



UNIVERSIDAD TÉCNICA PARTICULAR DE LOJA

La Universidad Católica de Loja

ÁREA BIOLÓGICA Y BIOMÉDICA

TÍTULO DE INGENIERO QUÍMICO

Arenas ferrotitaníferas de la Isla de Portete, Esmeraldas, como fuente de obtención de Dióxido de Titanio (TiO_2).

TRABAJO DE TITULACIÓN.

AUTORA: Flores Bustamante, Alexandra Elizabeth

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 DEL TRABAJO DE TITULACIÓN

Magíster.

Víctor Aurelio Sanmartín Gutiérrez.

DOCENTE DE LA TITULACIÓN de INGENIERO QUÍMICO

De mi consideración:

El presente trabajo de titulación: “Arenas ferrotitaníferas de la Isla de Portete, Esmeraldas, como fuente de obtención de Dióxido de Titanio (TiO_2)”, realizado por: Flores Bustamante Alexandra Elizabeth, ha sido orientado y revisado durante su ejecución, por cuanto se aprueba la presentación del mismo.

Loja, Junio de 2017

f).....

Mgtr. Víctor Aurelio Sanmartín Gutiérrez.

DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y CESIÓN DE DERECHOS

“Yo, Flores Bustamante Alexandra Elizabeth”, declaro ser autora del presente trabajo de titulación: Arenas ferrotitaníferas de la Isla de Portete, Esmeraldas, como fuente de obtención de Dióxido de Titanio (TiO_2), 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: Flores Bustamante Alexandra Elizabeth.

Cédula. 1105653040

DEDICATORIA

A Dios, por darme la oportunidad de vivir y por estar conmigo en cada paso que doy, por iluminar mi mente y por haber puesto en mi camino a aquellas personas que han sido mi soporte y compañía durante todo el periodo de estudio.

A mi madre Luguita, pues ella fue el principal cimiento para la formación de mi vida profesional, sembró en mí bases de responsabilidad y deseos de superación, ella es el espejo en el que me quiero reflejar por sus virtudes infinitas y su gran corazón, que hacen que cada día la admire más.

A mi padre José, por los ejemplos de perseverancia y constancia que lo caracterizan y que me ha infundado siempre, por el valor mostrado para salir adelante y por su amor.

A mi hermano Víctor por ser el ejemplo de un hermano mayor y del cual aprendí a ser fuerte en los momentos difíciles; a mi hermanita Ashley que siempre está a mi lado apoyandome; a Marjorie quien me ha apoyado y se ha convertido en una hermana más.

A mis queridos sobrinos Ian y Mathias, que cada día me alegran el día con sus locuras.

A Edison que ha estado a mi lado en todo momento, gracias por el apoyo y cariño incondicional en mi vida.

A mis abuelitos, tíos y primos que siempre me han apoyado.

Alexandra Flores

AGRADECIMIENTO

El presente trabajo de tesis primeramente me gustaría agradecerle a Dios por bendecirme para llegar hasta donde he llegado, porque hiciste realidad este sueño anhelado.

A mis padres por ser el pilar fundamental en todo lo que soy, en toda mi educación, tanto académica, como de la vida, por su incondicional apoyo perfectamente mantenido a través del tiempo.

Todo este trabajo ha sido posible gracias a ellos.

A la UNIVERSIDAD TÉCNICA PARTICULAR DE LOJA por darme la oportunidad de estudiar y ser un profesional.

A mi director de tesis Mgtr. Víctor Sanmartín, por su esfuerzo y dedicación quien con sus conocimientos, su experiencia, su paciencia y su motivación ha logrado en mí que pueda terminar mis estudios con éxito.

De igual manera agradecer a mis profesores de Investigación y de Tesis de Grado, Ing. Juan Carlos Quintuña y Mgtr. Galo Guamán, por su visión crítica de muchos aspectos cotidianos de la vida, por su rectitud en su profesión como docente, por sus consejos que ayudan a formarte como persona e investigador.

También me gustaría agradecer a mis profesores durante toda mi carrera profesional porque todos han aportado con un granito de arena en mi formación, por sus consejos, su enseñanza y más que todo por su amistad.

Al Departamento de Geología y Minas e Ingeniería Civil por permitir el desarrollo del presente proyecto, a todos los que trabajan ahí especialmente a David González, Don José, Ing. John Manrique y demás tesistas que nos ayudaron en el desarrollo del proyecto.

A Denisse que ha sido una de mis mejores amigas y mi compañera incondicional en el desarrollo del presente proyecto.

A mis mejores amigas Dayana, Johana, María Luisa, Karina y Gaby, por compartir los buenos y malos momentos durante todo este tiempo.

INDICE DE CONTENIDOS

Tabla de contenido

CARÁTULA	ii
APROBACIÓN DEL DIRECTOR DEL TRABAJO DE TITULACIÓN.....	ii
DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y CESIÓN DE DERECHOS	iii
DEDICATORIA	iv
AGRADECIMIENTO	v
INDICE DE CONTENIDOS	vi
ÍNDICE DE FIGURAS.....	x
ÍNDICE DE TABLAS.....	xii
NOMENCLATURA.....	xiv
RESUMEN.....	1
ABSTRACT	2
INTRODUCCIÓN.....	3
OBJETIVOS	5
PROPÓSITO GENERAL DEL PROYECTO	5
OBJETIVOS ESPECÍFICOS DEL PROYECTO.....	5
CAPÍTULO I.....	6
MARCO TEÓRICO	6
1.1 Arenas Ferrotitaníferas.....	7
1.1.1 Minerales que constituyen las arenas ferrotitaníferas.....	7
1.2 Dióxido de titanio (TiO ₂).....	9
1.2.1 Rutilo.....	10
1.2.2 Anatasa.....	11
1.2.3 Brookita.....	12
1.3 Antecedentes.....	13
1.3.1 Yacimientos de materia prima a nivel mundial.....	13
1.3.2 Producción de dióxido de titanio a nivel mundial.....	13

1.3.3	Aplicaciones del TiO ₂	14
1.3.4	Investigaciones previas.	14
1.4	Métodos.....	15
1.4.1	Caracterización de Ilmenita.	15
1.4.2	Extracción del Dióxido de Titanio a partir de Ilmenita.....	16
1.5	Técnica de caracterización del dióxido de titanio	19
1.5.1	Fluorescencia de Rayos X.....	19
1.5.2	Difracción de rayos X.....	20
1.5.3	Plasma de Acoplamiento Inductivo- Espectrofotómetro de Emisión Óptico (ICP-OES). 20	
CAPÍTULO II.....		21
MATERIALES Y MÉTODOS.....		21
2.1	Materiales	22
2.1.1	Materia prima.....	22
2.1.2	Reactivos.....	22
2.2	Métodos.....	23
2.2.1	Muestreo.	23
2.2.2	Preparación y separación Magnética de la muestra.....	24
2.2.3	Caracterización de las arenas ferrotitaníferas.....	25
2.2.4	Proceso Cloruro para obtener Dióxido de Titanio (TiO ₂).	26
2.2.5	Evaluación del Proceso de obtención de TiO ₂	30
2.2.6	Diseño experimental.	31
CAPÍTULO III.....		32
RESULTADOS Y DISCUSIONES.....		32
3.1	Caracterización de arenas ferrotitaníferas	33
3.1.1	Caracterización química.	33
3.1.2	Caracterización mineralógica.....	34
3.2	Evaluación del Proceso de obtención de dióxido de titanio (TiO ₂)	35
3.2.1	Proceso Cloruro.....	35

3.2.2	Caracterización del producto obtenido.....	35
3.2.3	Pureza de TiO ₂ obtenido.....	38
3.2.4	Porcentaje de recuperación del dióxido de titanio obtenido.	39
3.2.5	Relación entre pureza, rendimiento y porcentaje de recuperación de TiO ₂ obtenido.....	39
3.2.6	Optimización de respuesta.	41
CONCLUSIONES		43
RECOMENDACIONES.....		44
BIBLIOGRAFÍA.....		45
ANEXOS.....		48
ANEXO 1		49
	Diagramas del proceso.	49
	Preparación y Separación magnética de arenas ferrotitaníferas.	49
	Caracterización de arenas ferrotitaníferas.	50
	Proceso del método de Ácido clorhídrico para obtener dióxido de titanio.....	51
ANEXO 2		52
	Caracterización Química de arenas ferrotitaníferas.	52
	Caracterización mineralógica de arenas ferrotitaníferas.	53
ANEXO 3.....		56
	Estequiometría de la reacción en el proceso de lixiviación.....	56
ANEXO 4.....		58
	Fluorescencia y difracción de rayos x del producto obtenido.	58
ANEXO 5.....		70
	Resultados.....	70
	Resultados de Pureza de TiO ₂ obtenido. Analizado por FRX.....	70
	Porcentaje de recuperación de TiO ₂	70
	Rendimientos de pesos obtenidos de TiO ₂	71
	Relación entre peso, pureza y porcentaje de recuperación de TiO ₂	72
ANEXO 6		73

Resultados del equipo de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES).....	73
ANEXO 6.....	77
Resultados de análisis estadístico.	77

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura cristalina de rutilo (a), anatasa (b) y brookita (c).....	10
Figura 2. Diagrama del proceso del cloruro para la obtención de TiO_2	17
Figura 3. Diagrama del proceso del sulfato para la obtención de TiO_2	19
Figura 4. Ubicación de la playa de Portete.....	22
Figura 5. Muestreo de arenas ferrotitaníferas. Isla de Portete.....	23
Figura 6. Muestra secada por 24 horas.....	24
Figura 7. Separación magnética con imán de neodimio.....	25
Figura 8. Pistola de Fluorescencia de Rayos X, (FRX). Equipo de la UTPL.....	26
Figura 9. Proceso del método de Ácido clorhídrico para obtener dióxido de titanio.....	27
Figura 10. Hidrólisis con hidróxido de amonio.....	29
Figura 11. Filtración de la hidrólisis.....	29
Figura 12. Secado del TiO_2 precipitado.....	30
Figura 13. Equipo ICP-OES de la UTPL.....	30
Figura 14. Caracterización mineralógica por DRX del material magnético.....	34
Figura 15. Visualización de partículas de ilmenita por MEB-SEM.....	35
Figura 16. Dióxido de titanio obtenido.....	36
Figura 17. Fluorescencia de rayos X del TiO_2 obtenido.....	36
Figura 18. Difractograma del TiO_2 obtenido.....	37
Figura 19. Pureza de TiO_2 obtenido. Técnica de Fluorescencia de Rayos X.....	38
Figura 20. Porcentaje de recuperación de TiO_2	39
Figura 21. Relación entre peso, pureza y recuperación de TiO_2 obtenido.....	40
Figura 22. Superficie de respuesta estimada.....	42
Figura 23. Preparación y Separación magnética de arenas ferrotitaníferas.....	49
Figura 24. Caracterización de arenas ferrotitaníferas.....	50
Figura 25. Proceso del método de Ácido clorhídrico para obtener dióxido de titanio.....	51
Figura 26. Difractograma de ilmenita. Identificado por MEB-EDX.....	53
Figura 27. Difractograma del ensayo 1P70°-3h.....	58
Figura 28. Difractograma del ensayo 2P70°C-3h.....	59
Figura 29. Difractograma del ensayo 3P70°C-3h.....	60
Figura 30. Difractograma del ensayo 1P70°C-6h.....	61
Figura 31. Difractograma del ensayo 2P70°C-6h.....	62
Figura 32. Difractograma del ensayo 3P70°C-6h.....	63
Figura 33. Difractograma del ensayo 1P100°C-3h.....	64
Figura 34. Difractograma del ensayo 2P100°C-3h.....	65

Figura 35. Difractograma del ensayo 3P100°C-3h.	66
Figura 36. Difractograma del ensayo 1P100°C-6h.	67
Figura 37. Difractograma del ensayo 2P100-6.	68
Figura 38. Difractograma del ensayo 3P100°C-6h.	69
Figura 39. Lectura en el equipo ICP-OES del TiO ₂ obtenido.	74
Figura 40. Espectros de la le lectura del ICP-OES del TiO ₂ obtenido.....	76

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Características principales de la Ilmenita.....	8
Tabla 2 Características principales de la Hematita	8
Tabla 3. Características principales de la Magnetita.....	9
Tabla 4. Propiedades Físicas del TiO ₂	10
Tabla 5. Características principales del Rutilo	11
Tabla 6. Características de Anatasa.....	12
Tabla 7. Características de la Brookita	13
Tabla 8. Óxidos Minerales más complejos.	16
Tabla 9. Características del HCl.	23
Tabla 10. Características del NH ₄ (OH)	23
Tabla 11. Condiciones de lixiviación con HCl	28
Tabla 12. Condiciones de trabajo para lixiviación.	31
Tabla 13. Caracterización química por FRX de material magnético.....	33
Tabla 14. Caracterización química por XRF del material no magnético.	33
Tabla 15. Fluorescencia de rayos X	36
Tabla 16. Resultados del equipo ICP-OES.....	38
Tabla 17. Optimización de respuesta.	41
Tabla 18. Caracterización química de arenas ferrotitaníferas por Fluorescencia de rayos X.	52
Tabla 19. Caracterización de ilmenita por MEB-EDX.....	54
Tabla 20. Composición estequiométrico de Ilmenita (FeTiO ₃).	54
Tabla 21. Resultados de FRX. Ensayo 1P70°C-3h.....	58
Tabla 22. Resultados de FRX. Ensayo 2P70°C-3h.....	59
Tabla 23. Resultados de FRX. Ensayo 3P70°C-3h.....	60
Tabla 24. Resultados de FRX. Ensayo 1P70°C-6h.....	61
Tabla 25. Resultados de FRX. Ensayo 2P70°C-6h.....	62
Tabla 26. Resultados de FRX. Ensayo 3P70°C-6h.....	63
Tabla 27. Resultados de FRX. Ensayo 1P100°C-3h.....	64
Tabla 28. Resultados de FRX. Ensayo 2P100°C-3h.....	65
Tabla 29. Resultados de FRX. Ensayo 3P100°C-3h.....	66
Tabla 30. Resultados de FRX. Ensayo 1P100°C-6h.....	67
Tabla 31. Resultados de FRX. Ensayo 2P100°C-6h.....	68
Tabla 32. Resultados de FRX. Ensayo 3P100°C-6h.....	69
Tabla 33. Resultados de Pureza de TiO ₂ obtenido. Analizado por FRX.....	70

Tabla 34. Porcentaje de recuperación de TiO ₂	70
Tabla 35. Rendimientos de pesos obtenidos de TiO ₂	71
Tabla 36. Relación entre peso, pureza y porcentaje de recuperación de TiO ₂	72

NOMENCLATURA

TiO₂	Dióxido de titanio
FeO.TiO₂	Ilmenita
Fe₂O₃	Hematita
Fe₃O₄	Magnetita
HCl	Ácido Clorhídrico
H₂SO₄	Ácido sulfúrico
NH₄OH	Hidróxido de amonio
XRF	Fluorescencia de Rayos X
XRD	Difracción de Rayos X
MEB-SEM	Microscopía Electrónica de Barrido por Scanning Electron Microscope
ICP-OES	Plasma de Acoplamiento Inductivo- Espectrofotómetro de Emisión Óptico
P70-3	Código de ensayo. Portete a condiciones 70°C y 3 horas
P70-6	Código de ensayo. Portete a condiciones 70°C y 6 horas
P100-3	Código de ensayo. Portete a condiciones 100°C y 3 horas
P100-6	Código de ensayo. Portete a condiciones 100°C y 6 horas

RESUMEN

El presente trabajo planteó como objetivo la obtención de dióxido de titanio (TiO_2) a partir de ilmenita (FeTiO_3) presente en las arenas ferrotitaníferas de la isla de Portete, Esmeraldas, mediante tratamientos químicos como lixiviación con ácido clorhídrico (HCl) e hidrólisis con Hidróxido de amonio (NH_4OH). Se determinó mediante caracterización mineralógica que las arenas ferrotitaníferas están compuestas por Ilmenita (FeTiO_3), Hematita (Fe_2O_3), Magnetita (Fe_3O_4) y derivados de silicatos. Se trabajó con arenas ferrotitaníferas con un tamaño de partícula de $125\mu\text{m}$ y los contenidos de Ti y Fe son de 20,6% y 77,6 %. Los mejores resultados de lixiviación se obtuvieron con 10gr de arenas ferrotitaníferas a condiciones de 100°C de temperatura y un tiempo óptimo de 6 horas, obteniendo el producto final de TiO_2 el 89,1 % de pureza.

Palabras clave: Arenas ferrotitaníferas, Ilmenita, Lixiviación, Dióxido de titanio.

ABSTRACT

The objective of this work was to obtain titanium dioxide (TiO_2) from ilmenite (FeTiO_3) present in the ferrotitaniferous sands of the island Portete, Esmeraldas, through chemical treatments such as leaching with hydrochloric acid (HCl) and hydrolysis with hydroxide Ammonium (NH_4OH). It was determined by mineralogical characterization that the ferrotitaniferous sands are composed of Ilmenite (FeTiO_3), Hematite (Fe_2O_3), Magnetite (Fe_3O_4) and silicate derivatives. It was worked with ferrotitaniferous sands with a particle size of $125\mu\text{m}$ and the contents of Ti and Fe are of 20,6% and 77,6%. The best leaching results were obtained with 10 grams of ferrotitaniferous sands at conditions of 100°C of temperature and an optimum time of 6 hours, obtaining the final product of TiO_2 89.1% of purity.

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

INTRODUCCIÓN

El Plan Nacional de Desarrollo del Sector Minero se articula al Plan Nacional para el Buen Vivir (2013-2017). El plan del estado, está enfocado en industrializar la actividad minera como eje de transformación de la matriz productiva, en el marco de la gestión sostenible, eficiente, socialmente justa y amigable con el ambiente (Ministerio de Minería del Ecuador, 2016, p. 4,6,8).

El creciente interés en el desarrollo de nuevos materiales ha impulsado también la búsqueda de materias primas minerales que, a través de su explotación y su procesamiento brinden elementos o compuesto básicos necesarios para la fabricación de esos materiales. A medida que se han ido encontrando estos depósitos, se ha visto la necesidad también de desarrollar nuevas técnicas de procesamiento que hagan accesibles los valiosos elementos presentes en estos recursos minerales (D. N. Gutierrez, 2004).

Un ejemplo de estos yacimientos minerales son las denominadas “arenas negras o ferrotitaníferas”, mezclas minerales que se presentan en zonas costeras y en las áreas aledañas a cauces naturales. Este tipo de arenas presentan a menudo, importantes contenidos de minerales pesados como magnetita, ilmenita, circón, monacita y elementos de tierras raras, como el Neodimio (D. N. Gutierrez, 2004, p. 18).

La ilmenita es un mineral de gran importancia económica en diversos países, se presenta en forma de roca o en depósitos de playas y dunas.(Burastero, 2013) La ilmenita es una de las principales fuentes para obtener dióxido de titanio (TiO_2), el cual es usado ampliamente como pigmento blanco, en pinturas, cosméticos, recubrimientos, plásticos, gomas, fibras, revestimientos en varillas de soldaduras, para obtener papel de alta blancura, como antiséptico y además, constituye la materia prima para recuperar titanio metálico (Trujillo, 2015, p. 25).

El dióxido de titanio (TiO_2), es un compuesto de gran interés tecnológico. El (TiO_2), presenta cuatro fases cristalinas: rutilo (estructura tetragonal), anatasa (estructura octaédrica), brookita (estructura ortorrómbica) y una de alta presión del tipo $\alpha-PbO_2$. Entre los principales yacimiento a nivel mundial cabe destacar los existentes en los Alpes, en el valle de Binn (Suiza) y en el Rauris (Australia) (Rosales Garcia, 2010).

El dióxido de titanio es de excepcional importancia como pigmento blanco, debido a sus propiedades de dispersión (que son superiores a las de todos los demás pigmentos blancos), su estabilidad química y la falta de toxicidad. El dióxido de titanio es el pigmento más

importante en términos de cantidad y valor, con cerca de $4,2 \times 10^6$ toneladas producidas en 2003 (Gracia Tolosama, 2016, p. 17).

En el año 2005, la producción total de ilmenita fue de 4.800.000 toneladas métricas y los mayores productores fueron Australia, África del Sur y Canadá, Australia es el mayor productor mundial de concentrado de minerales de titanio, aportando un 24% de la producción mundial de ilmenita y 45% de la producción de rutilo (Valderrama C, 2008, p. 2).

Debido a la gran estabilidad química de la ilmenita, la extracción del TiO_2 requiere procesos complicados cuya investigación en el Ecuador ha sido aún escasa. Se puede obtener TiO_2 por vía hidrometalurgia, mediante lixiviación con ácido sulfúrico (H_2SO_4) o con ácido clorhídrico (HCl). El 50 % del TiO_2 de la producción mundial y el 90 % de la producción de China se obtienen 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 de la lixiviación con HCl está incrementando (Trujillo, 2015).

El Dióxido de titanio (TiO_2) que el Ecuador consume es importado, según las estadísticas del Banco Central del Ecuador, muestran que en el año 2014 el Ecuador importó 625,10 toneladas de Dióxido de titanio (TiO_2), con un costo total de 1 790 450,00 USD. Esto demuestra el gran interés en éste producto y hace imprescindible recuperar dióxido de titanio (TiO_2) de las fuentes naturales (arenas ferrotitaníferas), que existen en Ecuador, que es justamente el objetivo de este estudio (Banco Central del Ecuador, 2014).

Debido a esto la importancia de realizar investigaciones acerca del dióxido de titanio que como se tiene conocimiento está presente en los residuos (arenas ferrotitaníferas), que se generan en la extracción y explotación de oro en aluviales, los cuales son desechados sin darles ningún valor ni uso.

Es por eso que el Departamento de Geología y Minas e Ingeniería Civil, de la Universidad Técnica Particular de Loja, plantea la "Obtención de dióxido de titanio (TiO_2), a partir de Ilmenita ($FeTiO_3$), presente en las arenas ferrotitaníferas de la Isla de Portete, Esmeraldas", mediante tratamientos químicos de lixiviación e hidrólisis.

OBJETIVOS

PROPÓSITO GENERAL DEL PROYECTO

“Obtener dióxido de titanio (TiO_2), a partir de arenas ferrotitaníferas de la Isla Portete, Esmeraldas.”

OBJETIVOS ESPECÍFICOS DEL PROYECTO

- Identificar el material ferrotitanífero mediante la técnica de Fluorescencia de Rayos X (XRF) y detectar la presencia de Ilmenita (FeTiO_3), mediante técnica de Difracción de rayos X (XRD).
- Obtener dióxido de titanio (TiO_2), mediante digestión química, a partir de Ilmenita (FeTiO_3), presentes en arenas ferrotitaníferas.
- Verificar el dióxido de titanio (TiO_2), obtenido mediante Fluorescencia de Rayos X (XRF) y Difracción de Rayos X (XRD).

CAPÍTULO 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, 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) (Trujillo, 2015, p. 23).

Desde aproximadamente más de 50 años se inició la recuperación de los minerales de titanio a partir de las arenas negras ubicadas en las playas y terrazas marinas, así como en las arenas y gravas de los ríos (Chuquirima & Cortez, 2014, p. 4).

1.1.1 Minerales que constituyen las arenas ferrotitaníferas.

Las arenas ferrotitaníferas están constituidas principalmente por ilmenita, hematita, magnetita, rutilo, zircón, monacita, pseudorutilo y distintas variedades de silicatos. Estas arenas ferrotitaníferas se caracterizan por su alta densidad y elevada dureza debido a que contienen algunos minerales pesados (Trujillo, 2015, p. 24).

1.1.1.1 Ilmenita ($FeO.TiO_2$).

La ilmenita, es un óxido de hierro cuya composición respecto a la fórmula estequiometría ($FeO.TiO_2$) es 36,8% Fe, 31,6% Ti y 31,6%O. Se encuentra como mineral accesorio (pequeñas proporciones) en algunas rocas ígneas tales como gabro, diorita y anortosita. También se presenta en venas y pegmatitas. La mayor parte de la ilmenita comercialmente producida es extraída de arenas que se han formado por la erosión de yacimientos del mineral. La arena es recobrada dragando y procesando depósitos aluviales (Carvajal & Estévez, 2008).

