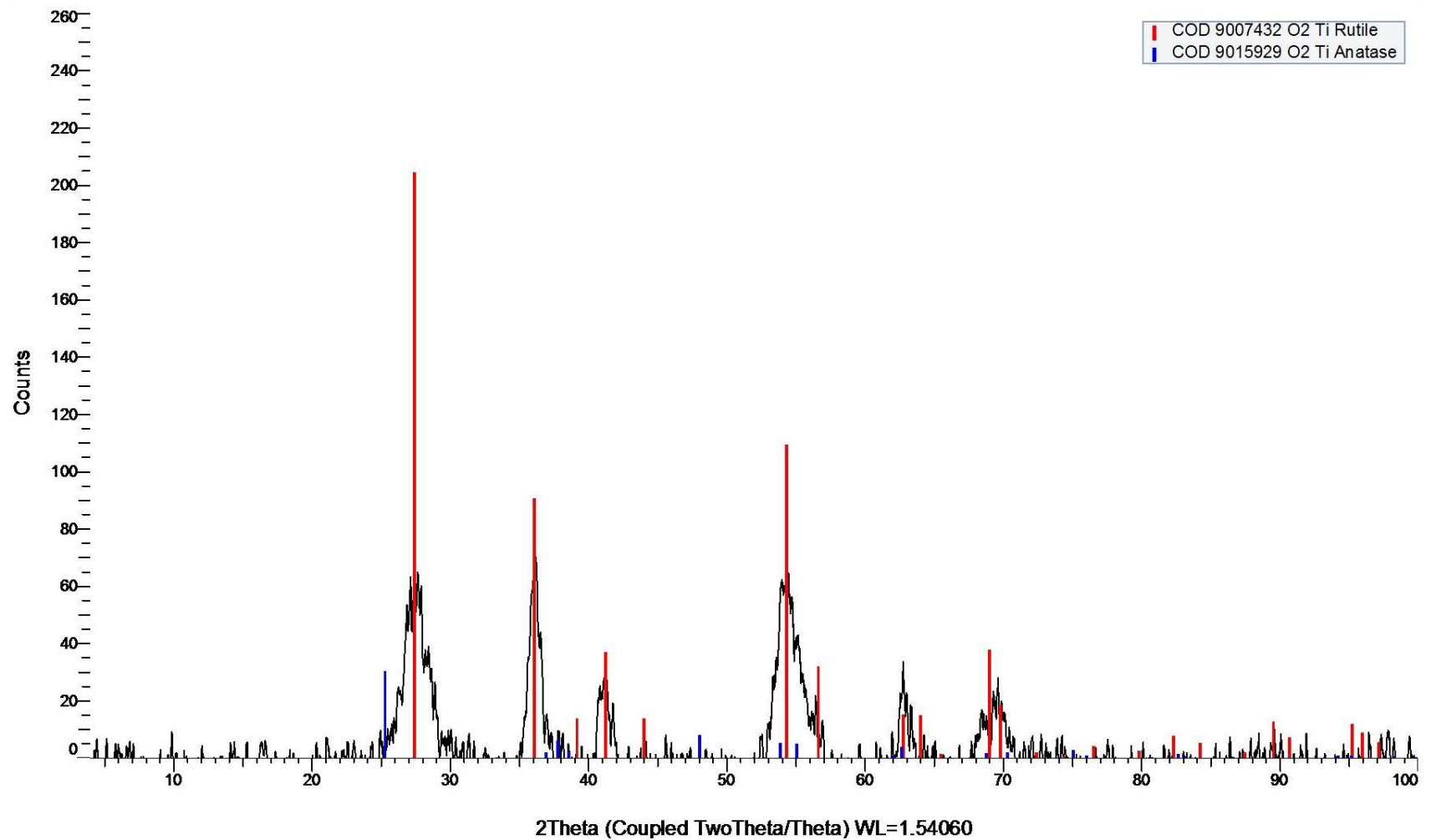


Figura 7. Espectro de difracción de rayos x- 2C100-3.
Fuente: LACYM Laboratorio de Cristalografía y Mineralogía, UTPL.
Elaboración: Loaiza, D. 2017.

