

ESTUDIO PRELIMINAR COMPARATIVO DE LA LIXIVIACIÓN DE ARENAS TITANÍFERAS EN DIFERENTES MEDIOS ÁCIDOS, EN UN REACTOR PARR

Mario Rodríguez^b, Fabián Maure^b, Gustavo Rosales^b, M. del C. Ruiz^a y F. Tunez^{a,b}

^aInstituto de Investigaciones en Tecnología en Química (INTEQUI)-UNSL-CONICET
CC 290, CP 5700 San Luis-Capital

^bInstituto de Ciencias Básicas (ICB) UNCuyo, Av. Libertador 80, CP 5500 Mendoza.

e-mail: mrodriguez@uncu.edu.ar; mruiz@unsl.edu.ar

e-mail: mrodriguez@uncu.edu.ar¹; fmtunez@unsl.edu.ar²

RESUMEN

El agotamiento progresivo de los minerales de alta ley para la obtención de metales ha llevado a buscar fuentes alternativas para la recuperación de éstos. En este sentido, las arenas titaníferas son una opción viable para la obtención de titanio.

En este trabajo se presentan los resultados preliminares de la lixiviación de arenas titaníferas del sur de la provincia de Buenos Aires (Argentina), en un autoclave de laboratorio, de 450 ml de capacidad. Las variables estudiadas fueron: diferentes ácidos (HF, H₂SO₄, H₂C₂O₄ y mezclas de estos ácidos); la concentración del agente lixivante (comprendida entre 5 y 15% v/v) y la temperatura (entre 75 y 123°C). Las demás variables operativas fueron mantenidas constantes en todos los ensayos, así la velocidad de agitación fue de 330 rpm, el tiempo de reacción de 80 min y la relación sólido líquido de 1,8% p/v.

Los resultados obtenidos hasta el momento indican que el aumento de la concentración del agente lixivante, de la temperatura, y el tratamiento con las mezclas de ácidos favorecen la reacción de disolución de las arenas titaníferas. Una disolución mayor al 80% de estas arenas se logra trabajando a una temperatura de 123°C, con una mezcla de HF al 15% (v/v) y H₂SO₄ al 10% (v/v).

Palabras Clave: arenas titaníferas, lixiviación, HF, titanio.

INTRODUCCION

El titanio es un metal extremadamente útil, debido a que combina sus cualidades mecánicas de dureza, ligereza y resistencia con la propiedad de ser biocompatible, es decir, los tejidos del cuerpo humano toleran su presencia, razón por la cual actualmente es ampliamente utilizado en la fabricación de materiales de uso en medicina, tales como prótesis de caderas y rodilla, tornillos óseos, placas antitrauma, implantes dentales, válvulas cardíacas y marcapasos. Además, este metal es componente del instrumental quirúrgico, como por ejemplo bisturís, tijeras, etc. (Habashi, 1997).

Por otra parte, debido a las propiedades mecánicas antes mencionadas existe un gran consumo de titanio en industrias como la naval, automovilística, textil, energética, aeronáutica, espacial, militar y de relojería (Habashi, 1997).

El titanio no se encuentra libre en la naturaleza. Los minerales que poseen una mayor concentración de este metal son el rutilo (TiO₂) y la ilmenita (FeOTiO₂), además de la

anatasa y la brookita (ambas son también TiO_2). Luego, como depósitos con menor contenido se encuentran las arenas titaníferas (Habashi, 1997).

Para obtener titanio puro a partir de los minerales que lo contienen generalmente se utiliza el llamado Método de Kroll, que consiste en la reducción de tetracloruro de titanio con magnesio molido, en una atmósfera de argón para evitar la oxidación. El TiCl_4 es obtenido previamente mediante un proceso de cloración a 700-1200°C, en el cual los cloruros formados se separan por destilación (Housecroft y Sharpe, 2006).

Otro método usado para obtener este elemento a partir de ilmenita es el procesamiento del mineral con H_2SO_4 concentrado, en recipiente cerrado a 170-200°C, obteniéndose un precipitado de TiO_2 deshidratado relativamente puro (Habashi, 1997).