Tabla 1. Características principales de la Ilmenita

Categoría	Minerales óxidos
Clase	4.CB.05 (Strunz)
Fórmula química	$Fe_2+Ti_4+O_3$
Propiedades físicas	
Color	Negro
Raya	Negra rojiza
Lustre	Metálico a submetálico
Transparencia	Opaco
Sistema cristalino	Hexagonal
Dureza	5,5 - 6 (Mohs)
Densidad	4,7 g/cm ³
Solubilidad	en ácido sulfúrico HSO ₄
Magnetismo	a veces magnético

Fuente: (Asturnatura, 2014)

1.1.1.2 Hematita Fe_2O_3 .

La hematites, también llamada hematita y oligisto, es un óxido de hierro que cristaliza en el sistema trigonal, y que puede encontrarse en diferentes formas, desde cristales con intenso brillo metálico a botroidal o a formas terrosas. Su composición química es 30,06% de O, y 69,94% de Fe. Es uno de los principales minerales de hierro y se emplea para la extracción de este metal. Su raya es roja intensa y los cristales, cuando son diminutos y delgados y dejan pasar luz, muestran un vivo color rojo sangre. Triturada es el “ocre rojo” ya usado en el paleolítico (Asturnatura, 2014).

Tabla 2 Características principales de la Hematita

Fórmula:	Fe_2O_3
Cristalografía:	Trigonal
Lustre:	Metálico
Color:	Negro o gris acero
Dureza:	5,5-5,6
Rareza:	Común
Propiedades físicas	
Transparencia:	Opaco
Raya:	Pardo rojiza
Tenacidad:	Frágil, elástico
Densidad:	5,2-5,3 g/cm ³
Propiedades químicas	
Fusibilidad:	7
Mineral tipo:	Cuarzo
Punto de fusión:	1710°C
Disolvente en:	HCl concentrado

Fuente:(UNED, 2015)

1.1.1.3 Magnetita (Fe_3O_4).

La magnetita es uno de los minerales de hierro, el cual se encuentra formado por óxido ferroso-diférrico. Contiene el 31.03% de FeO y el 68.97% Fe_2O_3 . Existen sustituciones de Fe por magnesio y manganeso. El vanadio también puede reemplazar al hierro dando lugar a la Coulsonita. La magnetita pulverizada es soluble en clorhídrico concentrado. Este mineral posee un magnetismo alto que da nombre al fenómeno ferromagnetismo. El fenómeno ferromagnetismo es un acontecimiento físico que produce el ordenamiento magnético. Por esta razón la magnetita se clasifica como un imán sumamente poderoso (Asturnatura, 2014).

La magnetita se puede encontrar en masa granulada, en grano suelo o en arena de color oscuro. En ciertas ocasiones se presenta en forma de cristales octaédricos.

Tabla 3. Características principales de la Magnetita

Categoría	Minerales óxidos
Clase	4.BB.05 (Strunz)
Fórmula química	$Fe^{2+}(Fe^{3+})_2O_4$
Propiedades físicas	
Color	Negro
Raya	Negra
Lustre	Metálico
Transparencia	Brillante
Sistema cristalino	Isométrico
Exfoliación	Imperfecta
Fractura	Concoidea a irregular
Dureza	5,5-6,5
Tenacidad	Quebradiza
Densidad	5,2 (Densidad relativa)

Fuente:(UNED, 2015)

1.2 Dióxido de titanio (TiO_2)

El dióxido de titanio de fórmula TiO_2 , es un sólido inorgánico, químicamente estable, inerte, además es insoluble en agua y otros solventes. Se encuentra comúnmente en un mineral conocido como ilmenita. Siendo el titanio el metal del que proviene, uno de los diez metales más comunes de la corteza terrestre (Murillo, 2015, p. 34).

Tabla 4. Propiedades Físicas del TiO₂

PROPIEDAD	VALOR
Peso molecular (g/mol)	79,9
Densidad (g/cm ³)	4,26
Punto de fusión (°C)	1640
Punto de ebullición (°C)	<3000

Fuente: (Murillo, 2015)

Se encuentra en la naturaleza en varias formas rutilo (estructura tetragonal), anatasa (estructura octaédrica) y brookita (estructura ortorrómbica), como se muestra en la Figura 1. El dióxido de titanio rutilo y anatasa se producen industrialmente en grandes cantidades y son utilizados como pigmento, catalizadores y en la elaboración de materiales cerámicos (Rosales Garcia, 2010).

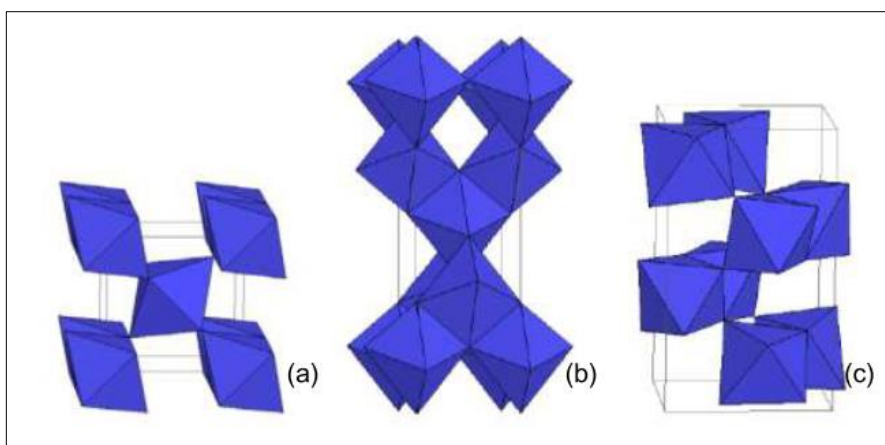


Figura 1. Estructura cristalina de rutilo (a), anatasa (b) y brookita (c).
Fuente: (Rosales Garcia, 2010)

1.2.1 Rutilo.

El rutilo es un dióxido de titanio cuya composición es 60 % Ti y 40% O. Viene asociado con impurezas de Fe²⁺, Fe³⁺, niobio (Nb) y tantalio (Ta). Presenta una cristalografía tetragonal con cristales prismáticos. (Trujillo, 2015) El rutilo es la forma de cristalización más estable termodinámicamente, y en consecuencia su forma más común (Murillo, 2015).

Tabla 5. Características principales del Rutilo

Propiedades físicas	
Color	Azulado, violeta, rojo sangre, rojo pardo, amarillo parduzco
Raya	Negro grisáceo, pardo claro, amarillo claro
Lustre	Diamantino
Transparencia	Transparente a translúcido
Sistema cristalino	Tetragonal
Hábito cristalino	Cristales >3 mm, prismas cortos, acicular, capilar, granular, estriado, masivo, maclas
Macla	Sí
Fractura	Concoidea a desigual
Dureza	6-6,5
Densidad	4,25 g/cm ³
Punto de fusión	2378,2 K

Fuente: (Asturnatura, 2014)

El rutilo presenta gran resistencia al ataque químico. Sólo lo atacan el ácido fluorhídrico (HF) y el ácido sulfúrico concentrado caliente. Es poco atacado en agua regia. Por esta razón se utiliza para producir pigmentos de recubrimientos de automotores y de alimentos. Se disuelve en hidróxidos de metales alcalinos produciendo titanitos insolubles (Burastero, 2013).

Posee dos polimorfos, la tetragonal anatasa y la brookita ortorrómbica, siendo el rutilo la forma más común presente en la naturaleza. El rutilo natural se emplea como revestimiento de varillas de soldadura y para dar color blanco a la porcelana. Con un tratamiento térmico adecuado se obtiene un rutilo que presenta gran transparencia y alta blancura (Trujillo, 2015; Valderrama C, 2008, p. 7).

1.2.2 Anatasa.

La anatasa también conocida como octaédrica, es una de las cinco formas minerales del óxido de titanio. Anatasa procede del griego “anatisis”, extensión, en alusión a la longitud de las caras piramidales del cristal, más largas que las de los otros minerales tetragonales. Existen importantes diferencias físicas entre ambas especies: la anatasa no es dura y es menos densa que el rutilo, y su brillo es más adamantino.

La anatasa es un mineral secundario, proveniente de otros minerales portadores de titanio. La anatasa es muy importante en fotocátalisis y para celdas solares Graetzel fotovoltaicas. El yacimiento más importante se halla en Minas Gerais, Brasil (Bolufer, 2014, p. 1; López-Larramona, Lucendo, & González-Delgado, 2013; Rosales Garcia, 2010, p. 32).

La anatasa puede tener colores muy variados, que van desde el marrón amarillento hasta el añil y negro. Como principales impurezas puede contener hierro, estaño, vanadio y niobio. Es insoluble en ácidos, por lo que se puede limpiar con ácidos diluidos. Cuando se calienta por encima de 915 °C se transforma en rutilo, la otra forma mineral del TiO₂, lo que conlleva a un aumento de su densidad hasta, 4,1 g/cm³ (Medina, García, Frausto, & Calixto, 2005; Rosales García, 2010, p. 32).

Tabla 6. Características de Anatasa

PROPIEDAD	VALOR
Fórmula:	TiO ₂
Cristalografía:	Tetragonal
Lustre:	Adamantino
Color:	Marrón, negro, verdoso, lila, gris
Dureza:	5,5-6
Rareza:	Extendido
Propiedades físicas	
Transparencia:	Transparente, Opaco
Raya:	Blanca, amarilla pálida
Tenacidad:	Frágil
Densidad:	3,8-3,9 g/cm ³ (medida)/ 3,88 g/cm ³ calculada)
Propiedades químicas	
Fusibilidad:	7
Punto de fusión:	1710°C
Reacción con ácidos	Insoluble en ácidos

Fuente: (González, 2004-2016)

1.2.3 Brookita.

La composición química de la brookita es exactamente la misma que la del rutilo y la de la anatasa. Sin embargo, las diferentes condiciones de cristalización de cada uno de estos tres minerales les propician de la aparición de distintos tipos de cristales.

En el caso de la brookita el factor fundamental de diferenciación es la temperatura a la que cristaliza: si se calienta un cristal de brookita hasta temperaturas cercanas a los 750 ° C, ésta se transforma directamente en rutilo (Rosales García, 2010).

Tabla 7. Características de la Brookita

Categoría		minerales óxidos
Clase		4.dd.10 (strunz)
Fórmula química		TiO ₂
Propiedades físicas		
Color		Pardo, pardo oscuro, pardo rojizo oscuro, pardo claro, naranja
Raya		Blanca, gris o amarillenta
Lustre		adamantino
Transparencia		Opaca a transparente
Sistema cristalino		ortorrómbico
Exfoliación		Débil
Fractura		Subconcoidea
Dureza		5,5-6
Densidad		4,12 g/cm ³

Fuente:(UNED, 2015)

1.3 Antecedentes

1.3.1 Yacimientos de materia prima a nivel mundial.

Las materias primas para la producción de TiO₂ son ilmenita, rutilo, rutilo sintético, leucóxeno y anatasa natural. La ilmenita se encuentra en depósitos naturales primarios en Noruega, Rusia, Finlandia, Canadá y EE.UU. También se encuentran arenas de fácil procesamiento en Sudáfrica, Australia, India, Brasil, Malasia y Egipto dando una producción anual de 4 millones de toneladas.

El rutilo se extrae de arenas de río, el principal productor es Australia, le siguen Canadá y China. En Brasil se encontraron los depósitos más ricos del mundo de anatasa natural, con un contenido de TiO₂ de un 30 a un 40% (Rosales Garcia, 2010, p. 14).

1.3.2 Producción de dióxido de titanio a nivel mundial.

Las principales plantas europeas de producción de titanio se sitúan por toda Europa, siendo la mayoría construidas entre 1948 y 1980, aunque todas han pasado por grandes reformas y mejoras durante los últimos 20 años.

Las ventas mundiales del pigmento de dióxido de titanio alcanzaron 1 millón de toneladas en 1963, creciendo hasta casi 4 millones en los 90. El crecimiento de esta industria en Asia crece significativamente más rápido que el crecimiento medio mundial, alcanzando el 20% del mercado (América 38%, Europa 30%). La producción mundial se divide en aproximadamente

un 45% por el método del azufre y un 55% por el de cloro, con tendencia a aumentar este último y a ampliar las plantas existentes en lugar de instalar plantas nuevas. (Hernández, 2012, p. 3)

1.3.3 Aplicaciones del TiO₂.

El dióxido de titanio normalmente en su fase anatasa y rutilo es un semiconductor con una variedad de aplicaciones tecnológicas, se utiliza en reacciones fotocatalítica y electroquímicas y usado en la purificación de agua (Pacheco, Rico, Díaz, & Espitia, 2013).

La mayoría de partículas semiconductoras empleadas en el área de catálisis, corresponden a óxidos metálicos, tales como TiO₂, ZnO, WO₃, CdO, entre otros. De estos el dióxido de titanio es uno de los óxidos binarios más importantes por su aplicación en diversas reacciones electro y fotocatalítica. Sin embargo estas propiedades están fuertemente correlacionadas con su estructura y microestructura por lo que es claro que diferentes métodos de síntesis producen variaciones en sus propiedades físicas y químicas (González, 2009, p. 15)

1.3.4 Investigaciones previas.

Chuquirima y Cortez (2014) recuperaron hierro metálico de las arenas ferrotitaníferas de la Playa del Suspiro, en la zona de Mompiche, Esmeraldas, por reducción directa en horno de cubilote, alcanzando solamente una recuperación del 15 % de hierro metálico.

Otros autores han realizado investigación en la producción de Dióxido de titanio a partir de ilmenita presente en arenas ferrotitaníferas. Por su parte (Hernandez, Hurtado, Peñaloza, & Romero, 1993) afirma en su estudio experimental la producción de dióxido de titanio a partir de ilmenita por la vía ácido clorhídrico reportando resultados del 96.88% de pureza de TiO₂.

D Trujillo, desarrollo un proceso para recuperar dióxido de titanio a partir de ilmenita. El contenido mineralógico presentó 56 % de ilmenita, 12 % de magnetita, 25 % de hematita y 7 % de cummingtonita. El evaluó el tiempo óptimo para la lixiviación con ácido clorhídrico, el mismo fue de 4 h, dando como producto TiO₂ del 90 % de pureza con una recuperación del 43 %.

1.4 Métodos

1.4.1 Caracterización de Ilmenita.

El primer paso en el tratamiento de minerales de titanio es la concentración, precedido por trituración y pulverización si es necesario. Cuando se usan arenas de playa, los pasos de la preparación se simplifican enormemente.

Existen varios métodos para el tratamiento de los concentrados, dependiendo de si la finalidad es la producción de óxido de titanio puro para pigmentos o la producción de titanio metálico. En ciertos procesos para producción de metal, un óxido puro es obtenido antes de la reducción (D. N. Gutierrez, 2004, p. 9).

1.4.1.1 Concentración de arenas ferrotitaníferas.

Varios métodos y combinaciones de métodos son usados para la concentración de mineral de titanio. La concentración magnética es comúnmente utilizada para remover la magnetita, y los métodos gravimétricos son usados para la separación de los minerales de titanio de la sílice y los silicatos. En algunos casos, la magnetita y la ilmenita están asociadas tan estrechamente que se necesita una pulverización muy fina para separarlos. En tales casos, la separación por métodos magnéticos o gravimétricos es difícil y es utilizada una flotación con mucho éxito. La concentración electrostática también es utilizada en algunos casos (Cortéz & Guillén, 2010).

Cuando la ilmenita está asociada con la magnetita, la concentración tiene dos objetivos: uno es la producción de un concentrado de ilmenita de alta calidad y el otro es producir una magnetita lo suficientemente baja en titanio para ser vendida como un mineral de hierro.

En el procesamiento de estas arenas con minerales pesados se utilizan los separadores de espiral. Este equipo separador usa las diferencias en densidad del material sumergido en un medio líquido, generalmente agua, para concentrar los minerales pesados por gravedad. Características tales como baja eficiencia unitaria y baja capacidad han dejado a este tipo de separación en húmedo en el pasado, a menos que las operaciones se realicen en bancos de espirales conectados en serie (D. N. Gutierrez, 2004, p. 9).

La ilmenita es un óxido complejo; los óxidos complejos (Tabla 8), son aquellos que están conformados por dos o más óxidos metálicos formando un compuesto diferente.

Tabla 8. Óxidos Minerales más complejos.

ESPECIE MINERAL	COMPOSICIÓN	COMBINACIÓN DE ÓXIDOS SIMPLES
CROMITA	FeCr_2O_4	$\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$
ILMENITA	$(\text{Fe,Ti})\text{O}_3$	$\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$
COLUMBITA	$(\text{Fe,Mn})\text{Nb}_2\text{O}_6$	$(\text{Fe,Mn})\text{O} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$
TANTALITA	$(\text{Fe,Mg,Mn})\text{Ta}_2\text{O}_6$	$(\text{Fe,Mn})\text{O} \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$
PIROCLORO	$(\text{Na, Ca})_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH, F})$	$(\text{Fe,Mn})\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{O}_5 \cdot \text{NaF}$
SCHEELITA	CaWO_4	$\text{CaO} \cdot (\text{Mo,W})\text{O}_3$
WOLFRAMITA	$(\text{Fe,Mn})\text{WO}_4$	$(\text{Fe,Mn})\text{O} \cdot \text{WO}_3$

Fuente: (D. N. Gutierrez, 2004, p. 10)

1.4.2 Extracción del Dióxido de Titanio a partir de Ilmenita.

La ilmenita es la mayor fuente de titanio y es empleada principalmente en la producción de dióxido de titanio, el cual puede extraerse de la ilmenita mediante dos procesos: (Carvajal & Estévez, 2008, p. 23)

- a) Proceso cloruro-ilmenita
- b) Proceso sulfato, usando H_2SO_4

El proceso sulfato, es utilizado actualmente solo en 2 plantas en Estados Unidos, en este proceso se involucra la digestión del mineral de ilmenita o escoria rica en TiO_2 con ácido sulfúrico para producir una torta, la cual es purificada y calcinada para producir pigmentos de TiO_2 . El proceso del sulfato genera desechos de ácido sulfúrico de casi 2 veces el peso del producto, por lo cual es necesario un tratamiento para neutralizarlos antes de eliminar los desechos (Trujillo, 2015, p. 53).

El proceso más comúnmente usado es el proceso cloruro, donde el rutilo, rutilo sintético o ilmenita de alta pureza es tratado con cloro para formar tetracloruro de titanio, el cual es purificado y oxidado para formar pigmentos de TiO_2 . El tetracloruro de titanio es producido por 9 plantas en Estados Unidos para convertirlo en pigmentos de dióxido de titanio. De esas 9 plantas, seis utilizan el proceso de cloruro tradicional (Burastero, 2013, p. 9).

Actualmente un proceso denominado ilmenita-cloruro, patentado por la empresa "Du Pont" de Estados Unidos, se utiliza en las otras 3 plantas. En este proceso el mineral de ilmenita es directamente usado para producir un tetracloruro de titanio de alta pureza. Esta empresa describe el proceso como una operación simultanea de procesamiento/beneficio. Dado que la

ilmenita contiene cantidades significativas de hierro, este debe ser removido antes del tratamiento con cloro, durante el cual la estructura física del mineral es destruida por el ataque químico (Fitzgerald, 2012, p. 2).

1.4.2.1 **Proceso cloruro-ilmenita.**

En el proceso del cloruro se utiliza el mineral ilmenita previamente caracterizado y se lleva a cabo una lixiviación térmica con ácido clorhídrico durante un determinado tiempo. El licor resultante se filtra y posteriormente se somete a una hidrólisis térmica, con el fin de que el dióxido de titanio contenido en el licor ácido precipite y finalmente se realiza otra filtración. El producto final es obtenido por una calcinación a temperaturas elevadas (Hernandez et al., 1993, pp. 3–5).

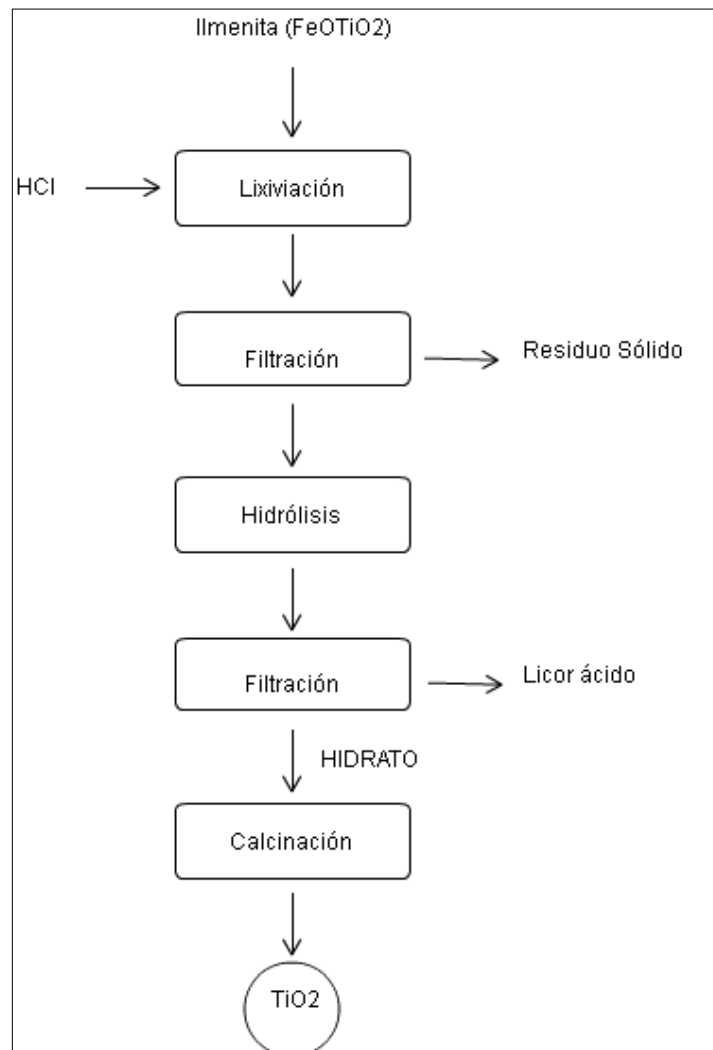
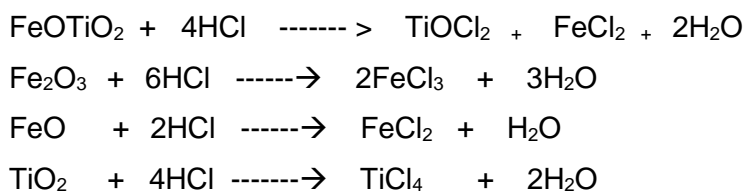


Figura 2.Diagrama del proceso del cloruro para la obtención de TiO₂.
Fuente:(Hernandez et al., 1993, p. 3)

El mecanismo de lixiviación de un concentrado de ilmenita con HCl, se muestra en las siguientes ecuaciones (Trujillo, 2015, p. 54).

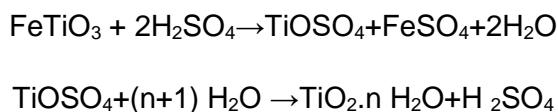


1.4.2.2 Proceso sulfato.

El proceso del sulfato es uno de los más antiguos empleados para la producción de pigmento de TiO₂, sin embargo, debido a la gran cantidad de desechos ácidos y residuos sólidos que este proceso genera y el costo que implica la regeneración del H₂SO₄, el proceso del cloruro está ganando terreno sobre el proceso del sulfato (Hernandez et al., 1993, p. 1).

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 un horno 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, p. 56).