2C100-6

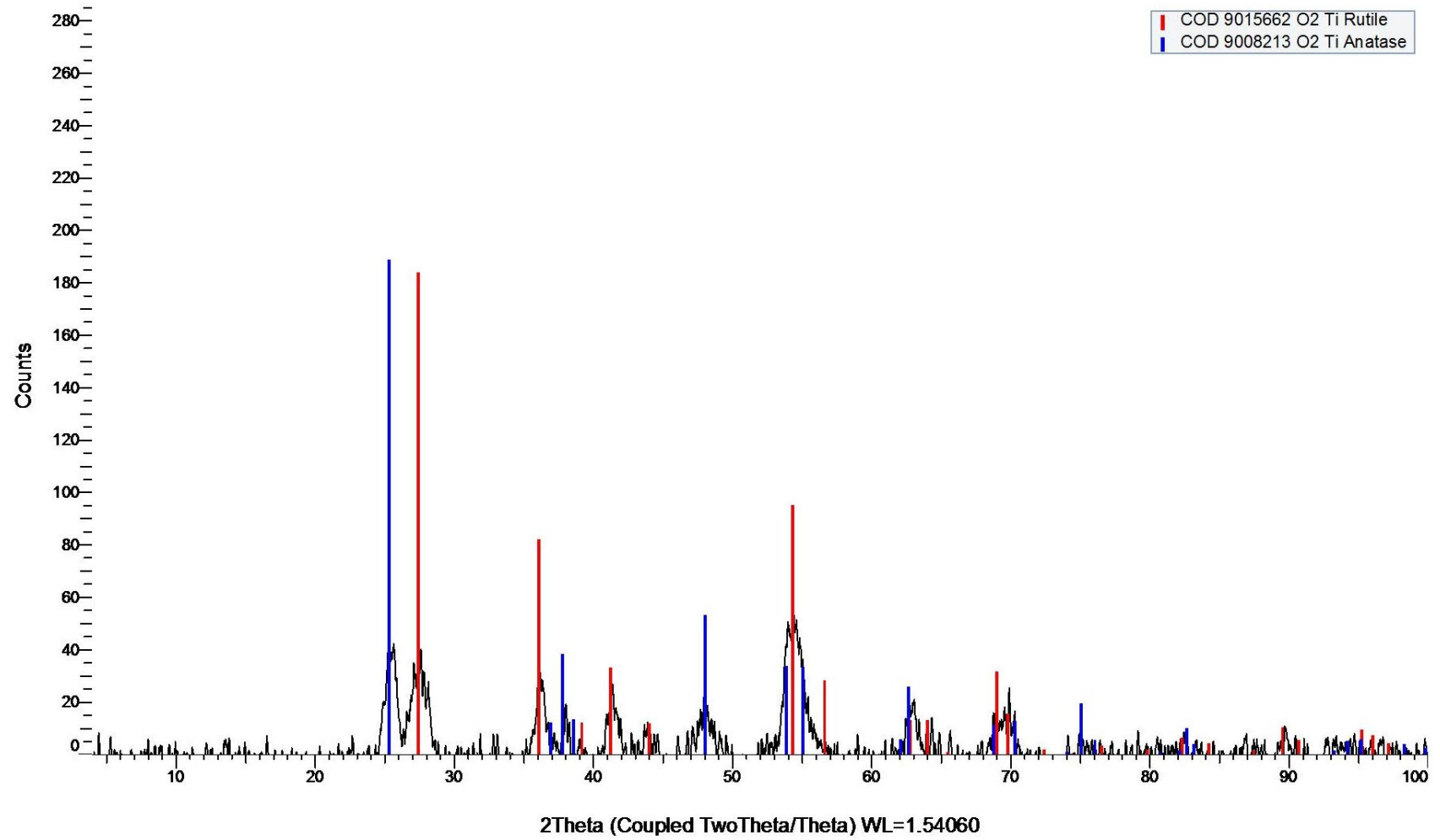


Figura 8. Espectro de difracción de rayos x- 2C100-6.

Fuente: LACYM Laboratorio de Cristalografía y Mineralogía, UTPL.

Elaboración: Loaiza, D. 2017.