La utilización de ácido clorhídrico como agente lixiviante, dirigida al beneficio o disolución de concentrados titaníferos, ha sido motivo de numerosos trabajos, los cuales son estudios particulares de difícil compatibilización, por cuanto al trabajar sobre concentrados de composiciones, estructuras y texturas diferentes presentan reactividades muy disímiles y por consiguiente comportamientos diversos. Entre ellos podemos mencionar los realizados por Tedesco y Rumi (1978) quienes encontraron que las lixiviaciones en HCl son selectivas para Fe y Ti. En este mismo medio, Tavani y col. (1981) lograron concentrar en el residuo Ti, disolviendo prácticamente todo el Fe presente en las arenas. Años más tarde, Sarno y Avanza (1987) propusieron un método apropiado para lixiviar arenas titaníferas, el cual consiste en sucesivas lixiviaciones a bajas concentraciones de HCl, aumentando de este modo la disolución de Fe y disminuyendo la de Ti, y logrando mayor selectividad en el proceso. Estos mismos autores también realizaron estudios cinéticos en los cuales recomiendan que, para cada caso en particular deban, indefectiblemente, realizarse las experiencias cinéticas y sólo usar estos resultados para el diseño dentro del rango de variables estudiadas, debido a la complejidad de la muestra.

El objetivo de este trabajo es realizar un estudio preliminar sobre la influencia que ejercen diferentes variables operativas sobre la disolución en medio ácido de arenas titaníferas, usando un sistema cerrado. Estos resultados serán utilizados posteriormente para evaluar si esta metodología es una alternativa viable para la recuperación de titanio de fuentes secundarias que lo contienen y así aprovechar estos recursos naturales.

PARTE EXPERIMENTAL

Las arenas titaníferas utilizadas en este trabajo fueron extraídas de la Bahía de San Blas, situada en la localidad de Bahía Blanca en la Provincia de Buenos Aires, Argentina. El contenido de titanio que poseen estas muestras es del 4%, determinado por el método de la adición del estándar mediante fluorescencia de rayos X (FRX), en un equipo Philips PW 1400. El tamaño de partícula está comprendido entre -297 +105 μm .

La caracterización del mineral mediante difracción de rayos X (DRX) fue llevada a cabo en un difractómetro Rigaku D-Max III C, operado a 35 kV y 30 mA, usando la radiación $\text{K}\alpha$ del Cu y filtro de Ni, $\lambda = 0,15418 \text{ nm}$. El difractograma de las arenas titaníferas previamente calcinadas se muestra en la Figura 1. En ella se observa que la composición mineralógica es la siguiente: ilmenita (JCPDS 3-781), magnetita (JCPDS 11-614), cuarzo (JCPDS 33-1161), rutilo (JCPDS 21-11276) y olivino (JCPDS 80-942).

La morfología del mineral fue estudiada a través de microscopía electrónica de barrido (SEM) en un microscopio LEO 1450VP, y la composición semicuantitativa de algunas partículas fue obtenida mediante microanálisis con sonda de electrones (EPMA) usando un espectrómetro de rayos X dispersivo en energía EDAX Genesis 2000. La Figura 2 muestra una micrografía del mineral sin tratar, previamente calcinado. En ella se observa que las partículas exhiben bordes y formas irregulares y, algunas presentan caras planas.

El análisis mediante EDS de las partículas marcadas en la Figura 2, indicó que estas arenas tienen altos contenidos de Fe y O, y cantidades pequeñas de Mg, Ca y Ti. El alto contenido de Fe se debe a la presencia de magnetita (Fe_3O_4) y de ilmenita (FeTiO_3). Estos resultados son coincidentes con los obtenidos mediante DRX.