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



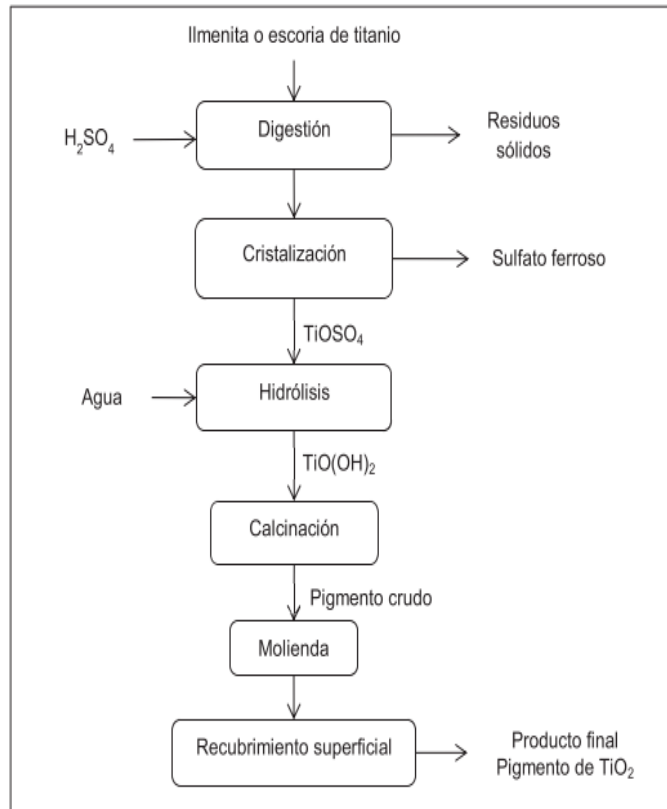


Figura 3.Diagrama del proceso del sulfato para la obtención de TiO₂
Fuente: (Trujillo, 2015)

1.5 Técnica de caracterización del dióxido de titanio

1.5.1 Fluorescencia de Rayos X.

La técnica de Fluorescencia de Rayos X se basa en el estudio de las emisiones de fluorescencia generadas después de la excitación de una muestra mediante una fuente de rayos X. La radiación incide sobre la muestra excitando los átomos presentes en la misma, que emiten a su vez radiación característica denominada fluorescencia de rayos X. Esta radiación, convenientemente colimada, incide sobre un cristal analizador (con espaciado interatómico d) que la difracta en un ángulo (θ) dependiente de su longitud de onda (λ) por la ley de Bragg ($\text{sen } \theta = n\lambda/2d$). Un detector que puede moverse sobre un determinado rango de dicho ángulo mide el valor de la intensidad de radiación en un ángulo determinado y por tanto para una longitud de onda específica, que es función lineal de la concentración del elemento en la muestra que produce tal radiación de fluorescencia (Martínez B., Barón González, & Gil Novoa, 2006, p. 3).

1.5.2 Difracción de rayos X

El análisis de difracción de rayos X (DRX) es útil para caracterizar la estructura cristalina, es decir, la disposición y el espaciamiento de los átomos.

En un análisis de DRX de un material, los rayos X inciden sobre la muestra y se difractan en una variedad de ángulos. Estos rayos X difractados se recogen y forman picos conocidos como picos de Bragg. El patrón de intensidad en función del ángulo de difracción permite identificar la ubicación y organización de los átomos de un material cristalino, es decir, su estructura cristalina. El nivel de detalle accesible, sin embargo, depende de las características específicas de las películas que se investigan, como el grosor y la extensión de la textura (Murillo, 2015, p. 53).

1.5.3 Plasma de Acoplamiento Inductivo- Espectrofotómetro de Emisión Óptico (ICP-OES).

El plasma de acoplamiento inductivo (ICP) es una fuente de ionización que junto a un espectrofotómetro de emisión óptico (OES) constituye el equipo de ICP-OES.

En esta técnica, la introducción continua de la muestra líquida y un sistema de nebulización forma un aerosol que es transportado por el Argón a la antorcha del plasma, acoplado inductivamente por radio frecuencia. En el plasma, debido las altas temperaturas generadas, los analitos son atomizados e ionizados generándose los espectros de Emisión atómicos de líneas características. Los espectros son dispersados por la red de difracción y el detector sensible a la luz se encarga de medir las intensidades de las líneas. La información es procesada por el sistema informático.

CAPÍTULO II
MATERIALES Y MÉTODOS

En el presente capítulo se muestra los materiales, los equipos empleados y el proceso de obtención de dióxido de titanio (TiO_2), a partir de la ilmenita (FeTiO_3) presente en arenas ferrotitaníferas.

2.1 Materiales

2.1.1 Materia prima.

En el presente estudio, se utilizó como materia prima arenas ferrotitaníferas provenientes de la playa de Portete del cantón Muisne, al sur de la provincia de Esmeraldas en la región costa del Ecuador, cuya ubicación se muestra en la Figura 4.

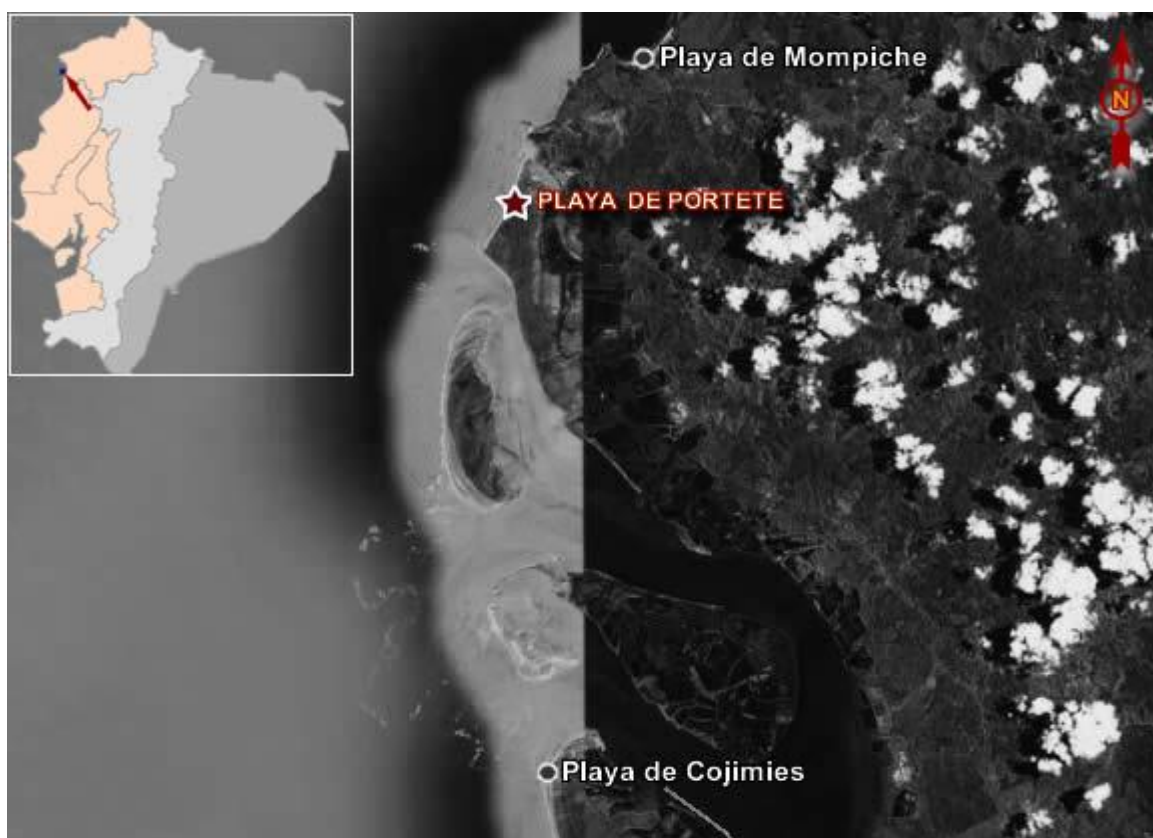


Figura 4. Ubicación de la playa de Portete.
Fuente: Google Maps, (2017).

2.1.2 Reactivos.

Los reactivos que se utilizaron para la obtención de dióxido de titanio fueron los siguientes:
Para la lixiviación se utilizó un disolvente:

- Ácido clorhídrico con una concentración del 32%vv.

Tabla 9. Características del HCl.

Fórmula	HCl
Peso molecular	36.46g/mol
Concentración	32%

Fuente: Flores, A. (2017)

Para la Hidrólisis se utilizó hidróxido de amonio.

- Hidróxido de Amonio

Tabla 10. Características del $NH_4(OH)$

Fórmula	$NH_4(OH)$
Peso molecular	35,04g/mol

Fuente: Flores, A. (2017)

2.2 Métodos

2.2.1 Muestreo.

La muestra que se utilizó pertenece a la playa de Portete, parroquia Bolívar, cantón Muisne en la provincia de Esmeraldas. El muestreo lo realizaron un grupo de investigadores del departamento de Geología y Minas de la Universidad Técnica Particular de Loja con la ayuda del Mgtr. Galo Guamán y el Ing. Henry Ambuludí. Las coordenadas de ubicación del lugar son las siguientes X: 606035 Y: 0053782 Z: 06 m.s.n.m.(DATOS EN UTM WGS84 -17 NORTE).



Figura 5. Muestreo de arenas ferrotitaníferas. Isla de Portete.

Fuente: Flores, A. (2017)

En la Figura 5, se puede observar la zona en donde se tomaron las muestras y se puede apreciar la gran cantidad de arena de grano fino de color negro, que son arenas ferrotitaníferas, las cuales afloran en casi todo la isla con rumbo N20°W.

2.2.2 Preparación y separación Magnética de la muestra.

- Preparación de la muestra.

Se tomó la muestra de arenas ferrotitaníferas, se lavó con agua con la finalidad de eliminar la salinidad de la misma y se dejó secar en una estufa a una temperatura de 105°C por 24 horas para eliminar toda la humedad. Se homogenizó la muestra y el muestreo se lo realizó por cuarteo en el equipo Cuarteador Jones. Ver ANEXO1 (Preparación y Separación magnética de arenas ferrotitaníferas.)



Figura 6. Muestra secada por 24 horas.
Fuente: Flores, A. (2017)

- Separación magnética.

Se trabajó con la fracción retenida en el tamiz #120 (125µm), se tomó la muestra debidamente homogenizada y cuarteada para luego separar magnéticamente mediante un imán de neodimio. Para una adecuada separación magnética no se debe aplicar el imán directamente a la muestra, ya que al ser tan potente las partículas se quedan adheridas a su superficie y luego es difícil que se desprendan, por tal razón se usó una funda plástica como intermediario entre la muestra y el imán. Tras sucesivas separaciones, se logra separar casi por completo el material magnético del resto de la muestra, es decir del material no magnético.



Figura 7. Separación magnética con imán de neodimio.
Fuente: Flores, A. (2017)

2.2.3 Caracterización de las arenas ferrotitaníferas.

La caracterización de las muestras fue química y mineralógica. La caracterización química se realizó por fluorescencia de rayos X (FRX), se utilizó una pistola de Fluorescencia S1 Turbo SD de la casa Bruker. La caracterización mineralógica se realizó por difracción de rayos X (DRX), con el equipo de difracción de Rayos X modelo D8-Advance y se complementó con Microscopía Electrónica de Barrido (MEB-SEM). Ver ANEXO1 (Caracterización de arenas ferrotitaníferas.)

2.2.3.1 Caracterización Química

- **Fluorescencia de rayos X (FRX)**

La caracterización química se realizó por Fluorescencia de rayos X (FRX) en la área de Minería y Metalurgia del Departamento de Geología y Minas de la UTPL, con el equipo S1 Turbo SD de la casa Bruker, Figura 8.

Para realizar la caracterización química, las muestras se prepararon de la siguiente manera:

1. Se trituro la muestra en un mortero de ágata, lo más fino posible.
2. Se colocó una lámina de plástico transparente en una de las bases del portamuestras procurando que ésta quede lo más tensa posible y sin contaminación de otros materiales.
3. Se coloca el portamuestras justo donde sale el haz de rayos X.
4. Se analizó las muestras en el equipo correspondiente con el método Estándar Alloys FP y Mining Light Elements.

El ensayo de XRF se realizó para cuantificar la composición de las muestras magnética como de las no magnéticas, para identificar los compuestos de óxidos de hierro y óxidos de titanio que forman la ilmenita.



Figura 8. Pistola de Fluorescencia de Rayos X, (FRX).Equipo de la UTPL.
Fuente: Flores, A. (2017)

2.2.3.2 Caracterización mineralógica.

- **Difracción de rayos X (XRD)**

Para realizar la caracterización mineralógica se utilizó el equipo de difracción de rayos X (XRD), modelo D8-Advance, disponible en el laboratorio de Ingeniería de Procesos de la UTPL.

Para realizar la caracterización en el equipo, las muestras se prepararon de la siguiente manera:

1. Se tritura la muestra en un mortero de ágata, lo más fino posible.
2. Se coloca la muestra en el portamuestras.
3. Se analizó la muestra en el equipo correspondiente.

- **Microscopía Electrónica de Barrido (MEB-SEM)**

Se complementó la caracterización mineralógica con Microscopía Electrónica de Barrido por Scanning Electron Microscope (MEB-SEM). Este análisis se realizó en el departamento de Geología y Minas en la Universidad Nacional del Chimborazo (UNACH).

2.2.4 Proceso Cloruro para obtener Dióxido de Titanio (TiO₂).

Una vez caracterizadas las arenas ferrotitaníferas, comienza el proceso para obtener el dióxido de titanio (TiO₂). La síntesis de las arenas ferrotitaníferas se llevó a cabo mediante la

extracción de Fe y Ti haciendo algunas variaciones al proceso cloruro en el cual intervienen dos etapas que se explica en el diagrama de proceso que se encuentra en la Figura 9.

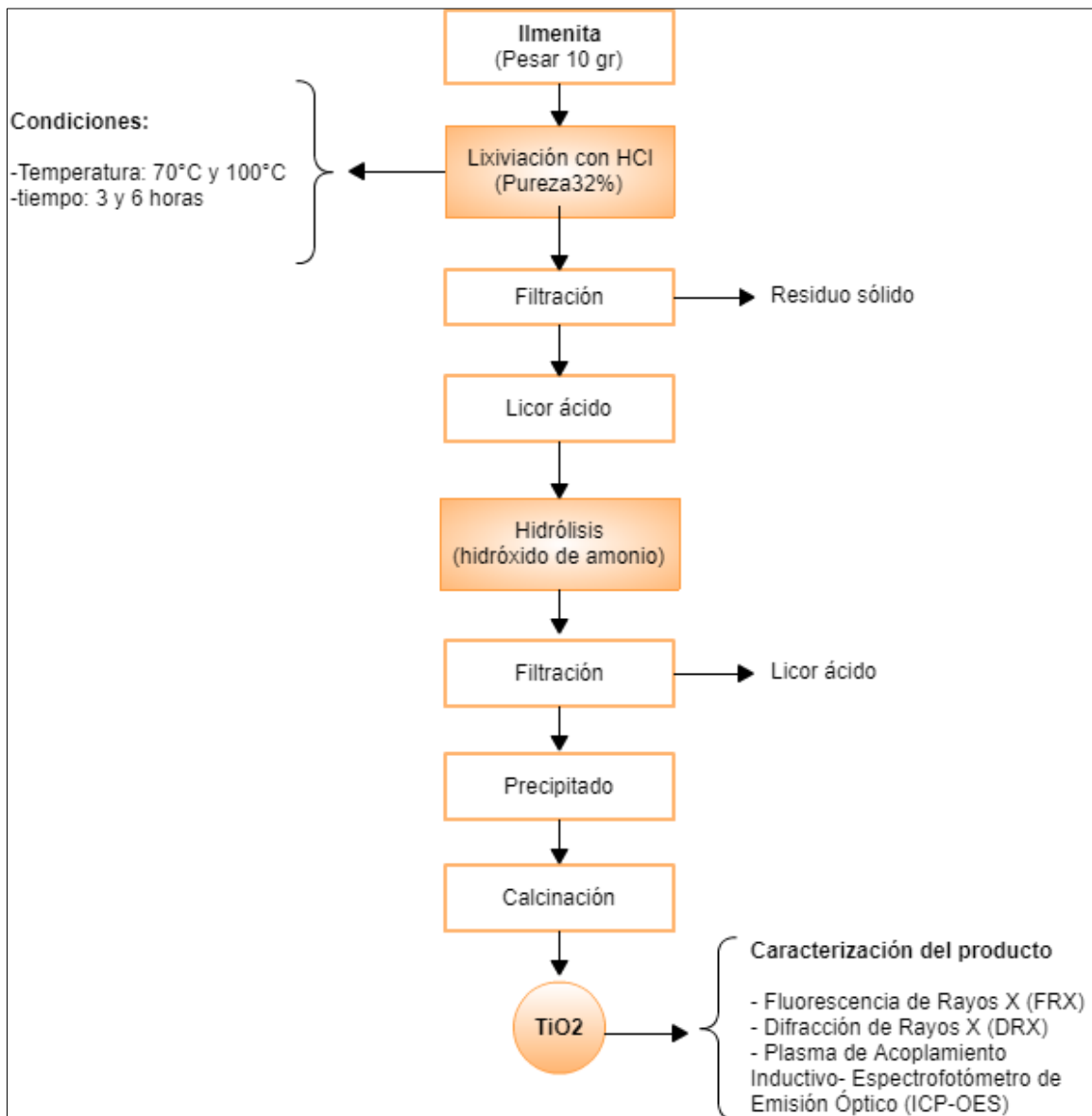


Figura 9. Proceso del método de Ácido clorhídrico para obtener dióxido de titanio.
Fuente: Flores, A. (2017).

2.2.4.1 Lixiviación con HCl.

Una vez caracterizadas las arenas ferrotitaníferas, comienza el proceso para obtener el dióxido de titanio (TiO_2). Los ensayos de lixiviación se realizaron en una plancha de calentamiento dentro de una campana de extracción de gases, se controló el tiempo de lixiviación y con un termómetro de mercurio se controló la temperatura.

El procedimiento es el siguiente:

- Se colocó 10gr de muestra en un vaso de precipitación de 100 ml y se agregó 65 ml de ácido clorhídrico según el balance estequiométrico que se encuentra en el ANEXO 2 (Estequiometria de la reacción en el proceso de lixiviación.)
- La lixiviación se mantuvo en agitación constante a las siguientes condiciones (se realizó dos repeticiones con cada condición). Ver condiciones en la Tabla 11.

Tabla 11. Condiciones de lixiviación con HCl

<i>Temperatura °C</i>	<i>Tiempo (h)</i>	<i>Código de ensayo</i>
70	3	P70-3
70	6	P70-6
100	3	P100-3
100	6	P100-6

Fuente: Flores, A. (2017)

- Luego mediante un filtro a vacío se filtró la disolución para separar los sólidos que no fueron atacados por el HCl. Mientras se está filtrando se debe añadir agua para lavar la disolución del ácido.
- Finalmente el sólido filtrado se lleva a calcinación para eliminar la humedad y al licor resultante se le hizo hidrólisis con hidróxido de amonio.

2.2.4.2 Hidrólisis con hidróxido de amonio.

Una vez realizada la filtración se debe añadir una base en este caso hidróxido de amonio (NH₄OH) al licor resultante para aumentar el pH de la disolución y precipitar primero el Ti₄₊ en forma de Ti(OH)₄ y más tarde el Fe₃₊ en forma de Fe(OH)₃ que se aprecia cuando aparece un color anaranjado en la disolución como se muestra en la Figura 10.

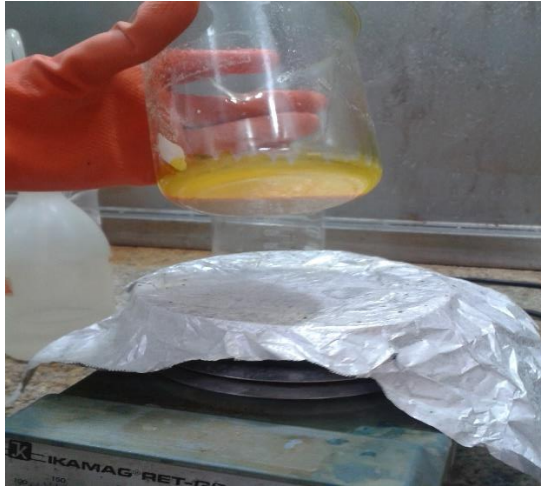


Figura 10. Hidrólisis con hidróxido de amonio.
Precipitado de TiO_2 .
Fuente: Flores, A. (2017)

Luego de que precipitó el titanio se dejó enfriar y se procedió a filtrar ver Figura 11.



Figura 11. Filtración de la hidrólisis.
Fuente: Flores, A. (2017)

Finalmente el precipitado obtenido se lo purifica haciendo una calcinación en una estufa por 24 horas con la finalidad de eliminar la humedad y los residuos que dejó el hidróxido de amonio, ver Figura 12.



Figura 12. Secado del TiO_2 precipitado.
Fuente: Flores, A. (2017)

2.2.5 Evaluación del Proceso de obtención de TiO_2 .

La caracterización del dióxido de titanio recuperado se lo determinó mediante análisis de XRD, XRF e ICP-OES.

El análisis por FRX nos presenta resultados de la composición química de nuestro producto, mientras que el análisis con DRX nos proporcionó resultados cualitativamente de las fases de TiO_2 que se encuentran en el producto obtenido.

El equipo ICP-OES nos proporciona un análisis elemental cuantitativo mediante curva de calibrado en mg/l.



Figura 13. Equipo ICP-OES de la UTPL.
Fuente: Flores, A. (2017)

2.2.6 Diseño experimental.

El tratamiento que se evaluará para cumplir con los objetivos propuestos, será la lixiviación con HCl. Se utilizó un diseño de cribado factorial 2^2 con dos repeticiones, en total 12 ensayos. Se evaluó el tiempo y la temperatura de lixiviación sobre el porcentaje de pureza del dióxido de titanio.

Tabla 12. Condiciones de trabajo para lixiviación.

Variables Independientes	Variables	Valores	
	Tiempo (h)	3 horas	6 horas
Temperatura (°C)	70°C	100°C	
Variables Constantes	Variables	Valores	
	Concentración de HCl	32%	
	Tamaño de partícula	125µm	

Fuente: Flores, A. (2017)

La influencia de los parámetros se evaluó mediante un análisis estadístico ANOVA con un valor significativo menor que 0,05, y un nivel de confianza del 95,0%. El análisis estadístico se realizó con el software estadístico Statgraphics XVII.

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIONES

En este capítulo se presentan los resultados de la evaluación del proceso de obtención de dióxido de titanio a partir de ilmenita presente en áreas ferrotitaníferas de la Playa de Portete en el cantón Muisne, Esmeraldas, Ecuador, y se establecen las mejores condiciones para el adecuado aprovechamiento de las arenas ferrotitaníferas.

3.1 Caracterización de arenas ferrotitaníferas

3.1.1 Caracterización química.

- Fluorescencia de rayos X (XRF)

Para realizar la caracterización química se utilizó la técnica de fluorescencia de rayos X (XRF), con el método Estándar Alloys FP que se presenta en la Tabla 13, este resultado nos muestra que la parte magnética de las arenas ferrotitaníferas tienen un alto contenido de Fe y Ti. Éste análisis también mostró un contenido bajo de algunas impurezas, tales como: Cromo (Cr), Zircon (Zr) y Plata (Ag). La muestra magnética presentó mayor contenido de Ti (20,6%) el cual influye directamente en el porcentaje de Ilmenita.

Tabla 13. Caracterización química por FRX de material magnético

Elemento	%
Ti	20,6
Cr	0,645
Fe	77,6
Zn	0,062
Zr	0,543
Nb	0,019
Pb	0,181
Ag	0,358

Fuente: Flores, A. (2017)

Tabla 14. Caracterización química por XRF del material no magnético.

Elemento	%
Ti	10,8
Fe	63,7
Zn	0,168
Zr	17
Pb	5,06
Ag	3,32

Fuente: Flores, A. (2017)

En cambio el análisis químico en el material no magnético, que se presenta en la Tabla 14, indica que el contenido de Fe y Ti, son bajos comparados al material magnético, lo que nos indica que la mayor cantidad de ilmenita se queda en el material magnético.