3C70-3

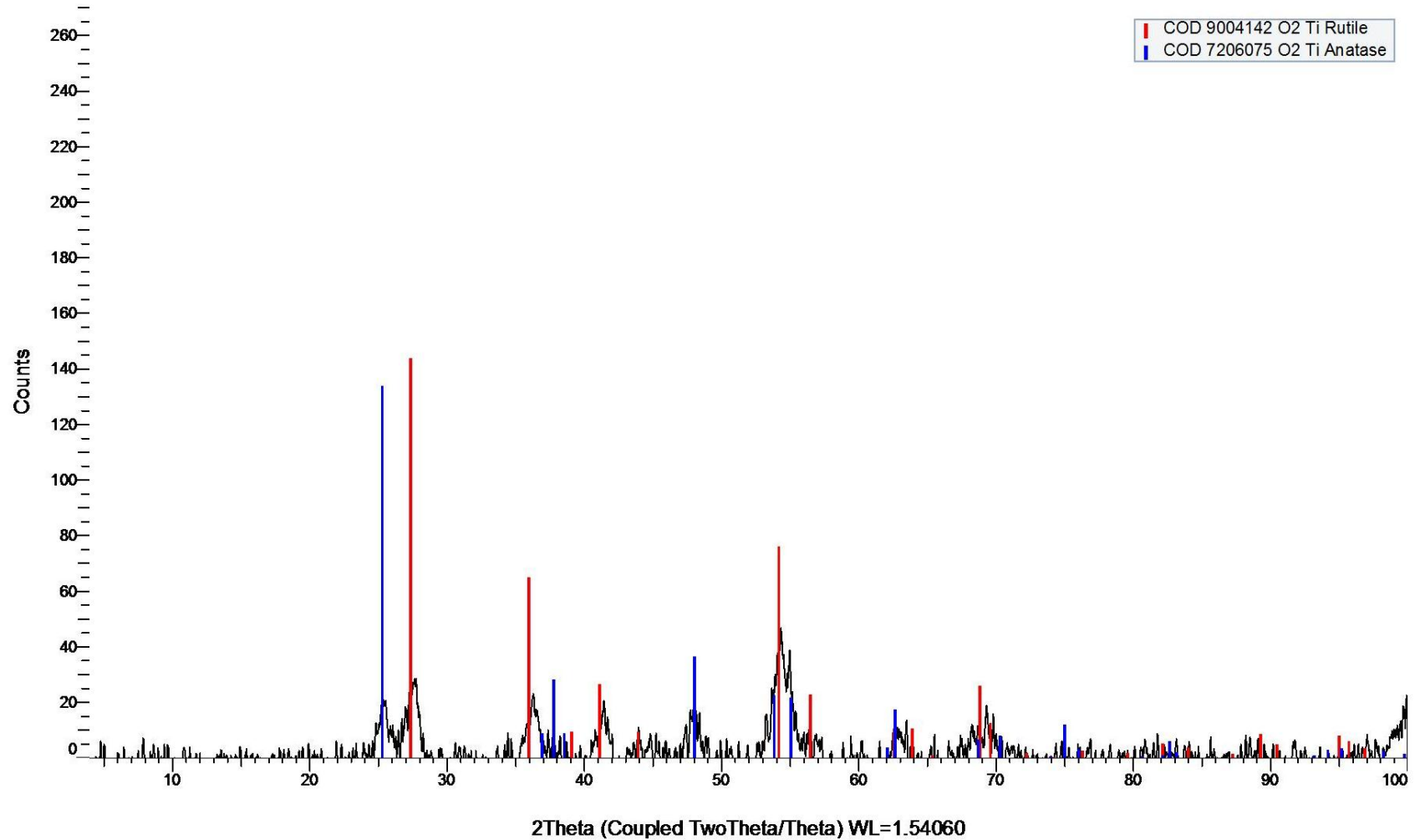


Figura 9. Espectro de difracción de rayos x- 3C70-3.
Fuente: LACYM Laboratorio de Cristalografía y Mineralogía, UTPL.
Elaboración: Loaiza, D. 2017.

3C70-6

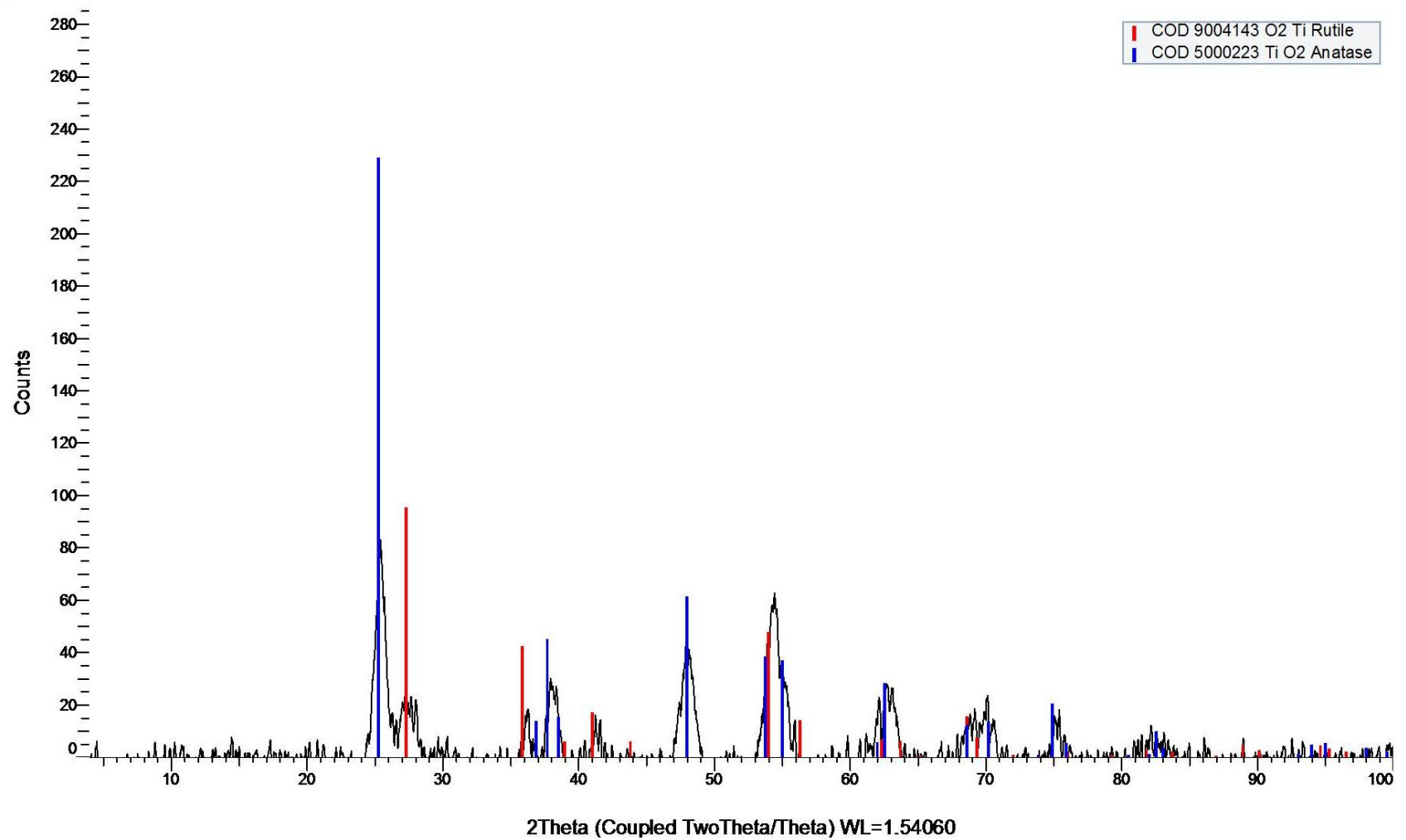


Figura 10. Espectro de difracción de rayos x- 3C70-6.
Fuente: LACYM Laboratorio de Cristalografía y Mineralogía, UTPL.
Elaboración: Loaiza, D. 2017.