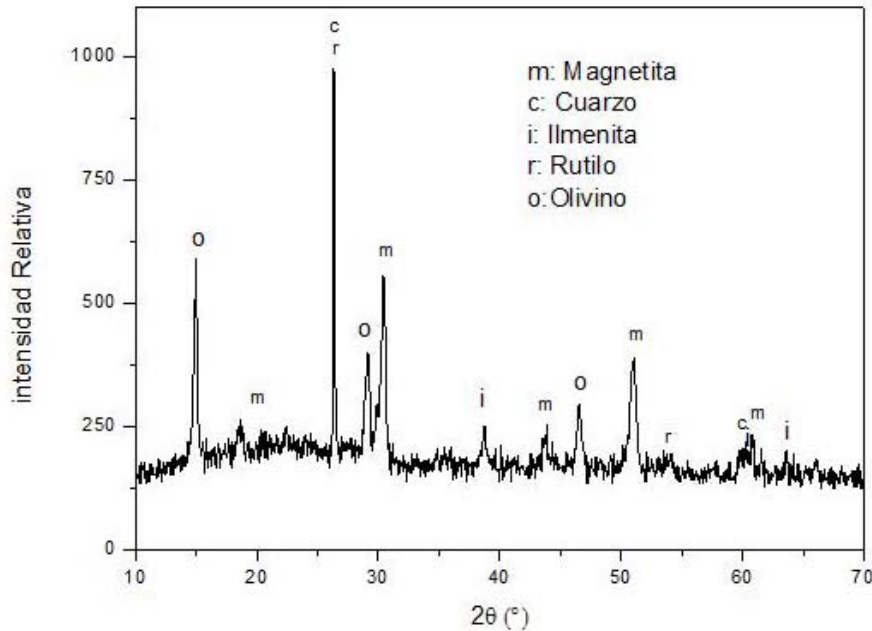


Figura 1. Difractograma del mineral sin tratar.

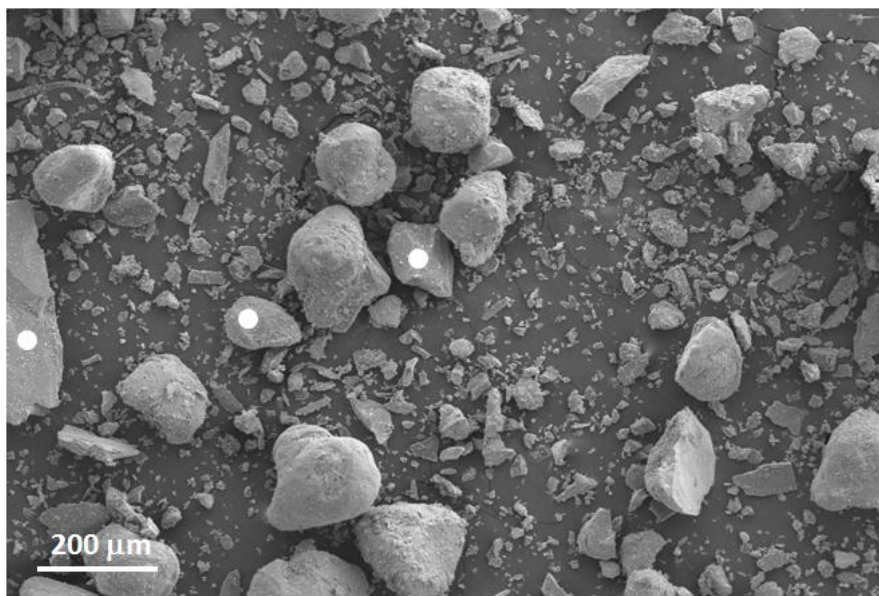


Figura 2. Micrografía del mineral sin tratar.

Los demás reactivos utilizados fueron de calidad pro analisis.

Los ensayos experimentales fueron realizados en un reactor Parr, construido en aleación Monel, de 450 ml de capacidad, provisto de agitación electromagnética, un manto calefactor y una unidad de control.

Procedimiento

Una masa de 5 g de mineral se colocó en el reactor y se le añadió un volumen de 275 ml de la solución lixivante. Luego, se hizo burbujear N₂ con el objeto de eliminar el aire y disminuir así los efectos corrosivos sobre el reactor del O₂ disuelto en el medio HF caliente. La mezcla fue posteriormente calentada con agitación y un programa de calentamiento comprendido entre 5 y 10°C/min, según la temperatura de trabajo. El tiempo de reacción se tomó a partir del momento en que se alcanzó la temperatura fijada para cada ensayo.

Luego de transcurrido el lapso de duración del ensayo, se dejó enfriar el reactor durante aproximadamente 25 min, sin agitación. El contenido del reactor fue luego filtrado a través de papel de filtro banda azul. Posteriormente el papel con el filtrado fue secado, calcinado y finalmente se pesó el residuo obtenido.