Por cuantificación estequiométrica de la muestra magnética analizada, presentado en el ANEXO 2 (Caracterización Química de arenas ferrotitaníferas.), indica que las arenas

ferrotitaníferas contienen alrededor del 25,93% de Ilmenita, sin embargo este material no se puede considerar un concentrado de ilmenita, ya que un concentrado debe presentar más del 75% de ilmenita (Valderrama C, 2008, p. 35).

3.1.2 Caracterización mineralógica.

- **Difracción de rayos X (XRD).**

El análisis mineralógico se lo realizó por la técnica de difracción de rayos X (DRX), presentado en la Figura 14, en el podemos observar que las arenas ferrotitaníferas de la isla de Portete están compuestas cualitativamente por: Cuarzo, Ilmenita, Calcita, Albita, Hematita y Magnetita.

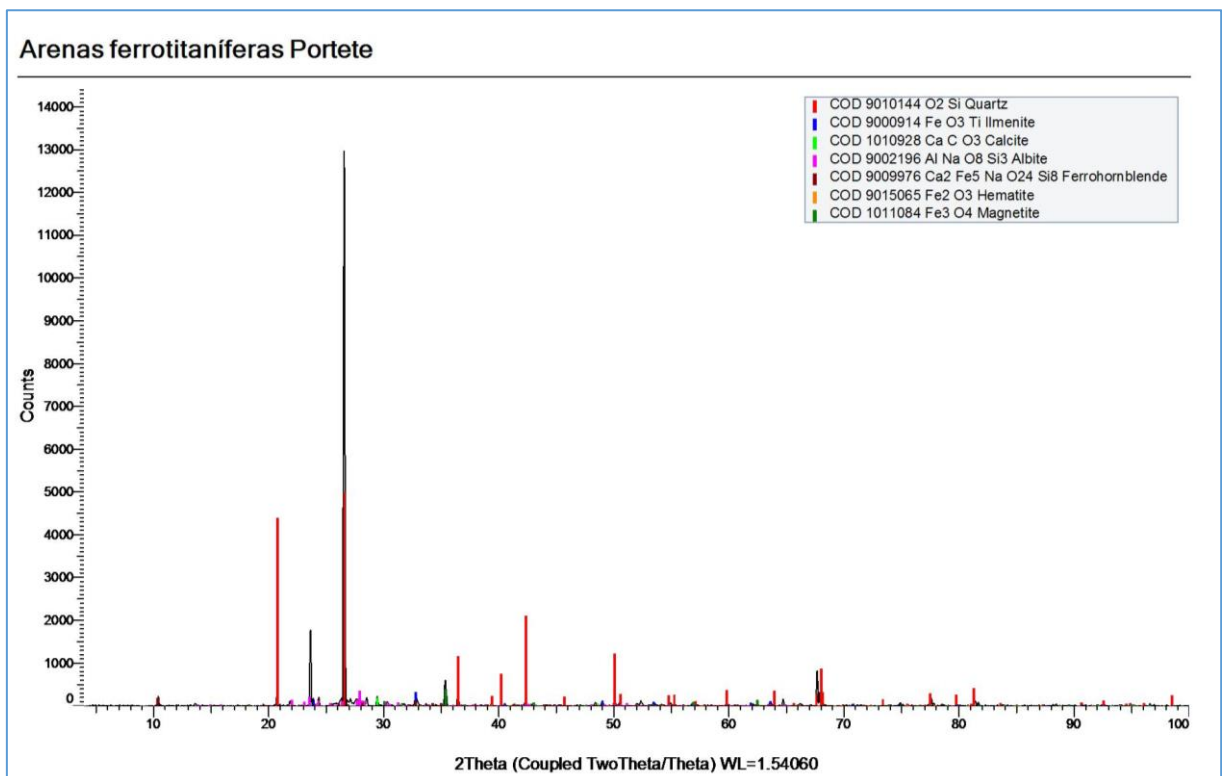


Figura 14. Caracterización mineralógica por DRX del material magnético.

Fuente: Flores, A. (2017)

- **Microscopía Electrónica de Barrido (MEB-SEM)**

Para confirmar los resultados de FRX y DRX, se tomó una muestra homogénea de arenas ferrotitaníferas y se analizó por (MEB-EDX), cuya imagen se muestra en la Figura 15.

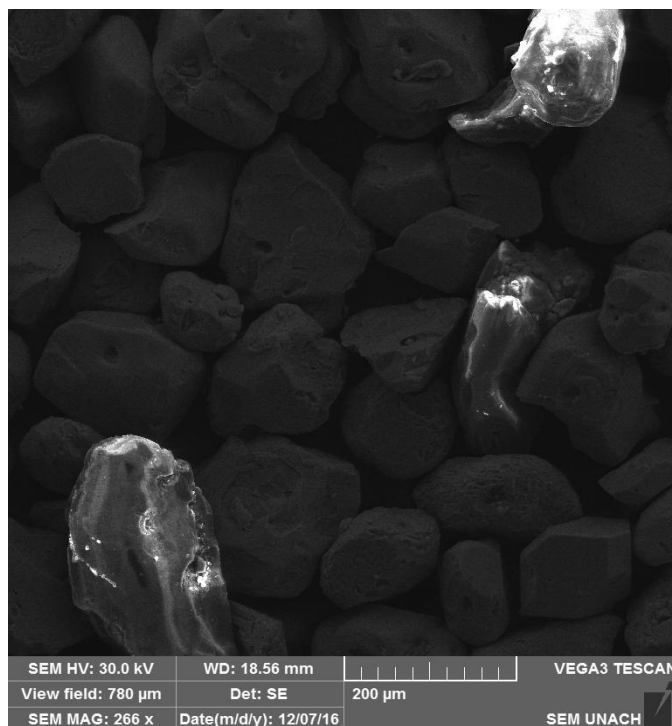


Figura 15. Visualización de partículas de ilmenita por MEB-SEM.
Fuente: Flores, A. (2017)

A partir de las observaciones en el estereoscopio, las partículas seleccionadas de la muestra presenta características propias de la ilmenita, ya que según la estequiometría de la misma de acuerdo a los resultados obtenidos nos demuestra que estas arenas contienen 31,64% de Ilmenita ver ANEXO 2 (Caracterización mineralógica de arenas ferrotitaníferas.)

3.2 Evaluación del Proceso de obtención de dióxido de titanio (TiO₂)

3.2.1 Proceso Cloruro.

En esta etapa se lixiviaron térmicamente 4 ensayos con 10gr de arenas ferrotitaníferas previamente caracterizadas, a una temperatura de 70°C y 3 horas, otra a 70°C por 6 horas, así mismo una a 100°C y 3 horas y a 100°C por 6 horas, a cada una se le realizó dos repeticiones para poder evaluar los resultados.

3.2.2 Caracterización del producto obtenido.

Finalmente se realizó la caracterización química (FRX), mineralógica (DRX) y adicional se realizó un análisis elemental cuantitativo en el equipo ICP-OES del producto obtenido por el método con ácido clorhídrico. (Ver ANEXO 3 Fluorescencia y difracción de rayos x del producto obtenido.)



Figura 16. Dióxido de titanio obtenido.

Fuente: Flores, A. (2017)

En la Figura 16, podemos observar que el TiO_2 obtenido, presenta un color crema debido a que la intensidad del color depende del contenido de hierro o a las impurezas que no se disolvieron completamente.

3.2.2.1 Caracterización química (XRF)

Tabla 15. Fluorescencia de rayos X de TiO_2 obtenido.

Compuesto	%
SiO_2	0,80
P_2O_5	1,99
S	0,70
CaO	0,16
TiO_2	89,50
Fe_2O_3	5,14
Co_3O_4	0,06

Fuente: Flores, A. (2017)

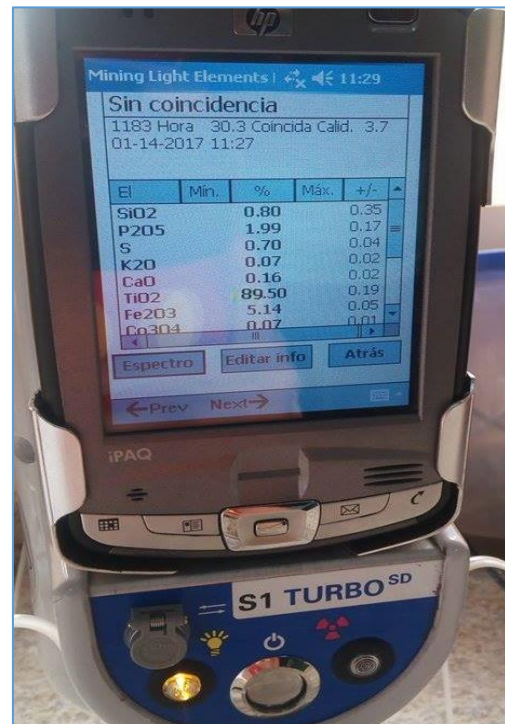


Figura 17. Fluorescencia de rayos X del TiO_2 obtenido.

Fuente: Flores, A. (2017)

En la Tabla 15, podemos encontrar la caracterización química del producto por XRF con un contenido de 89,5 % de pureza y 5,14 de hierro que pertenece a los óxidos de hierro sin disolver.

3.2.2.2 Caracterización mineralógica (XRD)

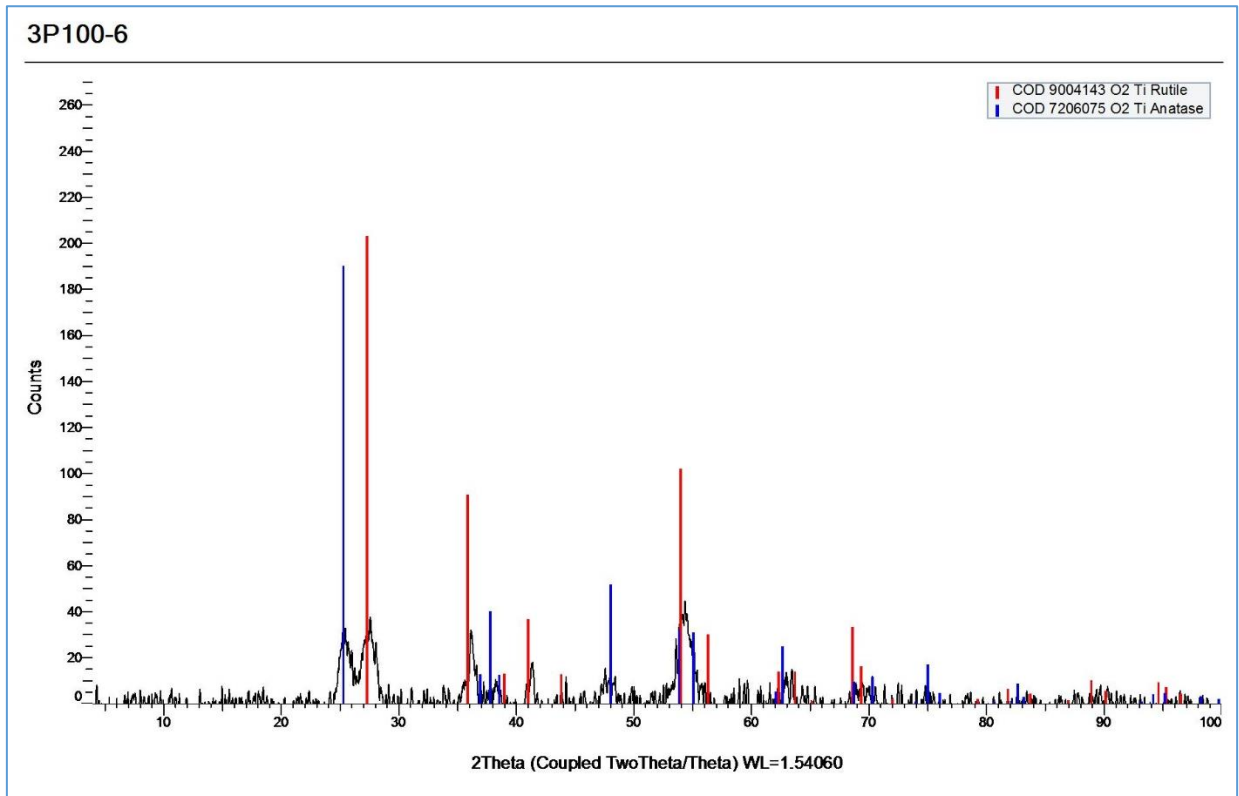


Figura 18. Difractograma del TiO_2 obtenido.
Fuente: Flores, A. (2017)

En la Figura 18, presenta el difractograma de la caracterización mineralógica correspondiente al dióxido de titanio obtenido el cual fue sintetizado por lixiviación con HCl y precipitado mediante adición de NH_4OH , se puede observar que en el difractograma proporcionado por el análisis de difracción de rayos X existen picos definidos que efectivamente corresponden al dióxido de titanio en fase Rutilo y Anatasa.

3.2.2.3 Análisis elemental (ICP-OES)

Para el análisis elemental se utilizó el equipo Plasma de Acoplamiento Inductivo de la marca Perkin Elmer modelo Optima 8000, que se encuentra en el área de minería y metalurgia en el laboratorio de Geología y Minas de la UTPL.

Tabla 16. Resultados del equipo ICP-OES

Fuente: Flores, A. (2017)

Tipo de lectura	lectura	%Ti	%TiO ₂
Ti. Axial	4,027mg/L	47,82	79,7
Ti. Radial	4,458 mg/L	52,94	88,23%

En la Tabla 16, se encuentran las lecturas del equipo. Según la lectura axial del equipo de ICP-OES el producto contiene un 79,7% de TiO₂, mientras que en la lectura radial del equipo de ICP-OES el producto contiene un 88,23% de TiO₂. VER ANEXO (Resultados del equipo de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES))

3.2.3 Pureza de TiO₂ obtenido.

En los análisis de Fluorescencia de Rayos X y Difracción de rayos X, que se le realizaron al TiO₂ obtenido por lixiviación con HCl (ver ANEXO 3 Resultados de Pureza de TiO₂ obtenido. Analizado por FRX), se graficó los resultados que se presentan en la Figura 19, en donde tenemos como resultado: a 100°C y 3horas el 60,80% de pureza de TiO₂ a y una desviación de 2,333 siendo este resultado que reporta menos pureza de TiO₂ obtenido, a 70°C y 3 horas el 71,30% de pureza de TiO₂ y una desviación de 1,47, a condiciones de 70°C y 6 horas el 73,87% de pureza de TiO₂ y una desviación de 3,37 y finalmente a condiciones de 100°C y 6 horas se alcanzó el 89,10% de pureza de TiO₂ y una desviación mínima de 0,69.

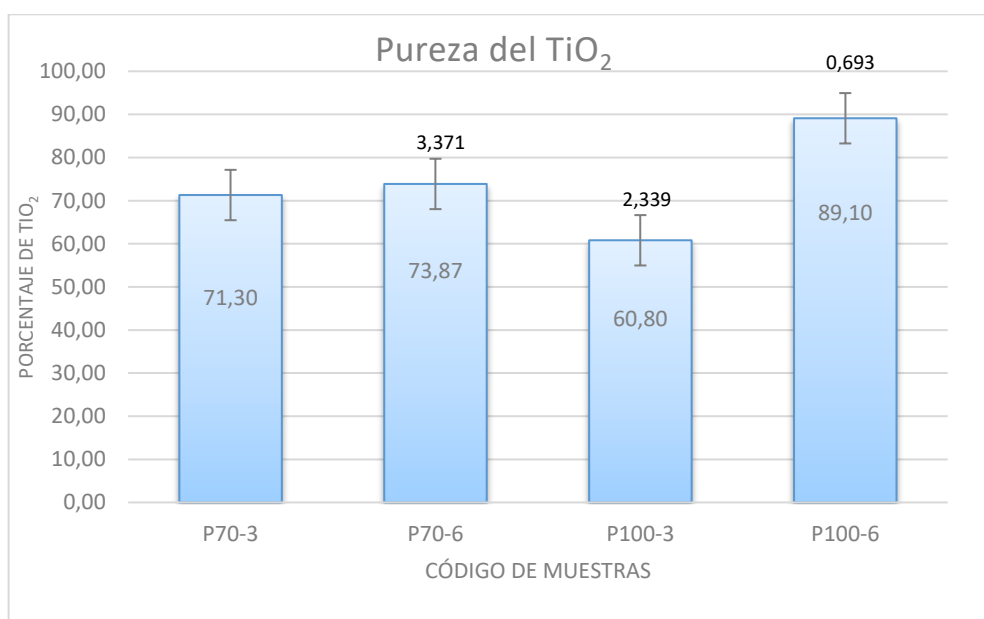


Figura 19. Pureza de TiO₂ obtenido. Técnica de Fluorescencia de Rayos X.

Fuente: Flores, A. (2017).

A medida que se va incrementando el tiempo de reacción, la pureza del TiO_2 también va creciendo, a condiciones de 100°C y un tiempo de reacción de 6 horas la pureza del TiO_2 recuperado alcanza un valor más alto, siendo esta la mejor condición en el proceso de lixiviación con HCl comparado con las tres condiciones ya mencionadas.

3.2.4 Porcentaje de recuperación del dióxido de titanio obtenido.

El porcentaje de recuperación de producto obtenido se lo determinó en base al porcentaje inicial de TiO_2 que contenían las arenas ferrotitaníferas que fue de 15,90% y con el porcentaje final de TiO_2 obtenido después del proceso de digestión química (ver ANEXO 3 Porcentaje de recuperación de TiO_2).

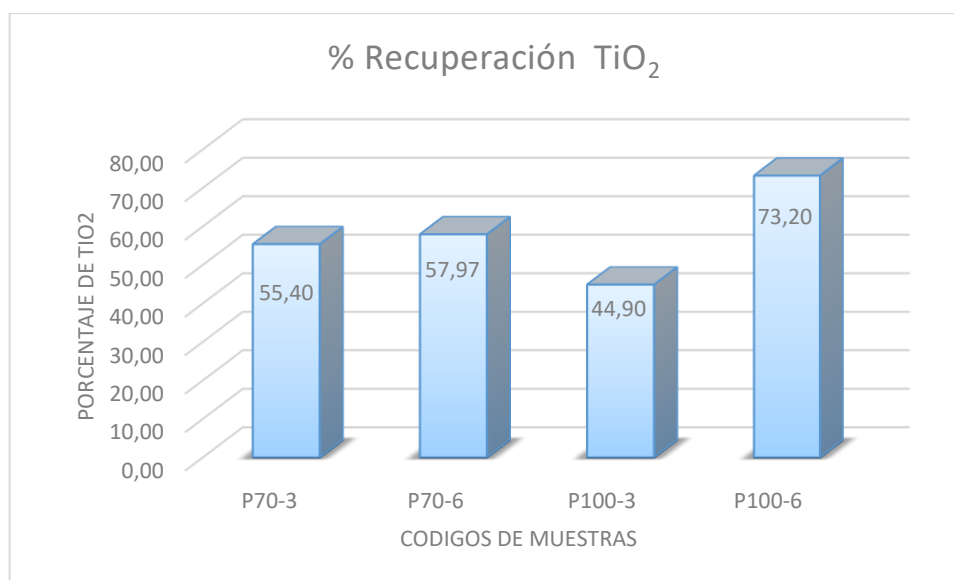


Figura 20. Porcentaje de recuperación de TiO_2
Fuente: Flores, A. (2017)

En la Figura 20, podemos ver que la muestra tratada a condiciones 70°C y 3 horas nos reporta un 55,40% de recuperación de TiO_2 , la muestra tratada a 70°C y 6 horas también mejoró su porcentaje de recuperación a 57,97% y la muestra lixiviada a 100°C por 6 horas recuperó el 73,20% de producto este representa un porcentaje de recuperación muy significativo comparado con el porcentaje de recuperación a condiciones de 100°C y 3 horas que fue de 44,90%, siendo así el factor influyente en el proceso de lixiviación el tiempo.

3.2.5 Relación entre pureza, rendimiento y porcentaje de recuperación de TiO_2 obtenido.

De acuerdo a la caracterización de las arenas ferrotitaníferas partimos con un porcentaje inicial del 15,90% de TiO_2 y el 37,10% de Fe_2O_3 , y de acuerdo a la cuantificación estequiométrica de la muestra analizada por microscopía electrónica de barrido, contienen

alrededor del 31,64% de Ilmenita. (Ver ANEXO 3 Relación entre peso, pureza y porcentaje de recuperación de TiO₂.)



Figura 21. Relación entre peso, pureza y recuperación de TiO₂ obtenido.
Fuente: Flores, A. (2017)

En la Figura 21, podemos observar que las mejores condiciones para tener un mejor rendimiento en peso es de 70°C y 6horas ya que reportó 0,521 gr de producto TiO₂, con una pureza de 73,87% y un 57,97% de recuperación de producto obtenido sin embargo a condiciones de 100°C y 6 horas se obtuvo 0,445 gr de producto, con una pureza de 89,10% de TiO₂ y un 73,20 % de recuperación es decir menor producto pero su pureza y el porcentaje de recuperación son mejores.

D, Trujillo (2015), desarrolló un proceso para recuperar dióxido de titanio a partir de ilmenita. El contenido mineralógico de las arenas ferrotitaníferas presentó 56 % de ilmenita. El evaluó el tiempo óptimo para la lixiviación con ácido clorhídrico, el mismo fue de 4 h, obteniendo como producto de TiO₂ el 90 % de pureza con una recuperación del 43 %, comparado con nuestro resultado el tiempo óptimo es de 6 horas con el 89,10% de pureza y el 73,20% de recuperación de TiO₂, teniendo así una pureza menor a la del autor debido a que ellos trabajan con un porcentaje de 56% de ilmenita y nosotros con el 31,06% de ilmenita, pero alcanzamos porcentaje de recuperación más alto.

Otros autores han realizado investigación en la producción de Dióxido de titanio a partir de ilmenita presente en arenas ferrotitaníferas. Por su parte Hernández et al., (1993) afirma en su artículo el estudio experimental de la producción de dióxido de titanio a partir de ilmenita

por la vía ácido clorhídrico a condiciones de 83°C, 4 horas y concentración de ácido de 40,37%p/v, reporta resultados del 96.88% de pureza de TiO₂, comparado con la pureza de 89,10% de TiO₂ que se obtuvo en esta presente investigación a condiciones de concentración de ácido 32%p/v, la pureza del producto obtenido del autor es mayor debido a que en el proceso de lixiviación utilizan una concentración de ácido más fuerte lo que le da mayor fuerza de ataque al mineral.

Gracia Tolosama (2016), en su investigación de Obtención de TiO₂ a partir de ilmenita utiliza el método del ácido sulfúrico, a diferencia de la presente investigación se utilizó el método por ácido clorhídrico ya que 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.

3.2.6 Optimización de respuesta.

La optimización de respuesta se la evaluó mediante el diseño estadístico en el software Statgraphics XVII que se encuentra el ANEXO 5, el mismo que evaluó las condiciones del proceso de lixiviación con HCl y de acuerdo a los resultados de pureza que se obtuvo en el TiO₂ obtenido se estableció la meta de maximizar el % de TiO₂ Obtenido. (ANEXO 6 Resultados de análisis estadístico.)

Valor óptimo = 89,1 % pureza de TiO₂ obtenido

Tabla 17. Optimización de respuesta.

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
Temperatura	70,0	100,0	100,0
Tiempo	3,0	6,0	6,0

Fuente: Flores, A. (2017)

La Tabla 17, muestra la combinación de los niveles de los factores, la cual maximiza porcentaje de TiO₂ Obtenido sobre la región indicada, en donde podemos confirmar que las condiciones óptimas para obtener mejor pureza de TiO₂, son a 100°C y 6 horas reportando así un producto con un 89,10% de pureza de TiO₂.