3C100-3

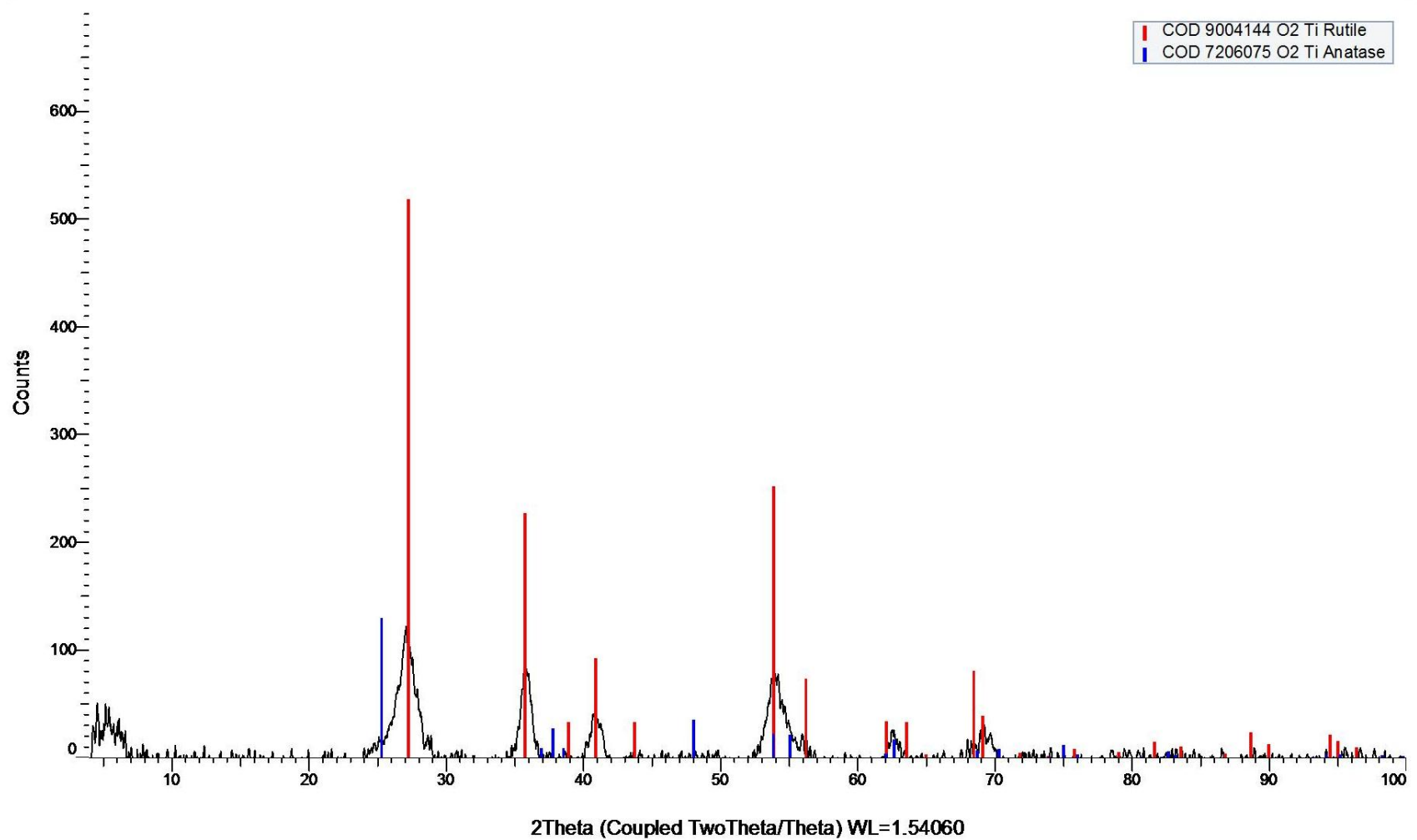


Figura 11. Espectro de difracción de rayos x- 3C100-3.
Fuente: LACYM Laboratorio de Cristalografía y Mineralogía, UTPL.
Elaboración: Loaiza, D. 2017.