El transcurso de la reacción de disolución fue seguido por la siguiente expresión:

$$X\% = (m_i - m_f / m_i) \times 100 \quad (1)$$

donde X% es disolución; m_i , es la masa inicial del mineral y m_f , es la masa final del residuo después de la lixiviación.

Algunos residuos fueron caracterizados mediante DRX, SEM y EDS.

Las variables operativas estudiadas fueron: diferentes medio lixiviantes; temperatura de lixiviación; velocidad de agitación y tiempo de reacción. El tamaño de partícula fue -297 +105 μm para todos los ensayos.

Los agentes lixiviantes fueron: HF; H₂C₂O₄; H₂ SO₄; HF-H₂C₂O₄ y HF-H₂ SO₄.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Efecto del medio lixivante

La Tabla 1 muestra los valores de disolución obtenidos a 123°C, para los diferentes ácidos y mezclas de ácidos, una relación sólido-líquido de 1,82 % (p/v), una velocidad de agitación de 330 rpm y 80 min de reacción.

Tabla 1. Efecto de diferentes medios lixiviantes

Agente lixivante	Disolución X%
HF (15% v/v)	59,52
H ₂ C ₂ O ₄ (10% p/v)	23,20
H ₂ SO ₄ (10% v/v)	29,42
H ₂ C ₂ O ₄ (10% p/v)-HF (15% v/v)	31,90
H ₂ SO ₄ (10% v/v)-HF (15% v/v)	81,73

El análisis de la Tabla 1 muestra que la extensión de la disolución varía con según el agente lixivante ensayado. Las mayores disoluciones se logran trabajando con una mezcla de HF-H₂SO₄ y con HF. El tratamiento con la mezcla HF-H₂C₂O₄ conduce a bajas disoluciones del mineral.

Efecto del tiempo y de la temperatura de reacción

Los resultados de la influencia de la temperatura y del tiempo de reacción sobre la disolución de las arenas titaníferas se muestran en las Tabla 2a y b, respectivamente. La relación sólido-líquido y la velocidad de agitación fueron 1,82% y 330 rpm, respectivamente.

El tipo y la concentración del agente lixivante fueron seleccionados teniendo en cuenta los resultados presentados en la Tabla 1.

Tabla 2a. Efecto de la temperatura

Agente lixivante	Temperatura (°C)	Disolución X%
HF (15% v/v)	75	51,63
	123	59,52
H ₂ SO ₄ (10% v/v)-HF (15% p/v)	75	69,30
	123	81,73

Tabla 2b. Efecto del tiempo de lixiviación

Agente lixivante	Tiempo (min)	Disolución X%
HF (15% v/v)	80	59,52
	120	65,35
H ₂ SO ₄ (10% v/v)-HF (15% p/v)	80	81,73
	120	86,80

Los resultados presentados en las Tablas 2a y b muestran que con el aumento de la temperatura y del tiempo de reacción también lo hace la disolución de las arenas, para los dos medios lixivantes estudiados. Estos resultados son los esperados para una reacción de disolución sólido-líquido ya que la magnitud de la disolución de los metales presentes en el sólido depende de la temperatura (la regla general es que con el aumento de la misma aumenta la extensión de la disolución). Además debe tenerse en cuenta que el aumento de la temperatura incrementa también la reactividad de los sólidos (Habashi, 1980; Quiroga y col. 1996).

Por otro lado, las reacciones sólido-reactivo fluido por lo general son lentas, por lo tanto es de esperar que aumente la disolución con el tiempo de reacción (Habashi, 1980; Quiroga y col., 1996). Resultados similares a los nuestros fueron obtenidos por Sarno y Avanza, (1986 y 1987a,b) quienes realizaron estudios cinéticos en arenas titaníferas provenientes del río Paraná en los medio sulfúrico y clorhídrico, encontrando en ambos casos que el aumento del tiempo de reacción incrementa la disolución de estas arenas.