La Figura 22, tenemos la superficie de respuesta estimada la cual muestra la combinación de los niveles de los factores, la cual maximiza porcentaje de TiO₂ Obtenido sobre la región indicada

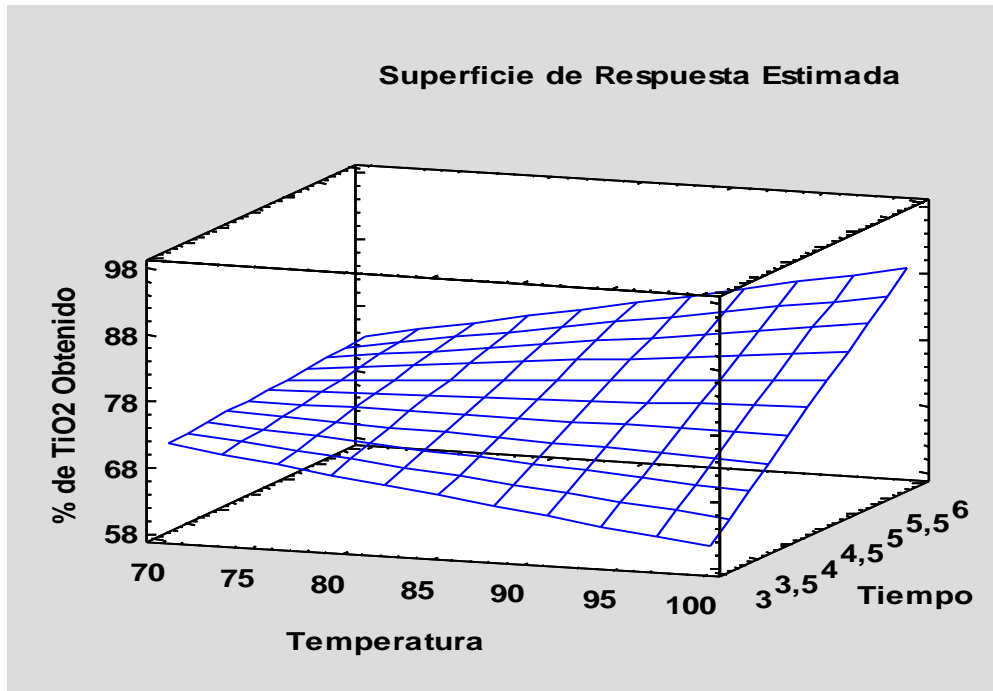


Figura 22. Superficie de respuesta estimada.
Fuente: Flores, A. (2017)

CONCLUSIONES

- Se determinó mediante la técnica de difracción de rayos X que las arenas ferrotitaníferas de la playa del Portete del cantón Muisne contienen: Ilmenita ($\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$), hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4) y derivados de silicatos.
- Las arenas ferrotitaníferas analizadas tienen un tamaño de $125\ \mu\text{m}$. Los contenidos de Ti y Fe son de 20,6 y 44, % respectivamente. El contenido mineralógico se determinó por técnica de Microscopía de Rayos X y según estequiometría contiene 31,64% de Ilmenita.
- Las condiciones de lixiviación que permitieron alcanzar los mejores resultados fueron 10% de sólidos de arenas ferrotitaníferas con HCl cuya concentración fue de 32%, 100°C y un tiempo óptimo de 6 horas obteniendo un producto de TiO_2 del 89,10% de pureza y una recuperación del 73,20%.
- La caracterización del producto obtenido se la realizó mediante fluorescencia de rayos X el cual reportó un 89,10% de TiO_2 y 5,3% de Fe_2O_3 que correspondería a los óxidos de hierro que no se disolvieron o que precipitaron en el proceso de hidrólisis.
- También se realizó un análisis elemental en el equipo ICP-OES y según la lectura axial del equipo el producto contiene un 79,7% de TiO_2 , mientras que en la lectura radial el producto contiene un 88,23% de TiO_2 .
- Se determinó la fase en la que se encuentra el Dióxido de titanio que se obtuvo mediante Difracción de rayos X, en el cual de acuerdo con los picos presentados en el difractograma corresponde a las fases Rutilo y Anatasa.

RECOMENDACIONES

- Para tener una mejor muestra con una concentración rica de minerales como ilmenita que es la principal fuente de Fe y Ti, se recomienda hacer el muestreo con un equipo de XRF de campo, para determinar la composición química aproximada de las arenas ferrotitaníferas.
- Así mismo se debería hacer una caracterización cuantitativa con la técnica de difracción de rayos X para saber la composición de cada mineral presente tanto en las arenas ferrotitaníferas como en el producto final.
- Evaluar cómo influye una pulverización ultra fina en la separación magnética de las arenas o incluso probar otros métodos de concentración con la finalidad de obtener un concentrado adecuado de ilmenita.
- Mejorar el proceso de lixiviación probando más variables como la concentración de ácido, ya que mientras más puro sea la concentración mayor fuerza de ataque y más rápido será la digestión química de las minerales.
- Se recomienda trabajar con una temperatura de hidrólisis no menor a 80°C ya que a temperaturas mayores permite reducir el tiempo de hidrólisis. Así mismo se debería controlar el pH en el que el dióxido de titanio precipita.
- El proceso para obtener Dióxido de titanio a partir de arenas ferrotitaníferas por la vía ácido clorhídrico es muy factible, ya que hemos obtenido buenos resultados por tanto se recomienda seguir con el estudio y mejorar el concentrado de ilmenita que se encuentran en las arenas ferrotitaníferas para en el futuro dar un uso industrial a estos pigmentos.

BIBLIOGRAFÍA

- Asturnatura, D. (2014). Asturnatura. Retrieved January 1, 2017, from <https://www.asturnatura.com/mineral/ilmenita/728.html>
- Banco Central del Ecuador. (2014). Banco Central del Ecuador sistema unitario de compensación regional de pagos , sucre transferencias por exportaciones recibidas a traves del sucre , periodo 2013 sistema unitario de compensación regional de pagos , sucre transferencias por exportaciones ., (1). Retrieved from https://www.bce.fin.ec/documents/pdf/sistema_u_compensacion/sucDoc32.pdf
- Bolufer, P. (2014). Propiedades del dióxido de titanio abren nuevas posibilidades de aplicación. Retrieved July 18, 2016, from <http://www.revistapq.com/es/notices/2014/04/las-propiedades-del-dioxido-de-titanio-abren-nuevas-posibilidades-de-aplicacion-63207.php#.V41WybjhDIV>
- Burastero, J. (2013). *Rutilo Sintético*. *Journal of Chemical Information and Modeling*. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Carvajal, R., & Estévez, M. (2008). *Extracción del titanil sulfato del mineral ilmenita y su evaluación en la esterificación del ácido oléico*. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga. Retrieved from <https://www.google.com.ec/search?q=Extracción+del+titanil+sulfato+del+mineral+ilmenita+y+su+evaluación+en+la+esterificación+del+ácido+oléico.&aq=Extracción+del+titanil+sulfato+del+mineral+ilmenita+y+su+evaluación+en+la+esterificación+del+ácido+oléico.&aqs>
- Chuquirima, M., & Cortez, L. (2014). *Estudio y obtención de metal de hierro a partir de arenas ferruginosas*. Escuela Politécnica Nacional. Retrieved from <http://bibdigital.epn.edu.ec/handle/15000/7296>
- Cortéz, J. F., & Guillén, A. N. (2010). *Procesos de separacion y concentracion de minerales*. Mexico. Retrieved from <http://www.rua.unam.mx/objeto/11861/industria-minero-metalurgica-procesos-de-extraccion-y-concentracion-de-minerales>
- D. N. Gutierrez. (2004). *Disolución de la ilmenita (FeTiO₃)proveniente de arenas negras, inducida por molienda de alta energía*. Universidad Industrial de Santander. Retrieved from <http://repositorio.uis.edu.co/jspui/handle/123456789/1388>

- Fitzgerald, S. (2012). *Rastreado las tendencias del dióxido de titanio*. LTZ Minerals International (TZMI). Retrieved from <http://www.tzmi.com/>
- González, L. (2009). *Síntesis sonoquímica de TiO₂ y estudio de sus propiedades optoelectrónicas*. Instituto Politécnico Nacional. Retrieved from <http://tesis.ipn.mx/bitstream/handle/123456789/5708/SINTESISONOQUIM.pdf?sequence=1>
- Gracia Tolosama, S. (2016). *Obtención de TiO₂ a partir de ilmenita*. Universidad Politécnica de Madrid.
- Hernández, B. (2012). *Diseño de una planta de producción de 90 000 ton/año de dióxido de titanio*. Universidad de Valladolid. Retrieved from <https://www.google.com.ec/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwj9z5TivKfUAhUJ4SYKHckICIIQFggiMAA&url=https%3A%2F%2Fuvadoc.uva.es%2Fbitstream%2F10324%2F2947%2F1%2FPFC-P-57.pdf&usg=AFQjCNFqkMvECjXm34K0hqxNwbUlb6m3w>
- Hernandez, P., Hurtado, A., Peñaloza, L., & Romero, J. (1993). Estudio Experimental Para La Obtención. *Revista Colombiana de Química, Bogota (Colombia)*, 22(1), 9. Retrieved from https://www.researchgate.net/profile/Andres_Hurtado_Benavides/publication/260299284_Estudio_experimental_para_la_obtencion_de_dioxido_de_titanio_a_partir_de_ilmenita_via_acido_clorhidrico/links/5660751d08ae418a78665dc2/Estudio-experimental-para-la-obtenci
- López-Larramona, G., Lucendo, A. J., & González-Delgado, L. (2013). Alcoholic liver disease and changes in bone mineral density. *Revista Española de Enfermedades Digestivas: Organo Oficial de La Sociedad Española de Patología Digestiva*, 105(10), 609–21. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24641458>
- Martínez B., D., Barón González, a. J., & Gil Novoa, O. D. (2006). Espectrometría de fluorescencia de rayos X. *Revista de La Sociedad Colombiana de Física*, 38(2), 790–793. Retrieved from <http://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=2040006&info=resumen>
- Medina, J. V., García, J. S., Frausto, C. R., & Calixto, S. (2005). Encapsulamiento de anatasa comercial en películas delgadas de TiO₂ depositadas sobre micro-rodillos de vidrio para la fotodegradación del fenol. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 4, 191–200. Retrieved from <http://www.redalyc.org/pdf/620/62040207.pdf>
- Ministerio de Minería del Ecuador. (2016). *Plan nacional de desarrollo del sector minero*. Retrieved from <http://www.mineria.gob.ec/plan-nacional-de-desarrollo-del-sector-minero/>

- Murillo, H. A. (2015). *Obtención de un compuesto de dióxido de titanio y carbono activado a la oxidación fotocatalítica del ión cianuro*. Escuela Politécnica Nacional Quito. Retrieved from <https://www.google.com.ec/search?q=Extracción+del+titanil+sulfato+del+mineral+ilmenita+y+su+evaluación+en+la+esterificación+del+ácido+oléico.&oq=Extracción+del+titanil+sulfato+del+mineral+ilmenita+y+su+evaluación+en+la+esterificación+del+ácido+oléico.&aqs>
- Pacheco, D., Rico, J., Díaz, J., & Espitia, M. (2013). Estudio DFT de propiedades estructurales y electrónicas del Óxido de Titanio en sus fases: Rutilo, Anatasa Y Brookita. *Revista Colombiana de Materiales*, 5, 179–185. Retrieved from <https://aprendeonline.udea.edu.co/revistas/index.php/materiales/article/view/19385/16567>
- Rosales Garcia, J. A. (2010). *Materiales para Fotocatalisis y Electrofotocatalisis*. Universidad Veracruzana. Retrieved from <http://cdigital.uv.mx/bitstream/123456789/29542/1/RosalesGarcia.pdf>
- 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*. Escuela Politécnica Nacional. Retrieved from <http://bibdigital.epn.edu.ec/bitstream/15000/10597/1/CD-6275.pdf>
- UNED. (2015). Buscador de minerales. Retrieved from http://www2.uned.es/cristamine/min_descr/busqueda/alf_mrc.htm
- 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.
- Valderrama C, L. (2008). Concentración de Minerales de titanio en la arenas de layas de la region de Atacama.Chile. *Universidad de Atacama- Chile*, 1, 119–130. Retrieved from <http://www.revistaingenieria.uda.cl/Publicaciones/270003.pdf>

ANEXOS

ANEXO 1

Diagramas del proceso.

Preparación y Separación magnética de arenas ferrotitaníferas.

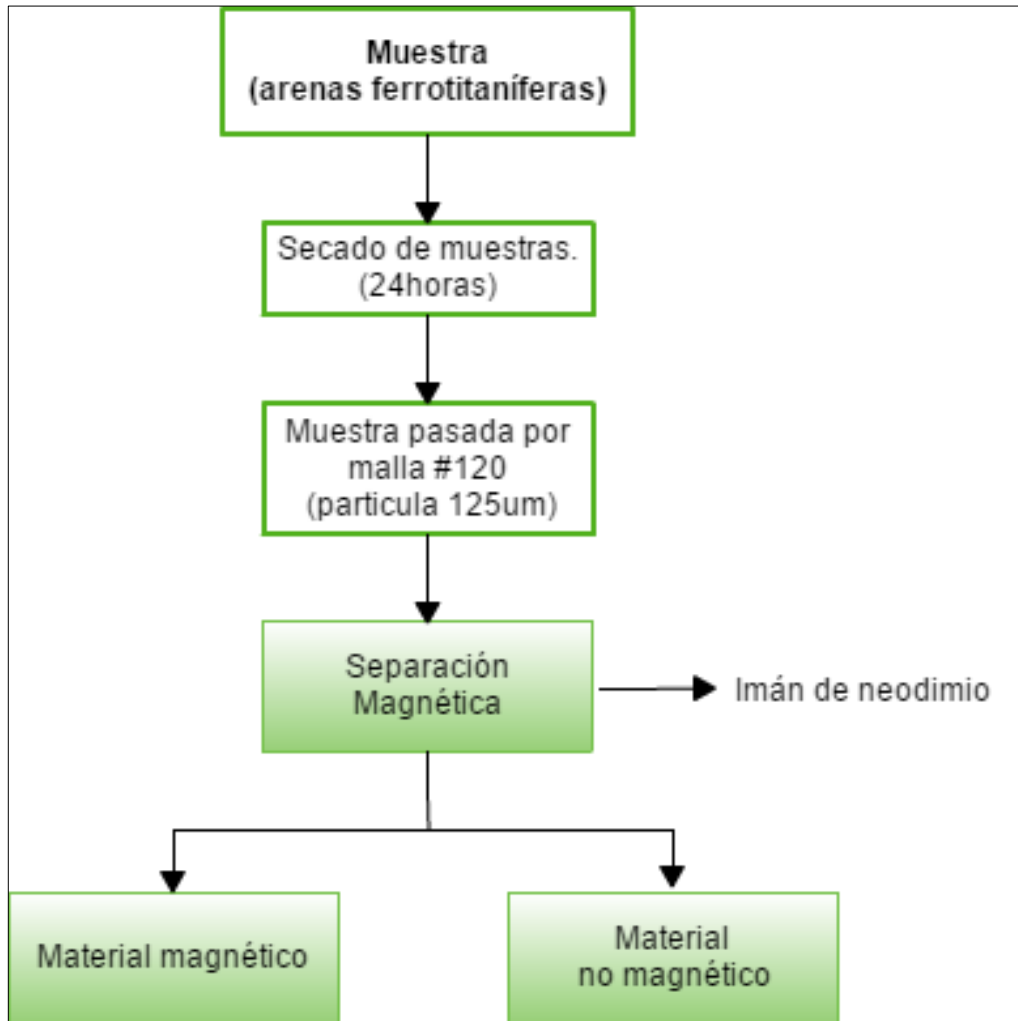


Figura 23. Preparación y Separación magnética de arenas ferrotitaníferas.
Fuente: Flores, A. (2017)

Caracterización de arenas ferrotitaníferas.

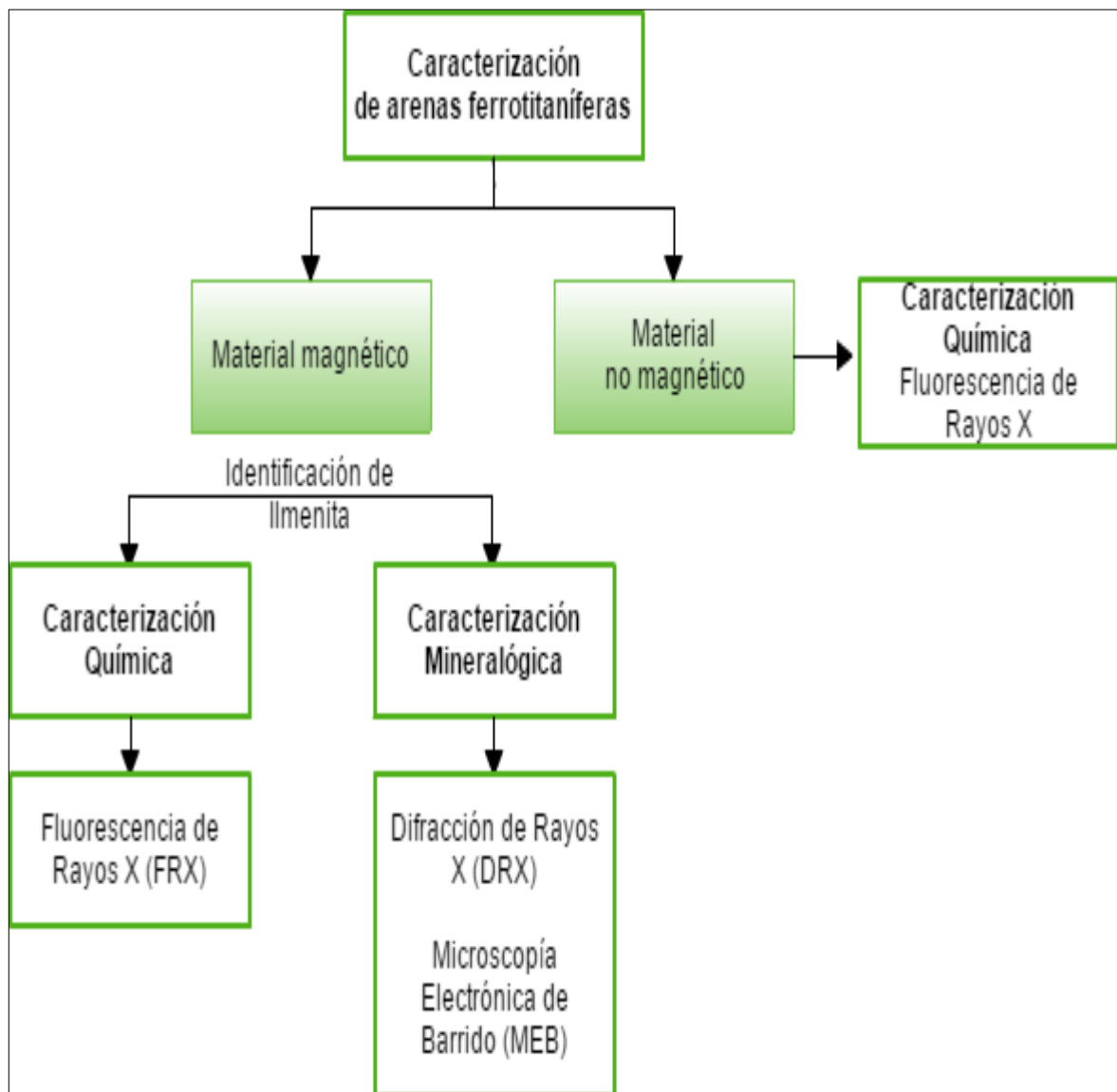


Figura 24. Caracterización de arenas ferrotitaníferas.
Fuente: Flores, A. (2017)

Proceso del método de Ácido clorhídrico para obtener dióxido de titanio.

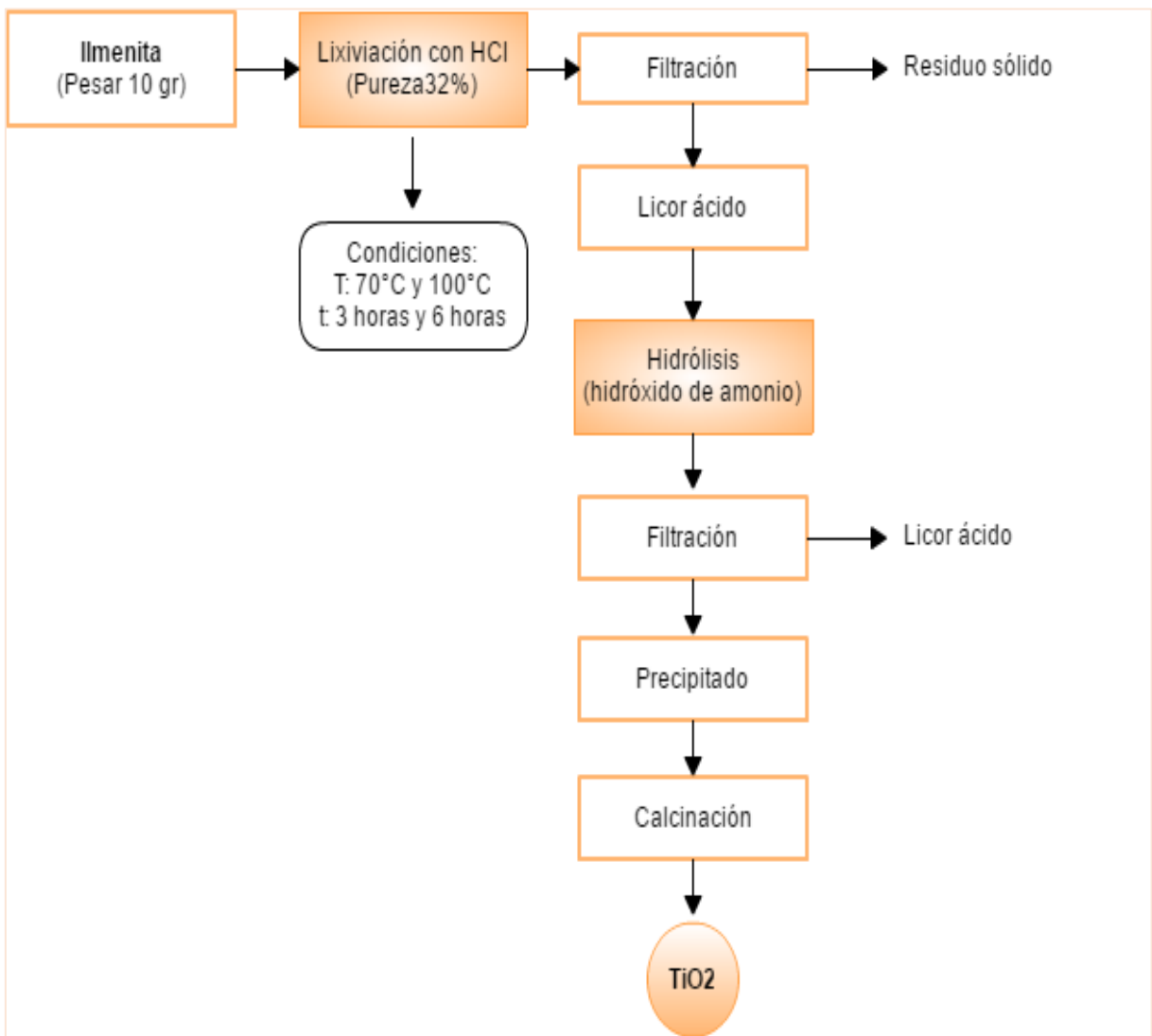


Figura 25. Proceso del método de Ácido clorhídrico para obtener dióxido de titanio.
Fuente: Flores, A. (2017).

ANEXO 2

Caracterización Química de arenas ferrotitaníferas.

Identificación de Ilmenita mediante técnica de Fluorescencia de Rayos X.

La caracterización química se realizó por Fluorescencia de Rayos X, se reportó los siguientes resultados por método Mining Ligh Elements en la Tabla 17, en donde tenemos contenidos de 15,90% de TiO_2 y 37,10% de Fe_2O_3 , según bibliografía la **ilmenita** ($FeTiO_3$) es un mineral débilmente magnético como por ejemplo, de arena de playa contiene el 47,34% de Fe_2O_3 y el 52,66% de TiO_2 , aunque esta proporción es variable por la entrada del óxido férrico, reemplazable por magnesio y manganeso.