3C100-6

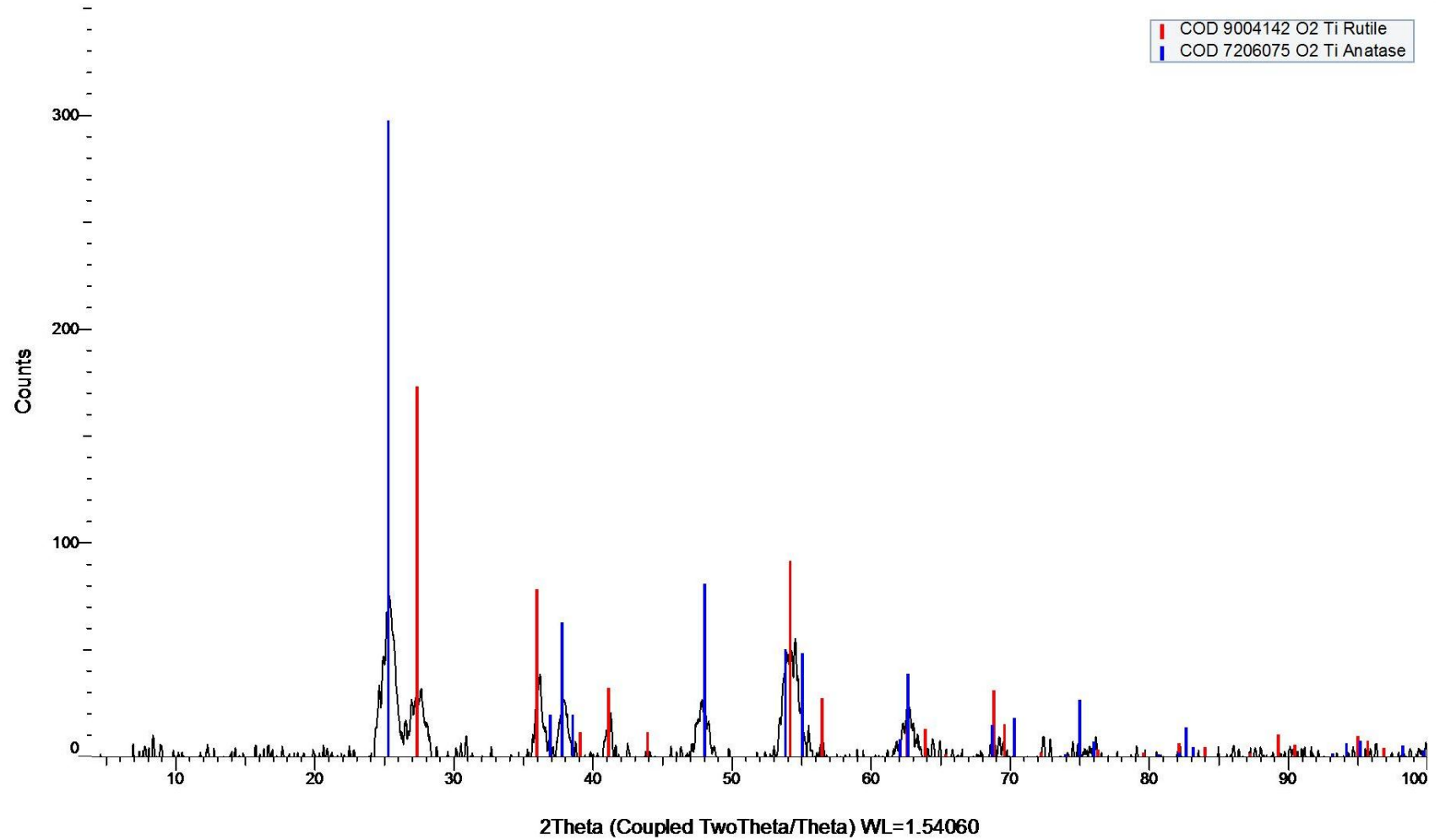


Figura 12. Espectro de difracción de rayos x-3C100-6.
Fuente: LACYM Laboratorio de Cristalografía y Mineralogía, UTPL.
Elaboración: Loaiza, D. 2017.

D-3 Pureza TiO₂

Muestra	Condiciones		Concentración Inicial TiO ₂ (%)	Concentración final TiO ₂ (%)	Promedio (%)	Desviación		CV (%)
	T (°C)	t (horas)				±		
1C70-3	70	3	26.700	68.700	71.700	±	4.279	5.968
2C70-3	70	3	26.700	76.600				
3C70-3	70	3	26.700	69.800				
1C70-6	70	6	26.700	70.100	77.100	±	6.296	8.166
2C70-6	70	6	26.700	78.900				
3C70-6	70	6	26.700	82.300				
1C100-3	100	3	26.700	61.900	65.567	±	3.301	5.034
2C100-3	100	3	26.700	68.300				
3C100-3	100	3	26.700	66.500				
1C100-6	100	6	26.700	92.000	88.533	±	3.233	3.652
2C100-6	100	6	26.700	88.000				
3C100-6	100	6	26.700	85.600				

D-4 Porcentaje de TiO₂ recuperado.

Muestra	Condiciones		Concentración Inicial TiO ₂ (%)	Concentración final TiO ₂ (%)	%TiO ₂
	T (°C)	t (horas)			
C70-3	70	3	26.700	71.700	45.000
C70-6	70	6	26.700	77.100	50.400
C100-3	100	3	26.700	65.567	38.867
C100-6	100	6	26.700	88.530	61.830

D-5 Rendimientos

Muestra	Condiciones		Muestra inicial Wi (g)	Wf (g)	Rendimiento (%)	Rendimiento promedio (%)	Desviación		CV (%)
	T (°C)	t (horas)							
1C70-3	70	3	5	0,302	6,040	5,880	±	0,151	2,568
2C70-3	70	3	5	0,287	5,740				
3C70-3	70	3	5	0,293	5,860				
1C70-6	70	6	5	0,414	8,280	8,193	±	0,090	1,100
2C70-6	70	6	5	0,410	8,198				
3C70-6	70	6	5	0,405	8,100				
1C100-3	100	3	5	0,467	9,340	9,065	±	0,247	2,730
2C100-3	100	3	5	0,450	8,995				
3C100-3	100	3	5	0,443	8,860				
1C100-6	100	6	5	0,690	13,800	13,840	±	0,183	1,324
2C100-6	100	6	5	0,684	13,680				
3C100-6	100	6	5	0,702	14,040				

D-6 Resultados del equipo Espectrofotómetro de emisión atómica ICP-OES.

Muestra: 0.0404 gr de TiO₂

FRX: 92 % TiO₂

Digestión de la muestra.

1. Se pesó 0.0404 gr de TiO₂ (92% TiO₂).
2. Se agregó:
 - 1ml Ácido fluorhídrico (HF)
 - 6ml Ácido Nítrico (HNO₃)
 - 3ml de Ácido Sulfúrico (H₂SO₄)
 - 3ml de Ácido Fosfórico (H₃PO₃)
3. Se aforo en un balón de 100ml.

Preparación de Estándar para el TiO₂

Se preparó tres estándares de 0.1 ppm; 0.5ppm; 1ppm y un blanco muestra. Se aforó en 25 ml de agua destilada.

$$C1V1=C2V2$$

- Estándar 0.1ppm

$$V2 = \frac{C1 \times V1}{C2} = \frac{0.1ppm \times 25ml}{1ppm} = 2.5ml$$

- Estándar 0.5ppm

$$V2 = \frac{C1 \times V1}{C2} = \frac{0.5ppm \times 25ml}{1ppm} = 12.5ml$$

- Para el blanco, se añadió ácido nítrico al 6% (1.5 ml de HNO₃) y se aforó en 25ml de agua destilada.