Efecto de la concentración del agente lixivante

Los ensayos de lixiviación del mineral con diferentes concentraciones HF y HF-H₂SO₄, fueron llevados a cabo a dos temperaturas y un tiempo de reacción de 80 min. Se usó una relación sólido-líquido de 1,82 % (p/v) y una velocidad de agitación de 330 rpm. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Efecto de la concentración del medio lixivante a distintas temperatura

Agente Lixivante	Temperatura °C	Disolución X%
HF (5% v/v)	75	44,47
HF (15% v/v)		51,63
HF (5% v/v)	123	48,30
HF (15% v/v)		59,52
H ₂ SO ₄ (10% v/v) y HF (5% v/v)	75	52,52
H ₂ SO ₄ (10% v/v) y HF (15% p/v)		69,30
H ₂ SO ₄ (10% v/v) y HF (5% v/v)	123	70,29
H ₂ SO ₄ (10% v/v) y HF (15% p/v)		81,73

En la Tabla 3 se observa que al aumentar la concentración del agente lixivante también, en ambos casos, lo hace la disolución del mineral, esto se debe a que en aquellas reacciones sólido-fluido en las cuales se forman productos solubles, su extensión depende de la concentración/es del o de los reactivo/s lixiviantes. Además, este fenómeno se ve favorecido por el aumento de la temperatura, la cual no solo incrementa la actividad de los iones responsables de la disolución del sólido sino también la solubilidad de los compuestos formados. Estos resultados son similares a los encontrados por Sarno y Avanza (1987) en los ensayos de lixiviación de arenas titaníferas con HCl, quienes informaron que el aumento en la concentración del ácido conduce a lixivitaciones poco selectivas, por cuanto se extraen elevados porcentajes de Fe y Ti.

Caracterización de los residuos

La caracterización de los residuos se realizó usando las técnicas de DRX, SEM y EDS. La caracterización mediante DRX de los residuos provenientes de diferentes condiciones de lixiviación se muestra en la Figura 3.

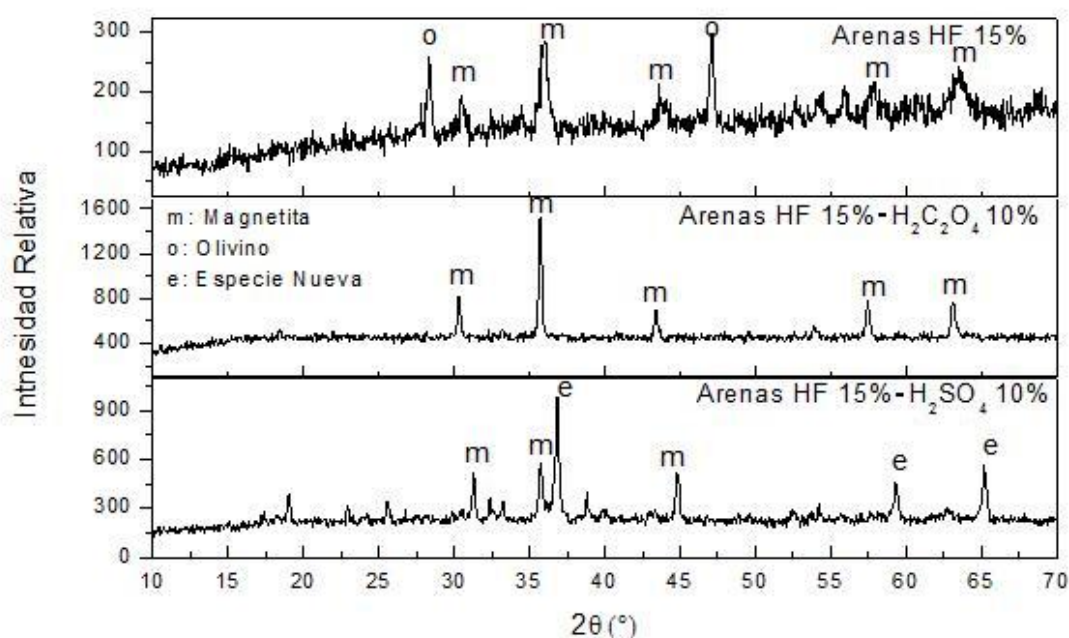


Figura 3. Difractogramas de los residuos de la disolución a 123°C, en diferentes medios lixiviantes.