Tabla 18. Caracterización química de arenas ferrotitaníferas por Fluorescencia de rayos X.

Ensayo #	824
Compuesto	%
Al_2O_3	5,83
SiO_2	27,80
P_2O_5	0,25
S	0,79
CaO	0,06
TiO_2	15,90
V_2O_5	0,09
Cr_2O_3	0,18
MnO	0,30
Fe_2O_3	37,10
Co_3O_4	0,43
ZnO	0,02
Rb	0,01
Sr	0,02
ZrO_2	0,18
HfO_2	0,03

Fuente: Flores, A. (2017)

- Cálculo estequiométrico de Ilmenita.

$$\begin{array}{r} 52,66\%_{(TiO_2)} \text{ -----} > 100\% \\ x < \text{-----} & 15,90\%_{(TiO_2)} \end{array}$$

$$x = 8,37\% TiO_2$$

$$\begin{array}{r} 47,34\%_{(FeO)} \text{ -----} > 100\% \\ x < \text{-----} & 37,10\%_{(FeO)} \end{array}$$

$$x = 17,56\% FeO$$

Ilmenita=8,37%TiO₂ + 17,56%FeO= 25,93 % de ILMENITA

Caracterización mineralógica de arenas ferrotitaníferas.

Identificación de Ilmenita mediante técnica de Microscopía Electrónica de Barrido.

En los resultados reportados en la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido, se puede apreciar el difractograma en la Figura 26, los picos corresponden a Ti y Fe respectivamente, y adicional se encuentra el porcentaje de cada elemento de las arenas ferrotitaníferas.

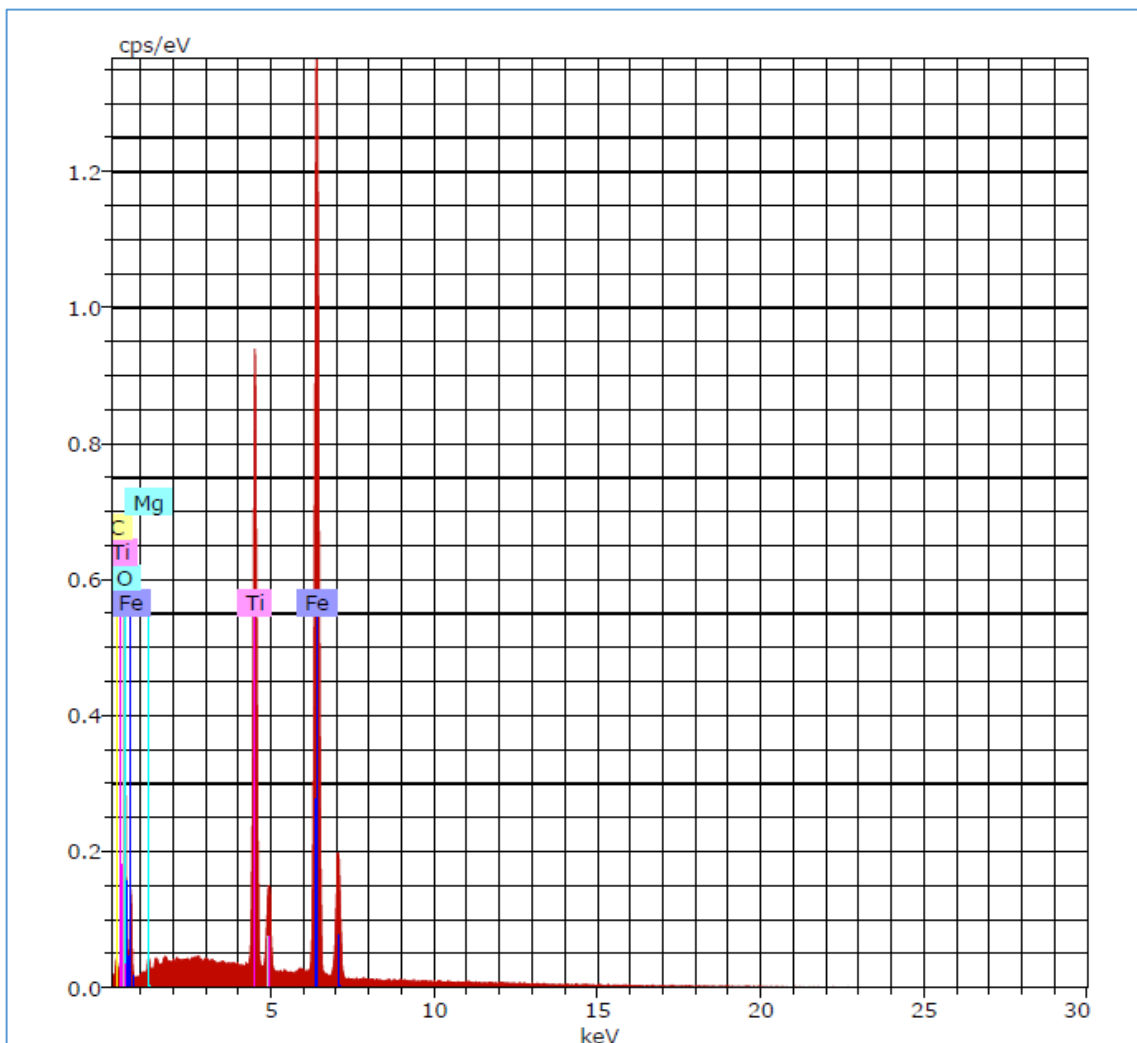


Figura 26. Difractograma de ilmenita. Identificado por MEB-EDX.
Fuente: Flores, A. (2017)

Según los porcentajes de la Tabla 19, se hizo el cálculo estequiométrico para verificar que los contenidos de Ti, Fe y O, pertenecen a la fórmula de Ilmenita (FeTiO₃).

Tabla 19. Caracterización de ilmenita por MEB-EDX.

El	AN	Series	unn. C [wt. %]	norm. C [wt. %]	Atom. C [at. %]	Error (1sigma) [wt. %]
Fe	26	K-series	42,97	41,66	19,2	1,12
O	8	K-series	37,98	36,83	59,25	5,25
Ti	22	K-series	15,30	14,84	7,98	0,45
C	6	K-series	6,18	5,99	12,83	1,43
Mg	12	K-series	0,71	0,68	0,74	0,08
Total:			103,14	100,00	100,00	

Fuente: Flores, A. (2017)

- **Estequiometria de ilmenita.**

Tabla 20. Composición estequiométrica de Ilmenita (FeTiO₃).

Elemento	Composición (%)
Fe	36,8
Ti	31,6
O	31,6
Ilmenita (FeTiO ₃)	100

Fuente: (Valderrama, Poblete, & Contreras, 2005)

- **Cálculo estequiométrico de Ilmenita.**

$$\begin{array}{l} 36,8\%_{(Fe)} \text{-----} > 100\% \\ x < \text{-----} & 41,66\%_{(Fe)} \end{array}$$

$$x = 15,33\% Fe$$

$$\begin{array}{l} 31,6\%_{(Ti)} \text{-----} > 100\% \\ x < \text{-----} & 14,84\%_{(Ti)} \end{array}$$

$$x = 4,68\% Ti$$

$$\begin{array}{l} 31,6\%_{(O)} \text{-----} > 100\% \\ x < \text{-----} & 36,83\%_{(O)} \end{array}$$

$$x = 11,63\% O$$

Ilmenita=15,33%Fe + 4,68%Ti + 11,63%O= 31,64 % de ILMENITA

Fórmula de Ilmenita:



PM: 152gr/mol

Fe: 56gr/mol

Ti: 48gr/mol

O₃: 16*3= 48gr/mol

- Cálculo de número de átomos del Fe.

$$\begin{array}{l} 152\text{gr/mol (FeTiO}_3) \text{ -----} > 100\% \\ x < \text{-----} & 41,66\%_{(\text{Fe})} \end{array}$$

$$x = \frac{63,32}{PM(\text{Fe})} = \frac{63,32}{56 \text{ gr/mol(Fe)}} = 1,13 \text{ átomos de Fe}$$

- Cálculo de número de átomos del Ti.

$$\begin{array}{l} 152\text{gr/mol(FeTiO}_3) \text{ -----} > 100\% \\ x < \text{-----} & 14,84\%_{(\text{Ti})} \end{array}$$

$$x = \frac{22,56}{PM(\text{Ti})} = \frac{22,56}{48 \text{ gr/mol(Ti)}} = 0,56 \text{ átomos de Titanio}$$

- Cálculo de número de átomos del O.

$$\begin{array}{l} 152\text{gr/mol(FeTiO}_3) \text{ -----} > 100\% \\ x < \text{-----} & 36,83\%_{(\text{O})} \end{array}$$

$$x = \frac{55,98}{PM(\text{O})} = \frac{55,98}{16 \text{ gr/mol(O)}} = 3,5 \text{ átomos de Oxígeno}$$

Según la estequiometría de la Ilmenita, los cálculos de átomos de Fe, Ti y O, corresponden a la fórmula de la misma, por lo que se puede afirmar que en las arenas ferrotitaníferas de Portete presenta Ilmenita con un alto contenido de hierro.

ANEXO 3

Estequiometría de la reacción en el proceso de lixiviación

Como se ha explicado en el apartado 2.2.4.1(Lixiviación con HCl), la muestra de ilmenita previamente caracterizada debe ser atacada con ácido clorhídrico para que ocurra la digestión de la misma. Por lo cual, se debe conocer el volumen necesario de ácido que se va a utilizar en el proceso, se realizó el cálculo estequiométrico de la siguiente reacción.

Para esto se toma en cuenta la siguiente reacción química.



Se tomó 10g 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%, respectivamente, el cálculo del volumen necesario es el siguiente:

- Cálculo del volumen de HCl

$$m_{\text{HCl}} = 10\text{g FeTiO}_3 * \frac{1\text{mol FeTiO}_3}{151.71\text{g FeTiO}_3} * \frac{4\text{mol HCl}}{1\text{mol FeTiO}_3} * \frac{36,46\text{g HCl}}{1\text{mol HCl}} = 9.61\text{g HCl}$$

- Pureza del ácido clorhídrico 32%

$$m_{\text{HCl}} = \frac{9.61\text{g HCl}}{0.32} = 30.03\text{g HCl}$$

$$V_{\text{HCl}} = \frac{m_{\text{HCl}}}{\rho_{\text{HCl}}} = \frac{30.03\text{g HCl}}{1.16\text{ g/mL}} = 25,88\text{ ml HCl}$$

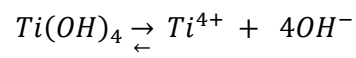
- Al volumen calculado hay que añadir un 20% debido a que en el calentamiento posterior del proceso puede haber pérdidas:

$$V_{\text{HCl}} = 25\text{ml HCl} \left(1 + \frac{20}{100}\right) = 31,06\text{ ml HCl}$$

Una vez que se ha realizado el proceso de digestión de la ilmenita y se ha filtrado el sólido que ha quedado, se debe añadir una base (NH₄OH) para precipitar el titanio y no el hierro. Para ello se debe calcular previamente el pH al que precipita cada ion, por tanto, se necesitan los valores del producto de solubilidad de Ti (OH)₄, que será lo que precipite cuando se añada la base.

- Cálculo del pH al que precipita el $Ti(OH)_4$

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



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

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

ANEXO 4

Fluorescencia y difracción de rayos x del producto obtenido.

Aplicando el método de Mining Light Elements (M.L.E), se obtuvieron los siguientes resultados de Fluorescencia de Rayos X (FRX). Además en las figuras podemos observar las fases en las que se encuentra el Dióxido de titanio que se obtuvo, identificados cualitativamente por Difracción de Rayos X (DRX).

✓ Ensayos a 70°C y 3horas.

Tabla 21. Resultados de FRX. Ensayo 1P70°C-3h

1P70-3	
Mining ligh elements	
Ensayo #	1189
Compuesto	%
Al ₂ O ₃	1,38
SiO ₂	1,66
P ₂ O ₅	1,13
S	0,48
CaO	0,15
TiO ₂	70,50
Fe ₂ O ₃	3,15
ZrO ₂	0,03

Fuente: Flores, A. (2017)

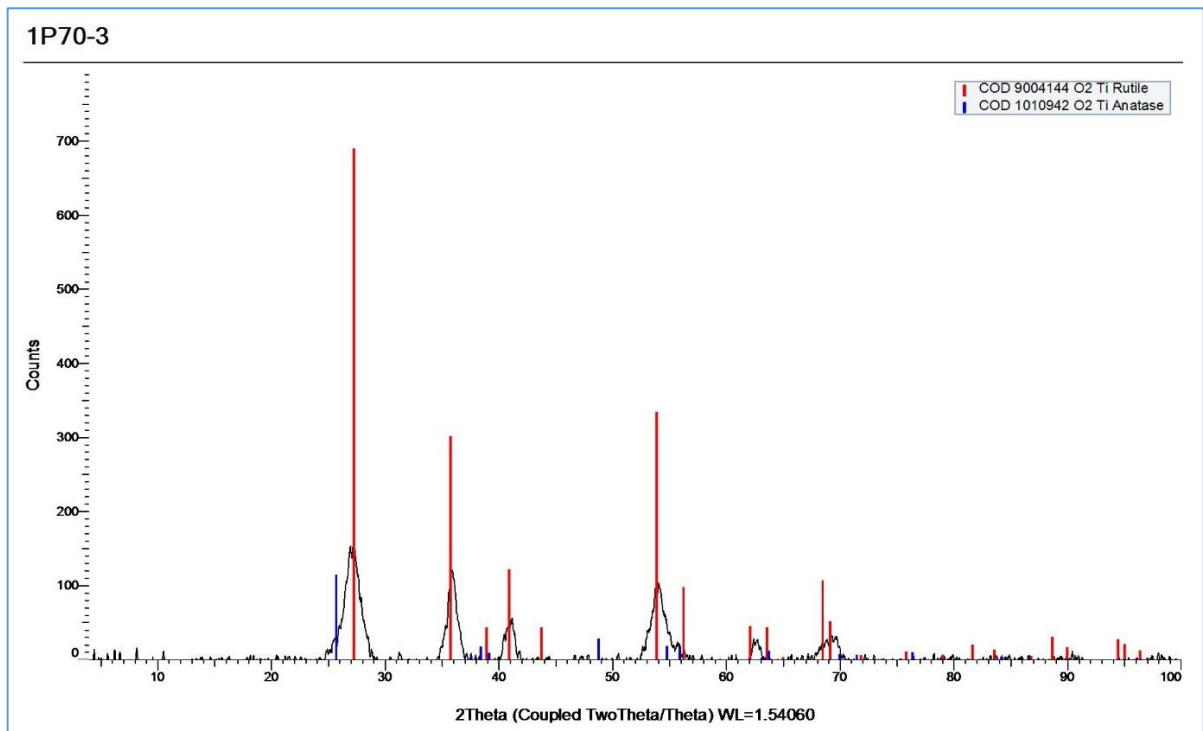


Figura 27. Difractograma del ensayo 1P70°-3h.

Fuente: Flores, A. (2017).

Tabla 22. Resultados de FRX. Ensayo 2P70°C-3h

2P70-3	
Mining ligh elements	
Ensayo #	1210
Compuesto	%
Al ₂ O ₃	2,06
SiO ₂	1,77
P ₂ O ₅	1,28
S	0,65
CaO	0,07
TiO ₂	73,00
Fe ₂ O ₃	2,01
HfO ₂	0,03

Fuente: Flores, A. (2017).

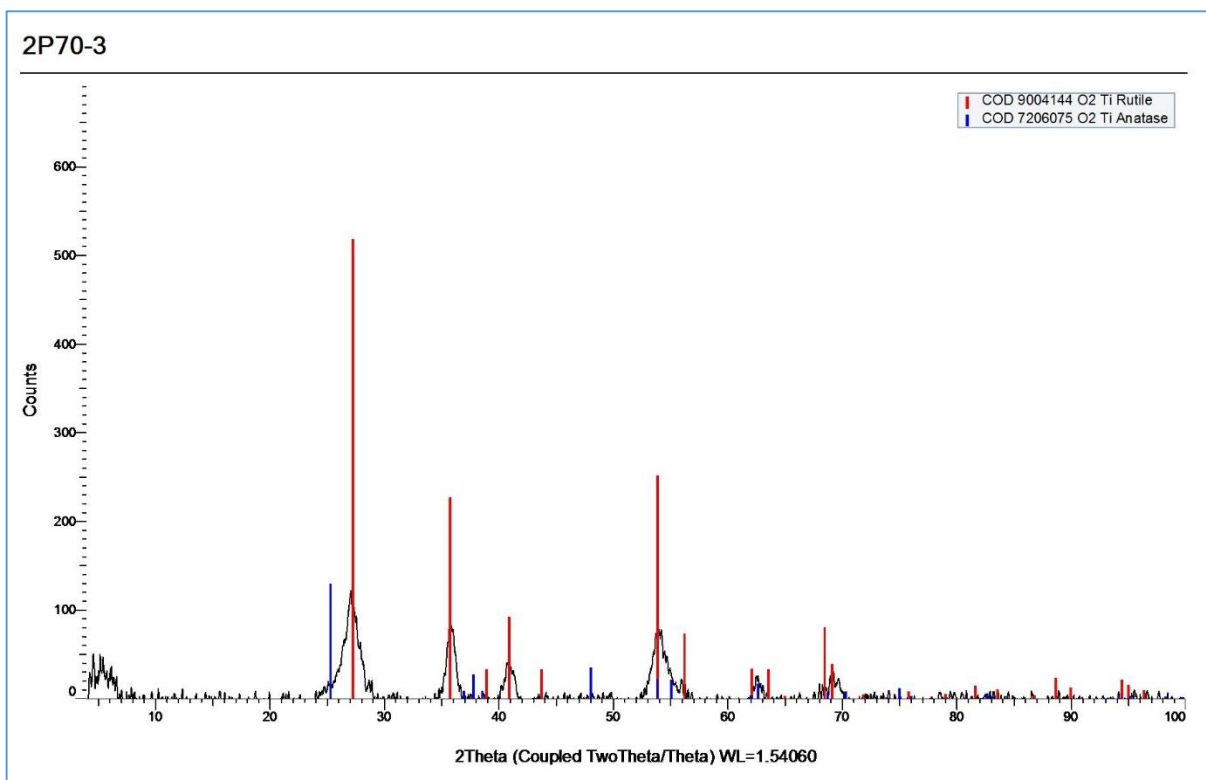


Figura 28. Difractograma del ensayo 2P70°C-3h.

Fuente: Flores, A. (2017).

Tabla 23. Resultados de FRX. Ensayo 3P70°C-3h

3P70-3	
Mining ligh elements	
Ensayo #	1244
Compuesto	%
Al ₂ O ₃	1,48
SiO ₂	1,73
P ₂ O ₅	1,14
S	0,58
CaO	0,15
TiO ₂	70,40
Fe ₂ O ₃	3,08
ZrO ₂	0,03

Fuente: Flores, A. (2017).

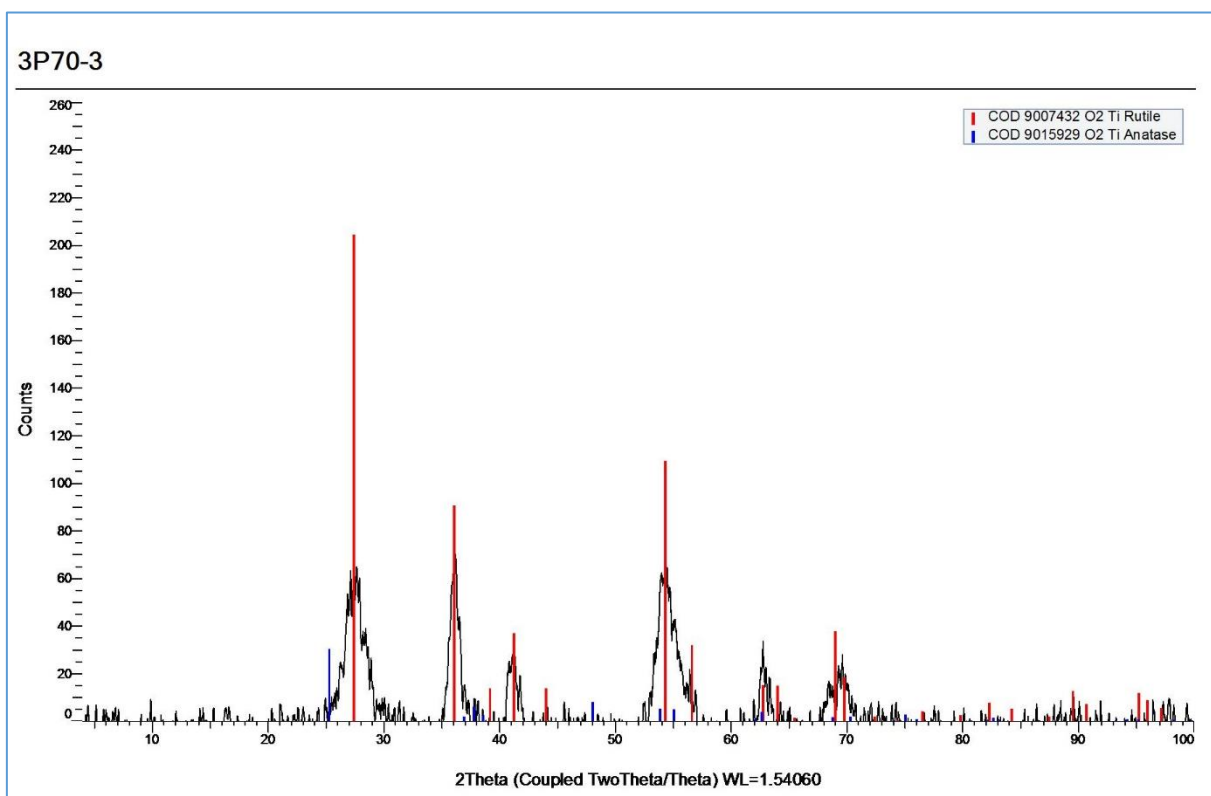


Figura 29. Difractograma del ensayo 3P70°C-3h.

Fuente: Flores, A. (2017).

✓ Ensayo a 70°C y 6horas.

Tabla 24. Resultados de FRX. Ensayo 1P70°C-6h.

1P70-6	
Mining ligh elements	
Ensayo #	1192
Compuesto	%
Al ₂ O ₃	2,55
SiO ₂	1,93
P ₂ O ₅	2,08
S	0,86
CaO	0,17
TiO ₂	76,60
Fe ₂ O ₃	5,02
ZrO ₂	0,04

Fuente: Flores, A. (2017).