Análisis en el equipo ICP-OES

Para leer la muestra en el equipo se tomó la solución preparada y se procedió a leer, la misma que tenía una concentración demasiado alta se prepara una muestra de diluyo 10.000ppm, es decir se tomó 10ml y se aforó en un balón de 100ml.

$$\%Ti (A) = \frac{\text{lectura} \times \text{factor de dilución}}{\text{peso de la muestra}} = \frac{1.681 \times 100 \times 100}{0.0404} = 41.61\%Ti$$

$$\%Ti (R) = \frac{\text{lectura} \times \text{factor de dilución}}{\text{peso de la muestra}} = \frac{1.781 \times 100 \times 100}{0.0404} = 44.08\%Ti$$

Tipo de lectura	Lectura	Factor de dilución	%Ti
Ti. Axial	1.681mg/L	100x100	41.61
Ti. Radial	1.781 mg/L	100x100	44.08

En una molécula de TiO₂, hay el 60 % de Ti metálico

TiO₂= PM 80gr/mol

Ti=PM 48 gr/mol

100% TiO₂ -----> 80gr/mol

x < ----- 48 gr/mol

$$x = \frac{100 \times 48 \text{ gr/mol}}{80 \text{ gr/mol}} = 60\% Ti$$

Cálculo de TiO₂ a partir del resultado de ICP (lectura axial)

- Titanio Axial: 41.61 % Ti

100% TiO₂ -----> 60% Ti

x < ----- 41.61%Ti

$$x = \frac{100 \times 41.61 \%}{60\%} = 69.35\% Ti$$

Según la lectura axial del equipo de ICP la muestra contiene un 69.35% de TiO₂, comparado con el resultado de FRX es de 92 % de TiO₂.

Cálculo de Ti elemental del resultado de FRX

$$60\% \text{ Ti} \text{-----> } 100\% \text{ TiO}_2$$

$$x < \text{-----} 92\% \text{TiO}_2 \text{ (XRF)}$$

$$x = \frac{60\% \times 92\%}{100} = 55,2\% \text{ Ti}$$

Según el análisis de FRX, el producto contiene 92% TiO₂ lo que equivale al 55.2% de Ti elemental, este resultado se asemeja a la lectura del ICP que es de 41.61% de Ti elemental.

Cálculo de TiO₂ a partir del resultado de ICP (lectura radial)

- Titanio Radial: % Ti

$$100\% \text{ TiO}_2 \text{-----> } 60\% \text{ Ti}$$

$$x < \text{-----} 44.08\% \text{Ti}$$

$$x = \frac{100 \times 44.08\%}{60\%} = 73.47\% \text{ Ti}$$

Según la lectura axial del equipo de ICP la muestra contiene un 73.47% de TiO₂, comparado con el resultado de FRX es de 92 % de TiO₂.

Cálculo de Ti elemental del resultado de FRX

$$60\% \text{ Ti} \text{-----> } 100\% \text{ TiO}_2$$

$$x < \text{-----} 92\% \text{TiO}_2 \text{ (XRF)}$$

$$x = \frac{60\% \times 92\%}{100} = 55,2\% \text{ Ti}$$

Según el análisis de FRX, el producto contiene 92% TiO₂ lo que equivale al 55,2% de Ti elemental, este resultado se asemeja a la lectura del ICP que es de 44.08% de Ti elemental.

Equipo ICP-OES



Lectura en el equipo ICP-OES

Method: DIOXIDO TITANIO Page 3 Date: 6/28/2017 4:53:38 PM

Ti 334.940 A	5343749.8	4.027 mg/L	0.1416	4.027 mg/L	0.1416	3.52%
Ti 336.121 R	237759.0	4.458 mg/L	0.0577	4.458 mg/L	0.0577	1.29%

Sequence No.: 5	Autosampler Location:
Sample ID: m1FD100	Date Collected: 4/12/2017 11:48:17 AM
Analyst:	Data Type: Reprocessed on 6/28/2017 4:53:30 PM
Logged In Analyst (Original) : Perkin Elmer	Initial Sample Vol:
Initial Sample Wt:	Sample Prep Vol:
Dilution:	
Wash Time (before sample):	

Replicate Data: m1FD100

Repl#	Analyte	Net Intensity	Corrected Intensity	Calib. Conc. Units	Sample Conc. Units	Analysis Time
1	Fe 238.204	38293.8	38293.8			11:49:24 AM
1	Ti 334.940 A	2201036.4	2201036.4	1.659 mg/L	1.659 mg/L	11:49:42 AM
1	Ti 336.121 R	92268.8	92268.8	1.795 mg/L	1.795 mg/L	11:49:02 AM
2	Fe 238.204	37581.4	37581.4			11:49:30 AM
2	Ti 334.940 A	2255980.1	2255980.1	1.700 mg/L	1.700 mg/L	11:49:44 AM
2	Ti 336.121 R	90442.6	90442.6	1.761 mg/L	1.761 mg/L	11:49:07 AM
3	Fe 238.204	37903.0	37903.0			11:49:35 AM
3	Ti 334.940 A	2232531.7	2232531.7	1.683 mg/L	1.683 mg/L	11:49:46 AM
3	Ti 336.121 R	91912.8	91912.8	1.788 mg/L	1.788 mg/L	11:49:11 AM