En estos difractogramas se han identificado las líneas de difracción correspondientes a la magnetita, ello nos permite decir que la ilmenita y el cuarzo han reaccionado casi completamente. En el difractograma del residuo proveniente de la disolución en HF se observó la presencia de olivino y magnetita, y en el obtenido luego de tratar el mineral con HF-H₂SO₄ se detectaron líneas de difracción correspondientes a la aparición de una nueva fase cristalina que no ha podido ser identificada por la base de datos que posee el equipo de difracción de rayos X utilizado.

Las Figuras 4 y 5 muestran las micrografías SEM de dos residuos obtenidos en distintas condiciones de lixiviación. En la Figura 5 se han marcado con un punto blanco las partículas que fueron analizadas mediante EDS.

En la Figura 4 se observa que las partículas del mineral son atacadas selectivamente sobre una zona, y alrededor de la partícula se aprecian pequeños fragmentos del mineral disgregado debido al avance de la reacción. La Figura 5 muestra la formación de una nueva

estructura cristalina aún no identificada. El análisis de las partículas correspondientes a esta fase (partículas marcadas) indica que éstas poseen un alto contenido de O, F, Mg y Al y de Ca en menor cantidad.

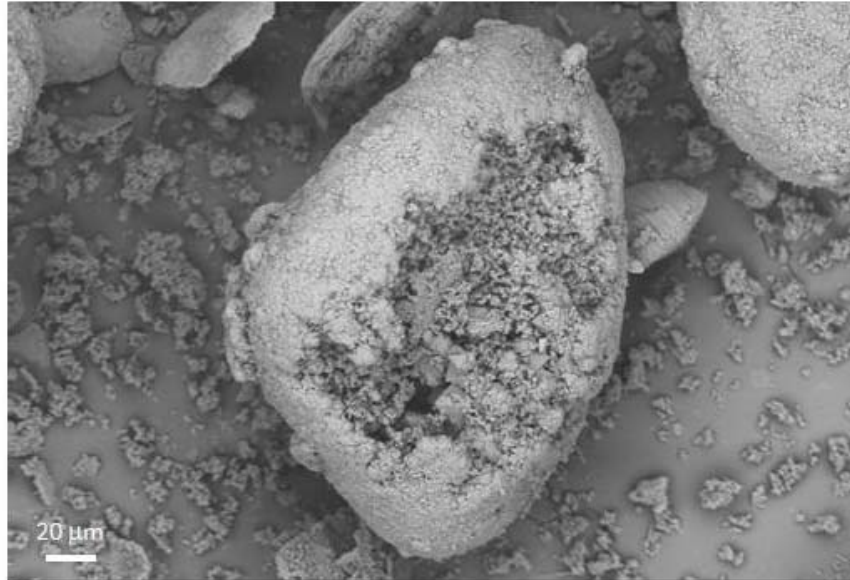


Figura 4. Micrografía del residuo de la lixiviación a 123°C con HF al 15%v/v.