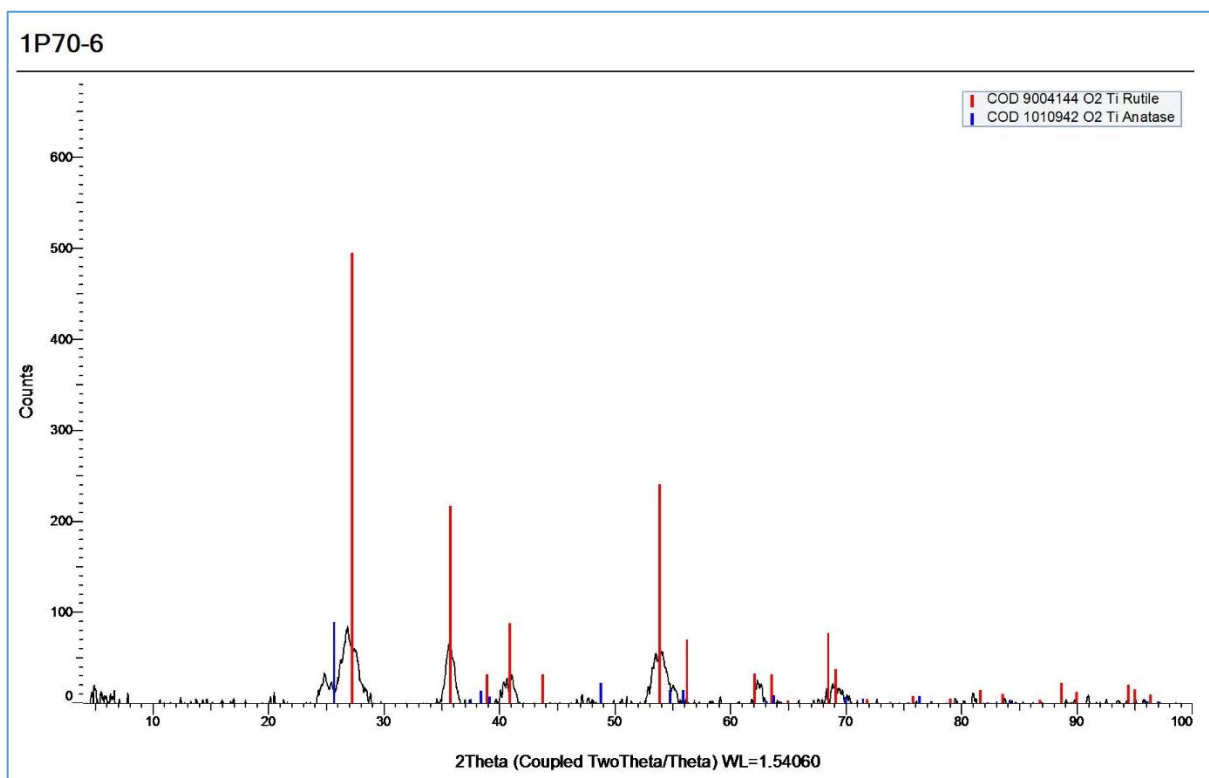


Figura 30. Difractograma del ensayo 1P70°C-6h.

Fuente: Flores, A. (2017).

Tabla 25. Resultados de FRX. Ensayo 2P70°C-6h.

2P70-6	
Mining ligh elements	
Ensayo #	1213
Compuesto	%
SiO ₂	1,42
P ₂ O ₅	1,73
S	0,56
CaO	0,20
TiO ₂	70,10
Fe ₂ O ₃	3,48
ZrO ₂	0,05

Fuente: Flores, A. (2017).

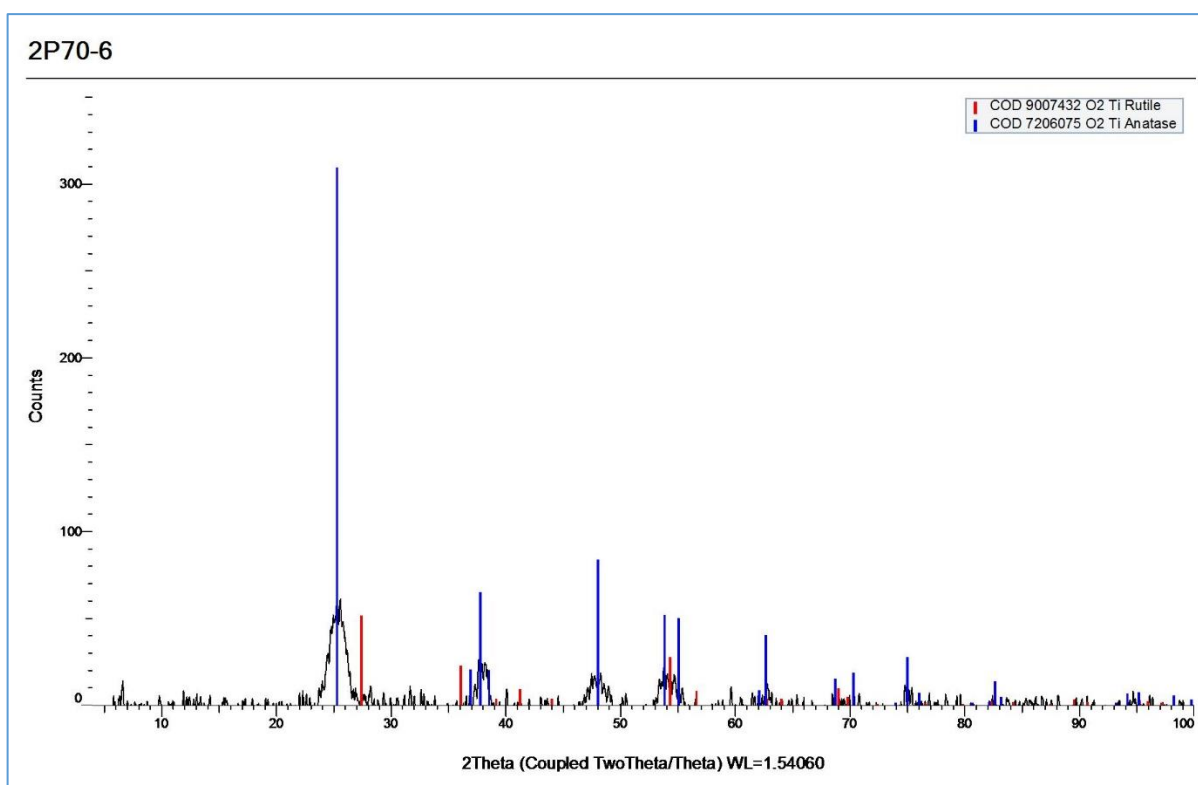


Figura 31. Difractograma del ensayo 2P70°C-6h.

Fuente: Flores, A. (2017).

Tabla 26. Resultados de FRX. Ensayo 3P70°C-6h.

3P70-6	
Mining ligh elements	
Ensayo #	1248
Compuesto	%
SiO ₂	2,97
P ₂ O ₅	2,28
K ₂ O	0,02
S	0,78
CaO	0,18
TiO ₂	74,90
Fe ₂ O ₃	4,48

Fuente: Flores, A. (2017).

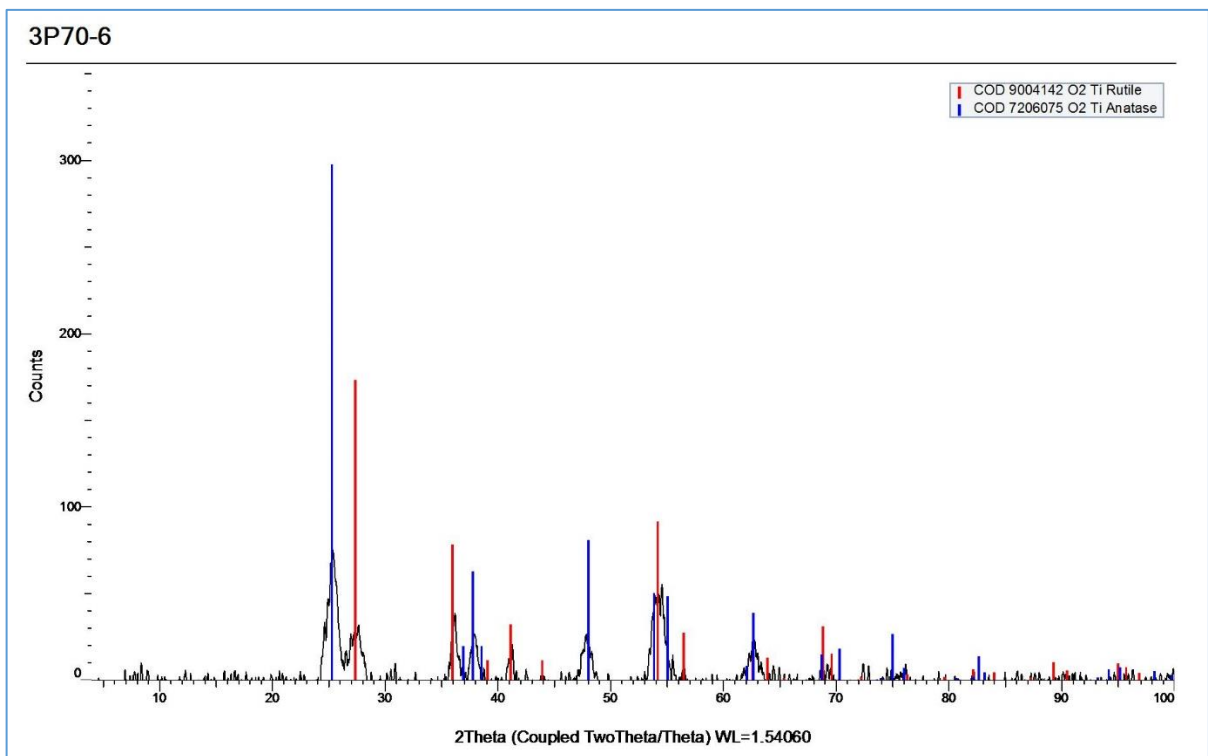


Figura 32 Difractograma del ensayo 3P70°C-6h.

Fuente: Flores, A. (2017).

✓ Ensayo a 100°C y 3horas.

Tabla 27. Resultados de FRX. Ensayo 1P100°C-3h.

Mining ligh elements	
Ensayo #	1186
Compuesto	%
Al ₂ O ₃	2,09
SiO ₂	1,83
P ₂ O ₅	1,33
S	0,48
CaO	0,13
TiO ₂	58,10
Fe ₂ O ₃	6,58
ZrO ₂	0,03
HfO ₂	0,03
Bi	0,10

Fuente: Flores, A. (2017).

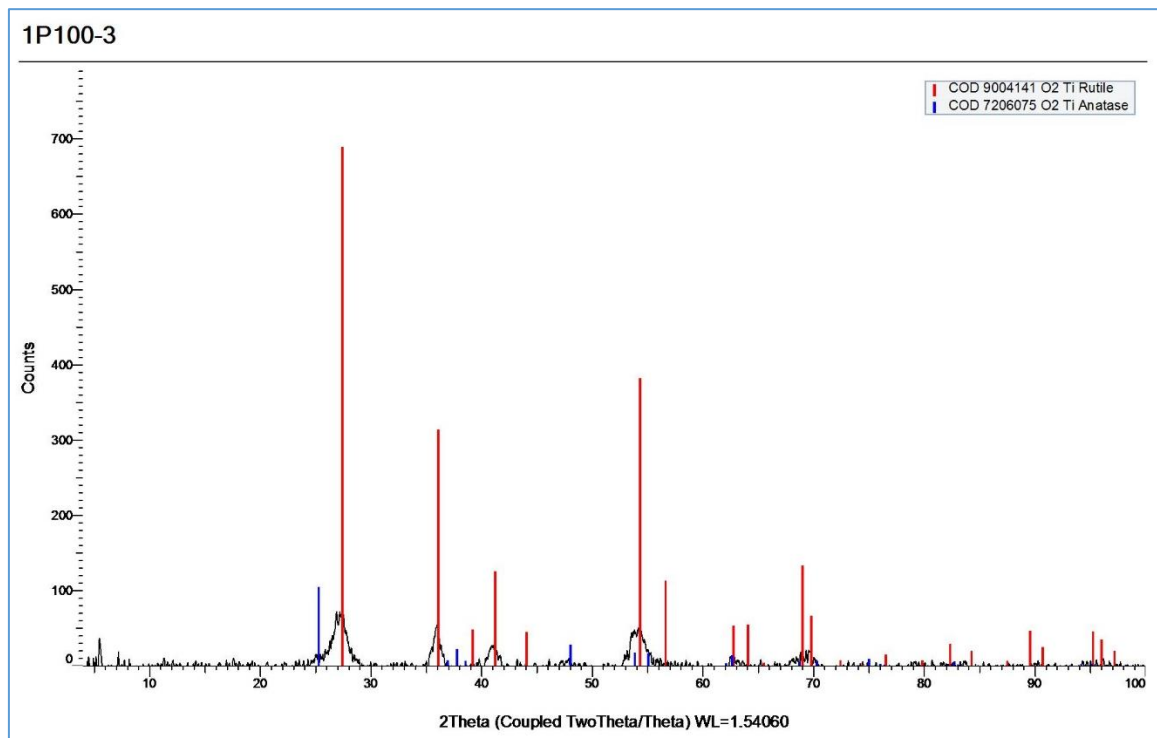


Figura 33. Difractograma del ensayo 1P100°C-3h

Fuente: Flores, A. (2017).

Tabla 28. Resultados de FRX. Ensayo 2P100°C-3h.

2P100-3	
Mining ligh elements	
Ensayo #	1207
Compuesto	%
Al ₂ O ₃	1,42
SiO ₂	1,10
P ₂ O ₅	1,75
S	0,47
CaO	0,15
TiO ₂	62,20
Fe ₂ O ₃	5,85
ZrO ₂	0,03
HfO ₂	0,03

Fuente: Flores, A. (2017).

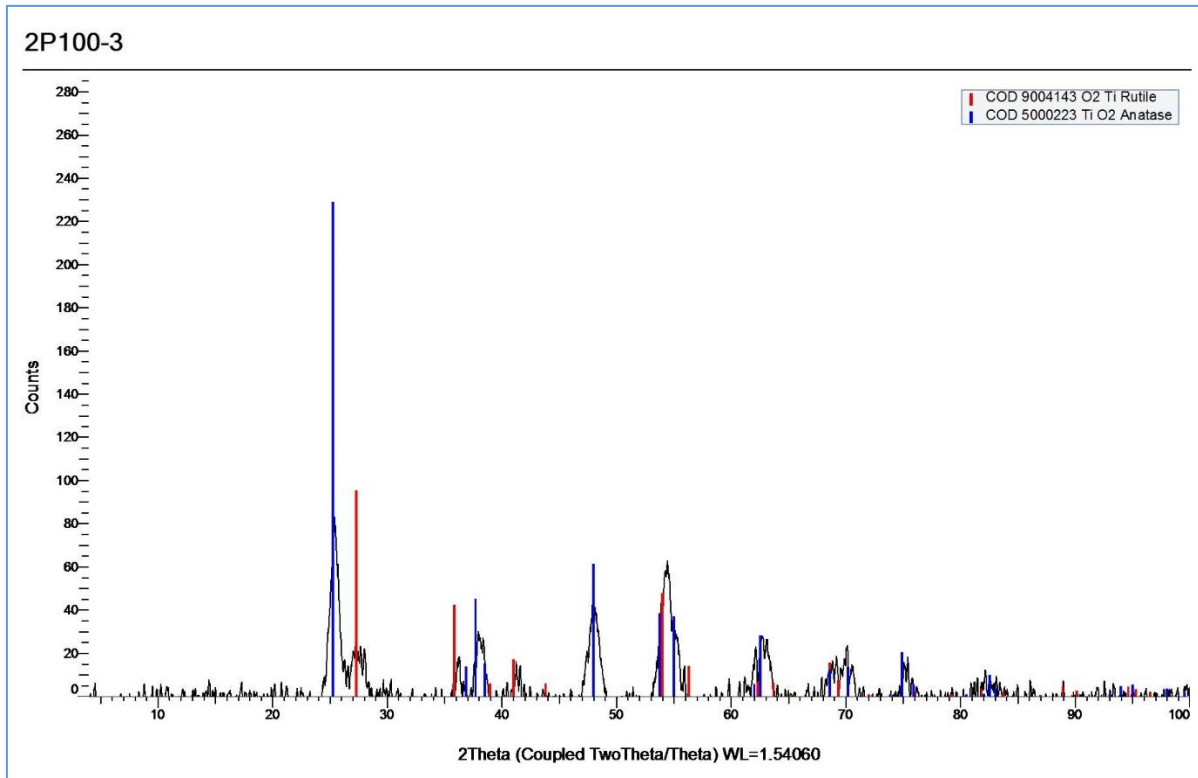


Figura 34. Difractograma del ensayo 2P100°C-3h.

Fuente: Flores, A. (2017).

Tabla 29. Resultados de FRX. Ensayo 3P100°C-3h.

3P100-3	
Mining ligh elements	
Ensayo #	1227
Compuesto	%
Al ₂ O ₃	2,09
SiO ₂	1,83
P ₂ O ₅	1,33
S	0,48
CaO	0,13
TiO ₂	62,10
Fe ₂ O ₃	6,58
ZrO ₂	0,03
HfO ₂	0,03
Bi	0,10

Fuente: Flores, A. (2017).

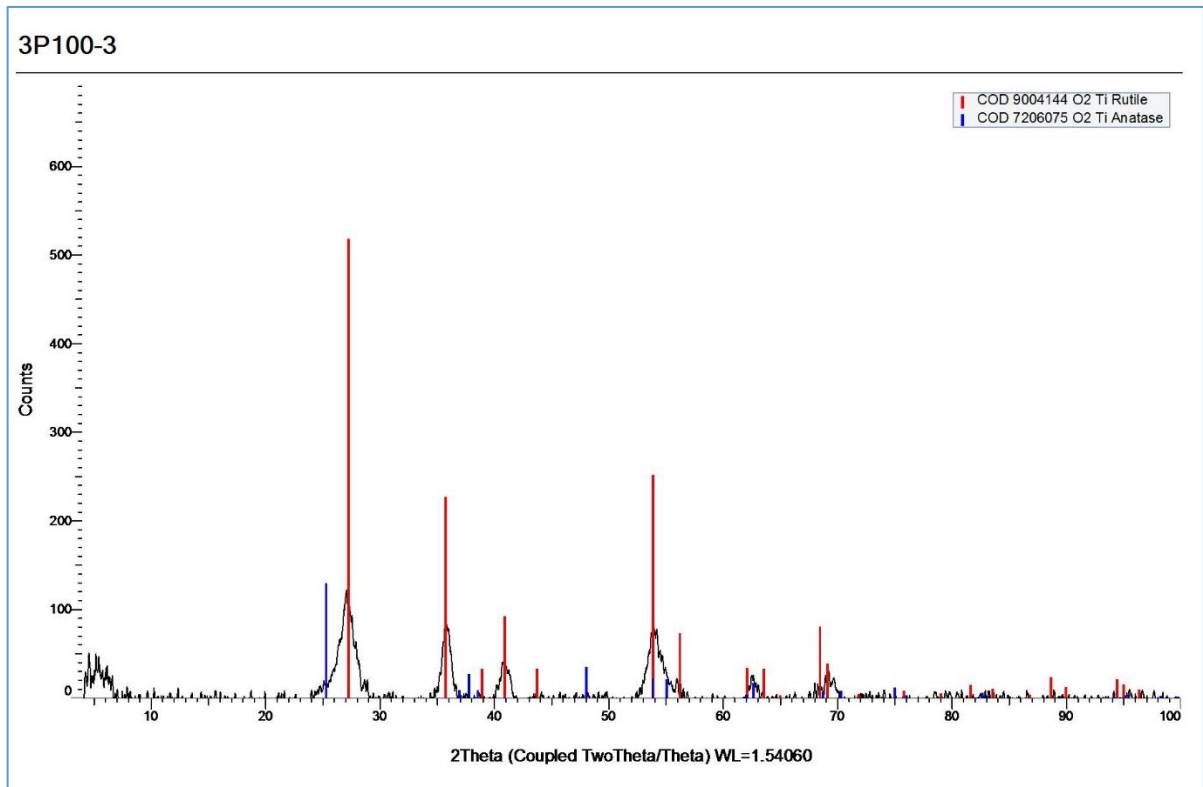


Figura 35. Difractograma del ensayo 3P100°C-3h.

Fuente: Flores, A. (2017).

✓ Ensayo a 100°C y 6horas.

Tabla 30. Resultados de FRX. Ensayo 1P100°C-6h.

1P100-6	
Mining ligh elements	
Ensayo #	1183
Compuesto	%
SiO ₂	0,80
P ₂ O ₅	1,99
S	0,70
CaO	0,16
TiO ₂	89,50
Fe ₂ O ₃	5,14
ZrO ₂	0,06

Fuente: Flores, A. (2017).

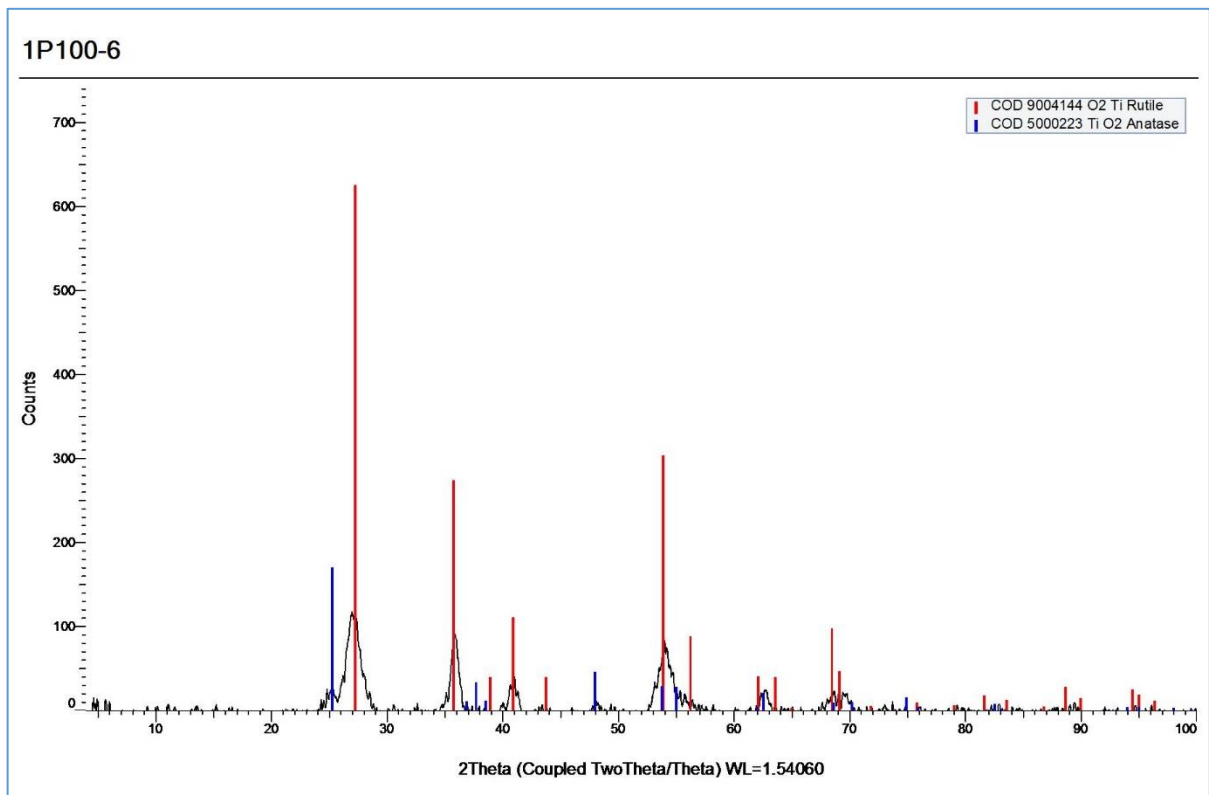


Figura 36. Difractograma del ensayo 1P100°C-6h.

Fuente: Flores, A. (2017).

Tabla 31. Resultados de FRX. Ensayo 2P100°C-6h.

2P100-6	
Mining ligh elements	
Ensayo #	1204
Compuesto	%
SiO ₂	1,40
P ₂ O ₅	1,63
S	0,56
K ₂ O	0,03
CaO	0,15
TiO ₂	88,30
Fe ₂ O ₃	5,27
ZrO ₂	0,03

Fuente: Flores, A. (2017).