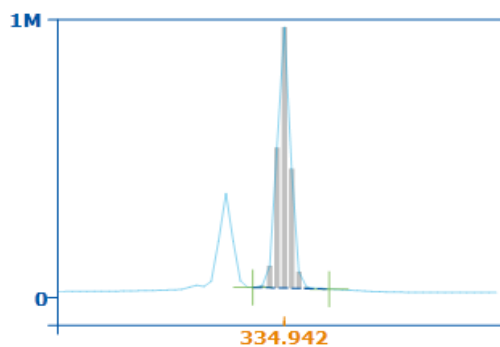
Mean Data: m1FD100

Analyte	Mean Corrected Intensity	Calib. Conc. Units	Std.Dev.	Sample Conc. Units	Std.Dev.	RSD
Fe 238.204	37926.1				356.75	0.94%
Ti 334.940 A	2229849.4	1.681 mg/L	0.0208	1.681 mg/L	0.0208	1.24%
Ti 336.121 R	91541.4	1.781 mg/L	0.0177	1.781 mg/L	0.0177	0.99%

Espectros de Ti elemental- equipo ICP-OES

Ti 334.940 A

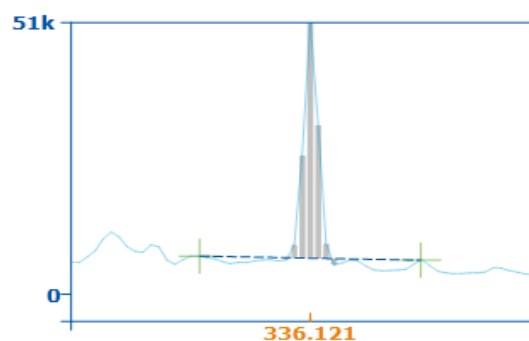
Rep: 3



Intensity: 2232531.7
Conc: 1.683 mg/L

Ti 336.121 R

Rep: 3



Intensity: 91912.8
Conc: 1.788 mg/L

Anexo E: Diseño experimental

E-1 Diseño base

Número de factores experimentales: 2

Número de bloques: 3

Número de respuestas: 1

Número de corridas: 12

Grados de libertad para el error: 7

Aleatorizar: si

Factores	Bajo	Alto	Unidades	Continuo
Temperatura	70	1000	°C	Si
Tiempo	3	6	Horas	Si
Respuesta	TiO ₂ Obtenido		%	

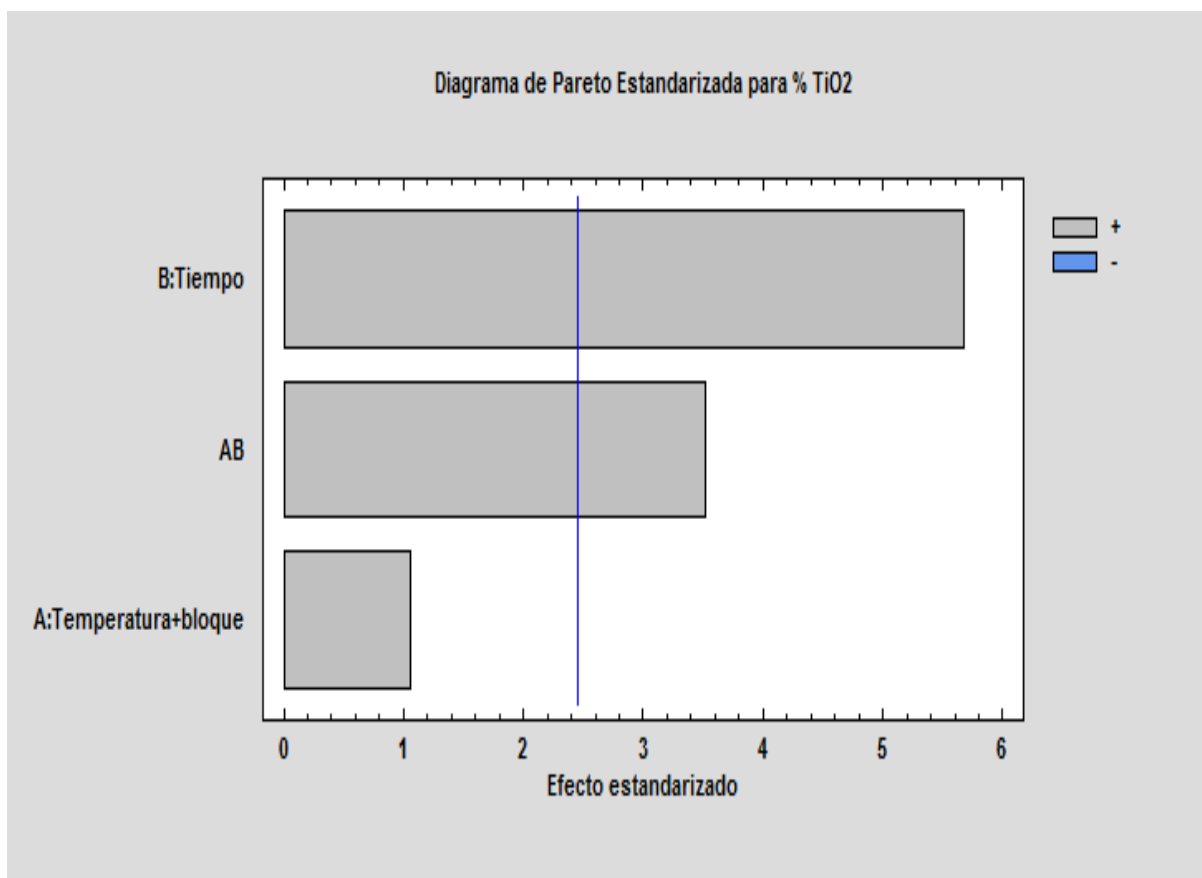
Se trata de un diseño en el cual se estudiaron los efectos de 2 factores en 12 corridas, el cual fue ejecutado en 3 bloques. El orden de los experimentos fue aleatorio lo cual aporta protección contra el efecto de variables ocultas.