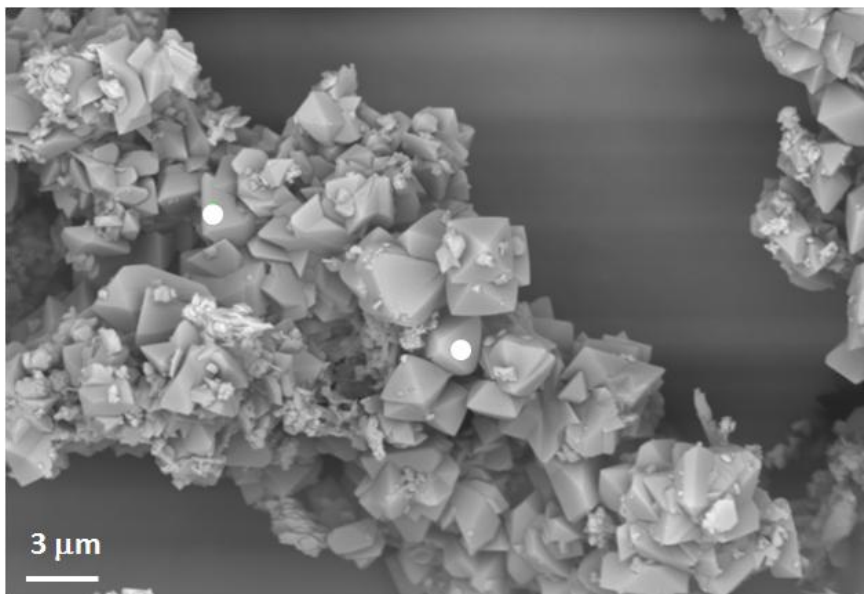


Figura 5. Micrografía del residuo de la lixiviación a 123°C, con HF15%v/v -H₂SO₄ al 10% v/v.

CONCLUSIONES

1. Un medio lixivante compuesto por HF o por una mezcla de H₂SO₄-HF produce una buena disolución de las arenas titaníferas investigadas.

2. La lixiviación a presión de las arenas titaníferas con una mezcla de H₂SO₄ (10%v/v)-HF (15% v/v) permite la disolución en una extensión mayor al 80% del sólido, a una temperatura de 123°C y en un tiempo de reacción de 80 minutos.
3. La temperatura de lixiviación, el tiempo de reacción y la concentración de la fase fluida tienen marcada influencia sobre la disolución de los minerales contenidos en estas arenas titaníferas, en las condiciones estudiadas.
4. A partir de los resultados obtenidos, en este trabajo preliminar, consideramos de interés continuar investigando sobre el estudio cinético químico de la extracción de Ti.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad Nacional de San Luis, al Instituto de Ciencias Básicas de la Universidad Nacional de Cuyo, a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT), Fondo para la Investigación Científica y Tecnológica (FONCyT) y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por el soporte financiero brindado.

REFERENCIAS

- HABASHI, F. *Principles of Extractive Metallurgy*. Vol. I. Gordon and Breach Science Publishers, Inc. New York, 1980.
- HABASHI, F. *Handbook of extractive metallurgy*. Vol. II. Wiley-VCH, República Federal de Alemania, 1997.
- HOUSECROFT, C. and SHARPE, A. *Química Inorgánica*. 2º Ed. Editorial Pearson Prentice Hall. España, 2006.
- QUIROGA, O. D., AVANZA J. R. and FUSCO, A. J. *Modelado Cinético de las Transformaciones Fluido-Sólido Reactivo*. Editorial Universitaria de la Universidad del Nordeste (EUDENE), Corrientes, 1996
- SARNO, M.C. y AVANZA, J.R. *Caracterización y concentración de arenas titaníferas sedimentadas por el río Paraná*. *Facena*, 6, 279-290, 1986.
- SARNO, M.C. y AVANZA, J.R. *Análisis cinético de la lixiviación de un mineral concentrado*. *Facena*, 6, 259-270, 1986.
- SARNO, M.C. y AVANZA, J.R. *Lixiviación de arenas titaníferas con ácido clorhídrico*. *Facena* 7, 265-270, 1987a.
- SARNO, M.C., AGLIETTI, E. SCIAN, A. PORTO LÓPEZ, J, y AVANZA, J.R. *Influencia de tratamientos mecanicoquímicos en la cinética de lixiviación de hierro y titanio en arenas titaníferas*. *Facena* 7, 235-244, 1987b.
- TAVANI, E.I., TEDESCO P.H.y KRENKEL T.G. *Beneficio de las arenas titaníferas de Bahía San Blas por vía hidrometalúrgica*. *Rev. Latin. Amer. Ing. Qca. y Qca. Aplic.*, 77, 13-24, 1981.
- TEDESCO, P.H. y RUMI, V.B. *Estudio de la factibilidad de la recuperación de titanio a partir de arenas titaníferas mediante extracción con fosfato de tributilo*. *Ind. y Qca.*, 247, 44, 1978.
- Card N° 3-781 JCPDS Powder Diffraction File, 1993.
- Card N° 11-614 JCPDS Powder Diffraction File, 1993.
- Card N° 33-1161 JCPDS Powder Diffraction File, 1993.
- Card N° 21-1276 JCPDS Powder Diffraction File, 1993.
- Card N° 80-942 JCPDS Powder Diffraction File, 1993.