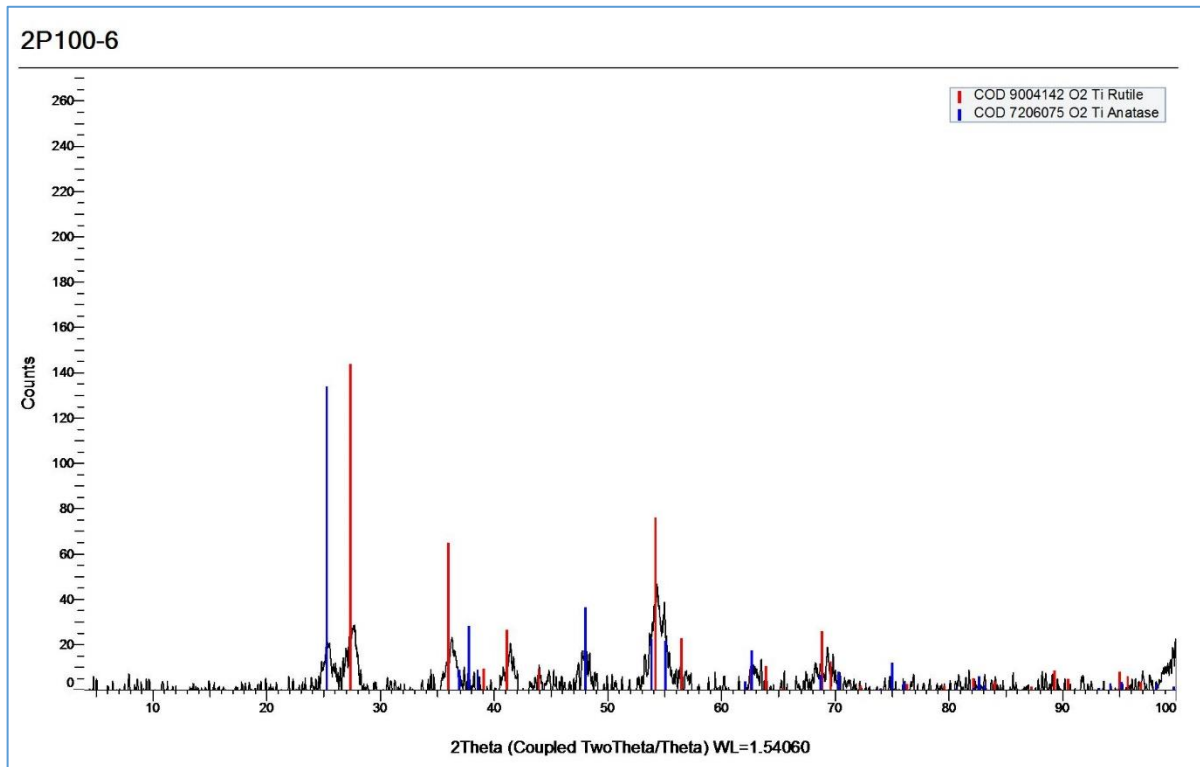


Figura 37. Difractograma del ensayo 2P100-6.

Fuente: Flores, A. (2017).

Tabla 32. Resultados de FRX. Ensayo 3P100°C-6h.

3P100-6	
Mining ligh elements	
Ensayo #	1224
Compuesto	%
SiO ₂	1,32
P ₂ O ₅	1,65
S	0,67
K ₂ O	0,03
CaO	0,15
TiO ₂	89,50
Fe ₂ O ₃	5,14
ZrO ₂	0,03

Fuente: Flores, A. (2017).

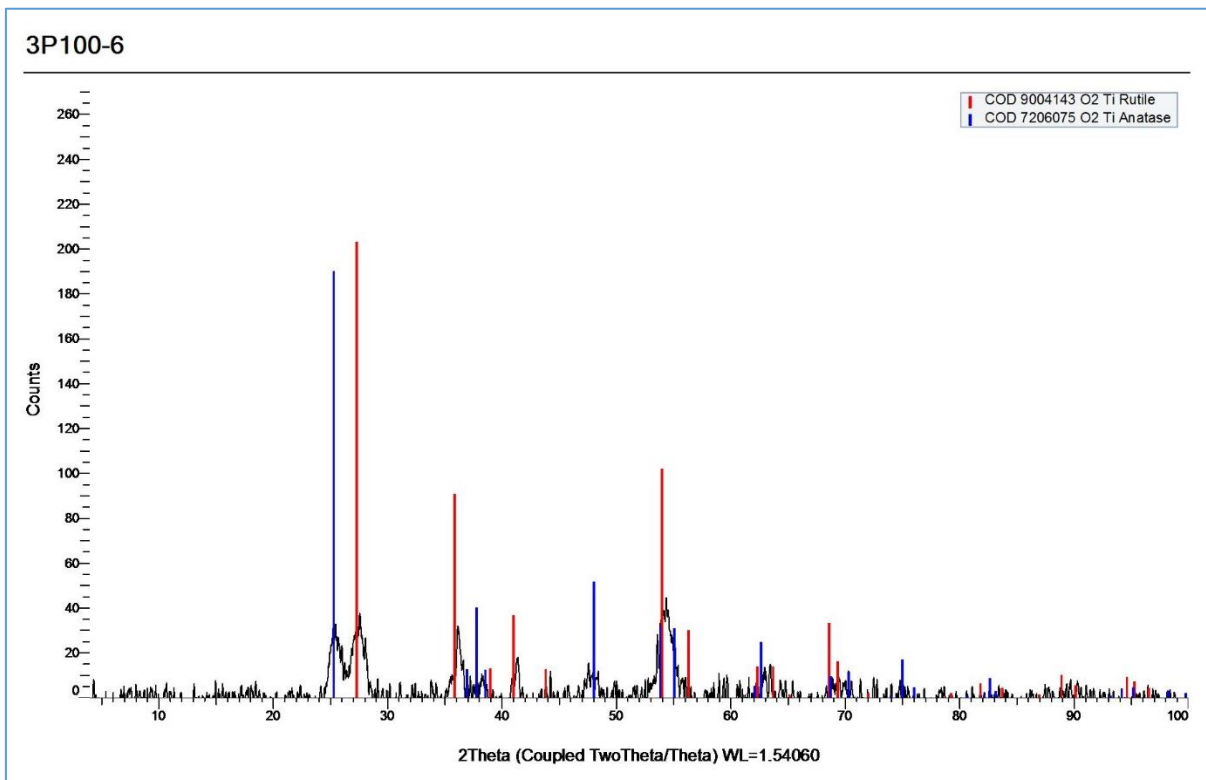


Figura 38. Difractograma del ensayo 3P100°C-6h.

Fuente: Flores, A. (2017).

ANEXO 5

Resultados

Resultados de Pureza de TiO₂ obtenido. Analizado por FRX

Tabla 33. Resultados de Pureza de TiO₂ obtenido. Analizado por FRX.

Muestra	Condiciones		Concentración Inicial TiO ₂ (%)	Concentración final TiO ₂ (%)	Promedio (%)	Desviación	CV (%)
	T (°C)	t (horas)					
1P70-3	70	3	15,90	70,50	71,30	± 1,473	2,066
2P70-3	70	3	15,90	73,00			
3P70-3	70	3	15,90	70,40			
1P70-6	70	6	15,90	76,60	73,87	± 3,371	4,564
2P70-6	70	6	15,90	70,10			
3P70-6	70	6	15,90	74,90			
1P100-3	100	3	15,90	58,10	60,80	± 2,339	3,847
2P100-3	100	3	15,90	62,20			
3P100-3	100	3	15,90	62,10			
1P100-6	100	6	15,90	89,50	89,10	± 0,693	0,778
2P100-6	100	6	15,90	88,30			
3P100-6	100	6	15,90	89,50			

Fuente: Flores, A. (2017).

Porcentaje de recuperación de TiO₂.

Tabla 34. Porcentaje de recuperación de TiO₂.

Muestra	Concentración Inicial TiO ₂ (%)	Concentración final TiO ₂ (%)	Recuperación (%)
P70-3	15,90	71,30	55,40
P70-6	15,90	73,87	57,97
P100-3	15,90	60,80	44,90
P100-6	15,90	89,10	73,20

Fuente: Flores, A. (2017).

Rendimientos de pesos obtenidos de TiO₂.

Tabla 35. Rendimientos de pesos obtenidos de TiO₂.

Muestra	Condiciones		Muestra inicial Wi (g)	Wf (g)	Promedio Wf (g)	Rendimiento (%)	Rendimiento promedio (%)	Desviación		CV (%)
	T (°C)	t (horas)								
1P70-3	70	3	10	0,098	0,100	0,980	1,003	±	0,068	6,784
2P70-3	70	3	10	0,108		1,080				
3P70-3	70	3	10	0,095		0,950				
1P70-6	70	6	10	0,640	0,521	6,400	5,207	±	1,034	19,850
2P70-6	70	6	10	0,462		4,620				
3P70-6	70	6	10	0,460		4,600				
1P100-3	100	3	10	0,497	0,509	4,970	5,092	±	0,105	2,070
2P100-3	100	3	10	0,515		5,150				
3P100-3	100	3	10	0,516		5,155				
1P100-6	100	6	10	0,437	0,445	4,370	4,447	±	0,067	1,497
2P100-6	100	6	10	0,449		4,490				
3P100-6	100	6	10	0,448		4,480				

Fuente: Flores, A. (2017).

El dióxido de titanio que se obtuvo por el proceso del cloruro, nos muestra los resultados de rendimiento de acuerdo a los pesos a las diferentes condiciones de trabajo.

En la Tabla 35, Tenemos un mejor rendimiento a las condiciones de trabajo de 70°C y un tiempo de 3 horas, en donde se recuperó 0,52 gr de TiO₂.

Relación entre peso, pureza y porcentaje de recuperación de TiO₂.

Tabla 36. Relación entre peso, pureza y porcentaje de recuperación de TiO₂.

Condiciones	Peso TiO ₂ (gr)	Pureza de TiO ₂ (%)	Recuperación (%)
P70-3	0,100	71,30	55,40
P70-6	0,521	73,87	57,97
P100-3	0,509	60,80	44,90
P100-6	0,445	89,10	73,20

Fuente: Flores, A. (2017).

ANEXO 6

Resultados del equipo de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES)

Muestra: 0,0842 gr de TiO₂

Digestión de la muestra.

1. Se pesó 0,0842 gr de 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 aforo en 25ml de agua destilada.

Análisis en el equipo

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.

Method: DIOXIDO TITANIO		Page 1		Date: 6/28/2017 5:50:23 PM		
Sequence No.: 1			Autosampler Location:			
Sample ID: m2FD100			Date Collected: 4/12/2017 11:46:08 AM			
Analyst:			Data Type: Reprocessed on 6/28/2017 5:50:06 PM			
Logged In Analyst (Original) : Perkin Elmer			Initial Sample Vol:			
Initial Sample Wt:			Sample Prep Vol:			
Dilution:						
Wash Time (before sample):						

Replicate Data: m2FD100						
Repl#	Analyte	Net Intensity	Corrected Intensity	Calib. Conc. Units	Sample Conc. Units	Analysis Time
1	Fe 238.204	136819.6	136819.6			11:47:16 AM
1	Ti 334.940 A	5188162.4	5188162.4	3.909 mg/L	3.909 mg/L	11:47:31 AM
1	Ti 336.121 R	237626.6	237626.6	4.455 mg/L	4.455 mg/L	11:46:54 AM
2	Fe 238.204	134752.4	134752.4			11:47:21 AM
2	Ti 334.940 A	5552575.8	5552575.8	4.184 mg/L	4.184 mg/L	11:47:33 AM
2	Ti 336.121 R	234675.0	234675.0	4.401 mg/L	4.401 mg/L	11:46:58 AM
3	Fe 238.204	135932.1	135932.1			11:47:25 AM
3	Ti 334.940 A	5290511.4	5290511.4	3.986 mg/L	3.986 mg/L	11:47:35 AM
3	Ti 336.121 R	240975.4	240975.4	4.516 mg/L	4.516 mg/L	11:47:03 AM

Mean Data: m2FD100						
Analyte	Mean Corrected Intensity	Calib. Conc. Units	Std.Dev.	Sample Conc. Units	Std.Dev.	RSD
Fe 238.204	135834.7				1037.04	0.76%
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%

Figura 39. Lectura en el equipo ICP-OES del TiO₂ obtenido.
Fuente: Flores, A. (2017).

$$\%Ti (A) = \frac{\text{lectura} \times \text{factor de dilución}}{\text{peso de la muestra}} = \frac{4,027 \times 100 \times 100}{0,0842} = 47,82\%Ti$$

$$\%Ti (R) = \frac{\text{lectura} \times \text{factor de dilución}}{\text{peso de la muestra}} = \frac{4,458 \times 100 \times 100}{0,0842} = 52,94\%Ti$$

Tipo de lectura	lectura	Factor de dilución	%Ti
Ti. Axial	4,027mg/L	100x100	47,82
Ti. Radial	4,458 mg/L	100x100	52,94

Según bibliografía en una molécula de TiO₂ hay el 60 % de Ti metálico
TiO₂= PM 80gr/mol
Ti=PM 48 gr/mol

$$100\% \text{ TiO}_2 \text{ -----} \rightarrow 80\text{gr/mol} \quad x = \frac{100 \times 48\text{gr/mol}}{80\text{gr/mol}} = 60\% \text{ Ti}$$

$$x < \text{-----} 48 \text{ gr/mol}$$

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

- Titanio Axial: 47,82 % Ti

$$100\% \text{ TiO}_2 \text{ -----} \rightarrow 60\% \text{ Ti} \quad x = \frac{100 \times 47,82\%}{60\%} = 79,7\% \text{ TiO}_2$$

$$x < \text{-----} 47,82\%Ti$$

Según la lectura axial del equipo de ICP-OES el producto contiene un 79,7% de TiO₂, comparado con el resultado de FRX es de 89,5 % de TiO₂.

Cálculo de Ti elemental del resultado de XRF

$$\begin{array}{l}
 60\% \text{ Ti} \text{-----} > 100\% \text{ TiO}_2 \\
 x < \text{-----} & 89,5\% \text{TiO}_{2(\text{XRF})}
 \end{array}
 \qquad
 x = \frac{60\% \times 89,5\%}{100\%} = 53,7\% \text{ Ti}$$

Según el análisis de XRF, el producto contiene 89,5% TiO₂ lo que equivale al 53,7% de Ti elemental, este resultado se asemeja a la lectura del ICP que es de 47,82% de Ti elemental.

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

- Titanio Radial: 52,94% Ti

$$\begin{array}{l}
 100\% \text{ TiO}_2 \text{-----} > 60\% \text{ Ti} \\
 x < \text{-----} & 52,94\% \text{Ti}
 \end{array}
 \qquad
 x = \frac{100 \times 52,94\%}{60\%} = 88,23\% \text{ TiO}_2$$

Según la lectura radial del equipo de ICP-OES el producto contiene un 88,23% de TiO₂, comparado con el resultado de FRX es de 89,5 % de TiO₂.

Cálculo de Ti elemental del resultado de XRF

$$\begin{array}{l}
 60\% \text{ Ti} \text{-----} > 100\% \text{ TiO}_2 \\
 x < \text{-----} & 89,5\% \text{TiO}_{2(\text{XRF})}
 \end{array}
 \qquad
 x = \frac{60\% \times 89,5\%}{60\%} = 53,7\% \text{ Ti}$$

Según el análisis de XRF, el producto contiene 89,5% TiO₂ lo que equivale al 53,7% de Ti elemental, este resultado se asemeja a la lectura del ICP que es de 52,94% de Ti elemental.

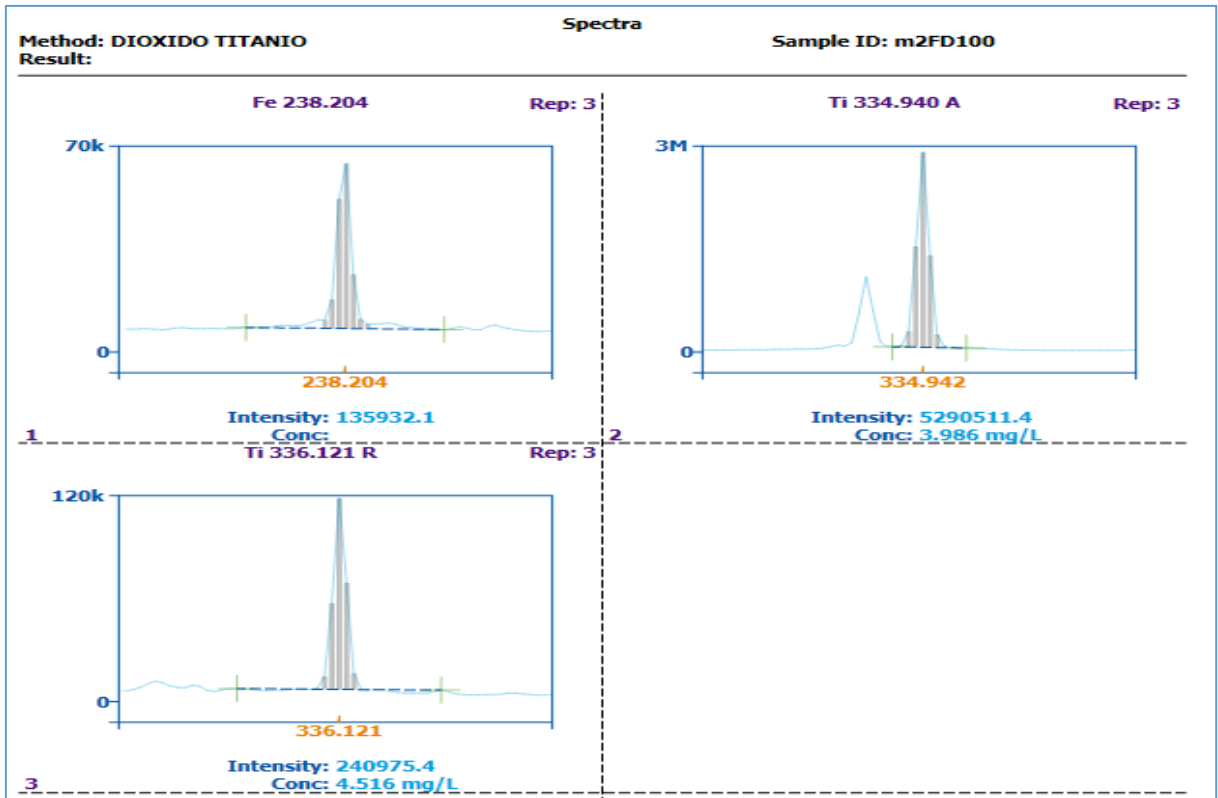


Figura 40. Espectros de la lectura del ICP-OES del TiO₂ obtenido.
Fuente: Flores, A. (2017).

ANEXO 6

Resultados de análisis estadístico.

Atributos del Diseño de Cribado

Clase de diseño: De Cribado

Nombre del Diseño: Factorial 2^2

Nombre del archivo: Obtención de TiO₂

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: Sí

Factores	Bajo	Alto	Unidades	Continuo
Temperatura	70	100	°C	Sí
Tiempo	3	6	horas	Sí

Respuestas	Unidades
% de TiO ₂ Obtenido	%

Se creó un diseño Factorial el cual estudiará los efectos de 2 factores en 12 corridas. El diseño deberá ser ejecutado en 3 bloques. El orden de los experimentos ha sido completamente aleatorizado. Esto aportará protección contra el efecto de variables ocultas.

Análisis de Varianza para % de TiO₂ Obtenido

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A: Temperatura+bloque	16,8033	1	16,8033	2,68	0,1524
B: Tiempo	714,563	1	714,563	114,16	0,0000
AB	496,653	1	496,653	79,35	0,0001
Bloques	1,41167	2	0,705833	0,11	0,8952
Error total	37,555	6	6,25917		
Total (corr.)	1266,99	11			

R-cuadrada = 97,0359 porciento

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 94,5658 porciento

Error estándar del est. = 2,50183

Error absoluto medio = 1,42778

Estadístico Durbin-Watson = 2,55599 (P=0,6671)

Autocorrelación residual de Lag 1 = -0,285614

La tabla ANOVA particiona la variabilidad de % de TiO₂ Obtenido 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 97,0359% de la variabilidad en % de TiO₂ Obtenido. El estadístico R-cuadrada ajustada, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 94,5658%. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 2,50183. El error medio absoluto (MAE) de 1,42778 es el valor promedio de los residuos. El estadístico de Durbin-Watson (DW) prueba los residuos para determinar si haya alguna 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 autocorrelación serial en los residuos con un nivel de significancia del 5,0%.

Resultados Estimados para % de TiO₂ Obtenido

	<i>Observados</i>	<i>Ajustados</i>	<i>Inferior 95,0%</i>	<i>Superior 95,0%</i>
<i>Fila</i>	<i>Valores</i>	<i>Valores</i>	<i>para Media</i>	<i>para Media</i>
1	89,5	89,0083	84,6796	93,3371
2	70,5	71,2083	66,8796	75,5371
3	58,1	60,7083	56,3796	65,0371
4	76,6	73,775	69,4462	78,1038
5	88,3	88,7333	84,4046	93,0621
6	73,0	70,9333	66,6046	75,2621
7	62,2	60,4333	56,1046	64,7621
8	70,1	73,5	69,1712	77,8288
9	89,5	89,5583	85,2296	93,8871
10	70,4	71,7583	67,4296	76,0871
11	62,1	61,2583	56,9296	65,5871
12	74,9	74,325	69,9962	78,6538

Esta tabla contiene información acerca de los valores de % de TiO₂ Obtenido generados usando el modelo ajustado. La tabla incluye:

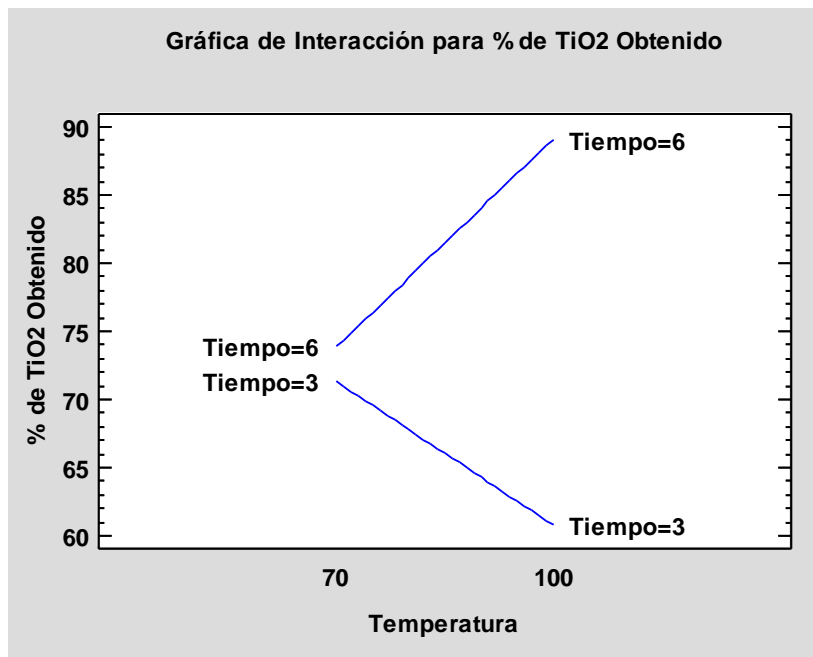
- (1) los valores observados de % de TiO₂ Obtenido (si alguno)
- (2) el valor predicho de % de TiO₂ Obtenido usando el modelo ajustado
- (3) intervalos de confianza del 95,0% para la respuesta media

Cada ítem corresponde a los valores de los factores experimentales en una fila específica de su archivo de datos.

Camino de Máximo Ascenso para % de TiO₂Obtenido

		<i>Predicción para</i>
<i>Temperatura</i>	<i>Tiempo</i>	<i>% de TiO₂ Obtenido</i>
<i>(°C)</i>	<i>(horas)</i>	
85,0	4,5	73,7667
86,0	4,89304	75,9799
87,0	5,13943	77,5796
88,0	5,34123	79,0526
89,0	5,51949	80,4929
90,0	5,68288	81,9375

Esta ventana despliega el trayecto de máximo ascenso (o descenso). Este es el trayecto, desde el centro de la región experimental actual, a través del cual la respuesta estimada cambia más rápidamente con un cambio menor en los factores experimentales. Indica buenas características para ejecutar experimentos adicionales si el objetivo es incrementar o decrementar % de TiO₂ Obtenido. Actualmente, 6 puntos se han generado cambiando Temperatura en incrementos de 1,0 °C.



Gráfica de Efectos Principales para % de TiO₂ Obtenido