E-2 Efectos estimados para % TiO₂

Efecto	Estimado	Error	V.I.F.
Promedio	75.725	1.249	
A:Temperatura+bloque	2.650	2.498	1.0
B:Tiempo	14.183	2.498	1.0
AB	8.783	2.498	1.0
Bloque	4.450	3.533	1.333
Bloque	0.650	3.533	1.333

Errores estándar basados en el error total con 6g.l.

Esta tabla muestra las estimaciones para cada uno de los efectos estimados y las interacciones. También se muestra el error estándar de cada uno de estos efectos, el cual mide su error de muestreo. Note también que el factor de inflación de varianza (V.I.F.) más grande, es igual a 1.333. Para un diseño prácticamente ortogonal, todos los factores serían igual a 1. Factores de 10 o más normalmente se interpretan como indicativos de confusión seria entre los efectos.



E-3 Análisis de varianza para % TiO₂

Fuente	Suma de cuadrados	Gl	Cuadrado medio	Razón-F	Valor-P
A:Temperatura +bloque	21,0675	1	21,0675	1,13	0,3197
B:Tiempo	603,501	1	603,501	32,23	0,0013
AB	231,441	1	231,441	12,36	0,0126
bloques	46,235	2	23,1175	1,23	0,3556
Error total	112,358	6	18,7264		
Total (corr.)	1014,6	11			

R-cuadrada= 88,9259 por ciento

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 79,6974 por ciento

Error estándar del est. = 4,3274

Error absoluto medio = 2,44722

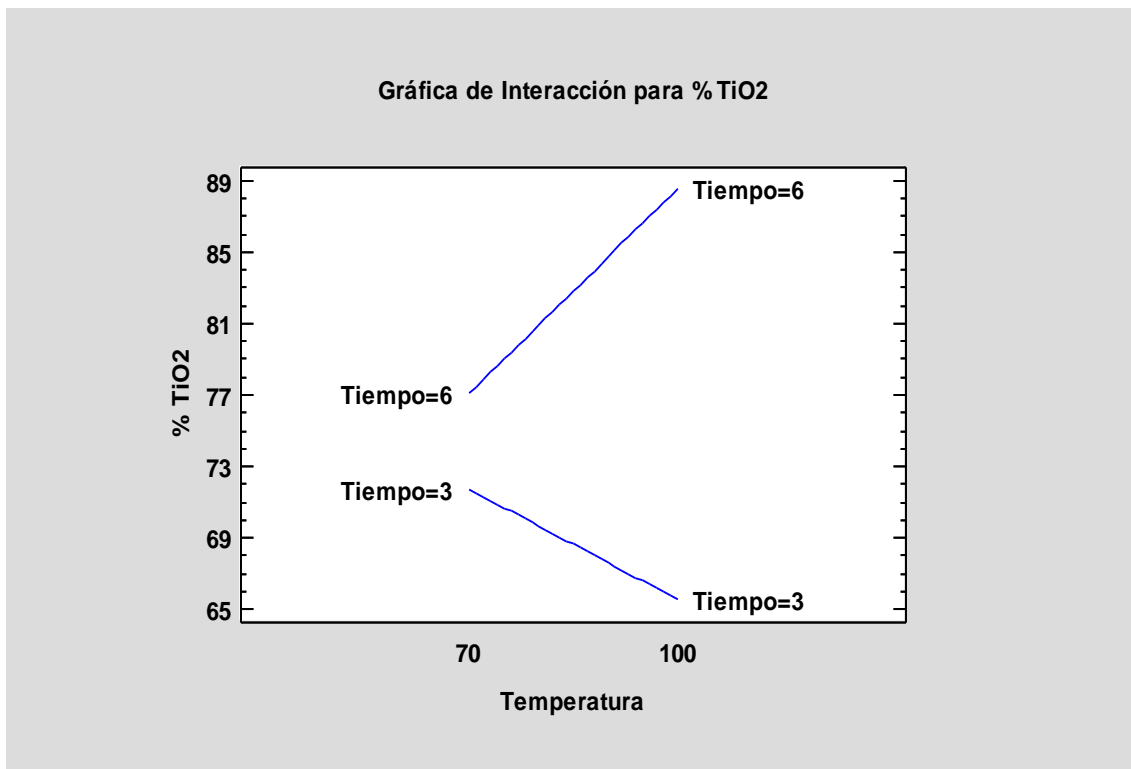
Estadístico Durbin- Watson = 2,45341 (P=0,6025)

Auto-correlación residual de Lag 1= -0,336856

La Tabla ANOVA particiona la variedad de %TiO₂ en piezas separadas para cada uno de los efectos, entonces prueba la significancia estadística de cada efecto comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental. En este caso, 2 efectos tienen un valor-P menor que 0,05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95.0%.

El estadístico R-cuadrada indica que el modelo, así ajustado, explica 88.9259% de la variabilidad en %TiO₂. El estadístico R-cuadrada ajustada, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 79.6974%. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 4.3274. El error medio absoluto (MAE) de 2.44722 es el valor promedio de los residuos. El estadístico de Durbin-Watson (DW) prueba los residuos para determinar si haya correlación significativa basada en el orden en que se presentan los datos en el archivo. Puesto que el valor -P es mayor que 5.0%, no hay indicación de auto-correlación serial en los residuos con un nivel de significancia del 5.0%.

Gráficas de interacción de las condiciones para TiO₂:



Gráfica de Efectos Principales para % TiO2

