



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y MATERIALES

PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIAS EN
METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES

PROCESO SUSTENTABLE DE REDUCCIÓN CARBOTÉRMICA DE ILMENITA CON
BAGAZO DE AGAVE Y SEPARACIÓN POR LIXIVIACIÓN ÁCIDA PARA LA
OBTENCIÓN DE TiO_2

Tesis que para obtener el Grado de
Doctor en Ciencias en Metalurgia y Ciencias de los Materiales presenta:

MC. MIGUEL ÁNGEL MARTÍNEZ PONCE

Director de tesis

DRA. NOEMÍ ORTIZ LARA

Co-director de tesis

DRA. DIANA FABIOLA CHOLICO GONZÁLEZ

Morelia, Michoacán a febrero de 2025



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y MATERIALES

Of. Núm. ST/IIMM-07-2025

Morelia Mich., 10 de febrero de 2025

Dr. Noemí Ortiz Lara	Presidenta
Dra. Diana Fabiola Cholico González	Co-directora
Dr. Ramiro Escudero García	Vocal
Dr. Mario Ávila Rodríguez	Vocal
Dr. Ricardo Morales Estrella	Vocal
Dr. Víctor Hugo López Morelos	Suplente

Por medio de la presente, me permito comunicar a Ustedes que han sido designados para formar parte de la mesa sinodal que realizará el examen de grado el **M. C. MIGUEL ÁNGEL MARTÍNEZ PONCE**, quien está inscrito en el programa de Doctorado en Ciencias en Metalurgia y Ciencias de los Materiales. En este contexto, les pedimos hacer la revisión de tesis en tiempo y forma en TRES SEMANAS para culminar a la brevedad posible el proceso de titulación del estudiante y cumplir con los indicadores que marca la SECIHTI para continuar siendo un Programa reconocido como Posgrado Nacional de Calidad.

Esperando contar con su valiosa participación, agradecemos la prioridad que en sus actividades le pueda dar a esta importante actividad académica.

U. M. S. N. H.



Dr. Jorge Alejandro Verduzco Martínez
Subdirector Técnico

Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo

#HumanistaPorSiempre

AGRADECIMIENTOS

A mis padres, porque de ellos vengo. A mi madre por enseñarme resiliencia, a mi padre por enseñarme a hacerme preguntas.

A mis amigos y familiares, por los consejos, el apoyo y su siempre estar.

A Dios, por permitirme la experiencia humana.

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencia y Tecnología por la beca autorizada (820109/737402).

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo por darme la oportunidad de estudiar el posgrado de Doctorado en Ciencias en Metalurgia y Ciencias de los Materiales.

Al Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales por los recursos materiales y la infraestructura proporcionada para la realización de la presente investigación.

A la Dra. Diana Fabiola Cholico González y a la Dra. Noemí Ortiz Lara, por la disposición, por la paciencia y el aprendizaje.

A la Mtra. María Remedios Cisneros Magaña por el apoyo total en el laboratorio de análisis químico.

Al Dr. Víctor Hugo López Morelos, por las facilidades dadas para realizar caracterización por Difracción de Rayos X.

Al Mtro. Jesús Armando Vargas Correa y al Dr. Gonzalo Viramontes Gamboa, por el apoyo en la cuantificación de titanio.

ÍNDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS.....	i
ÍNDICE DE FIGURAS	v
ÍNDICE DE TABLAS	xi
ABREVIATURAS	xii
RESUMEN	xiii
ABSTRACT	xiv
CAPÍTULO 1 . INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Objetivos	3
1.1.1 Objetivo general.....	3
1.1.2 Objetivos específicos.....	3
1.2 Justificación.....	4
1.3 Hipótesis.....	5
1.4 Metas científicas.....	5
CAPÍTULO 2 . REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	6
2.1 Titanio	6
2.2 Tratamiento de ilmenita	8
2.2.1 Oxidación de ilmenita.....	12
2.2.2 Reducción de ilmenita	15
2.2.2.1 Reducción en atmósfera inerte	16
2.2.2.2 Reducción en vacío	26
2.2.2.3 Termodinámica de la reducción de ilmenita.....	27
2.2.3 Lixiviación.....	30
2.2.3.1 Lixiviación directa.....	31
2.2.3.2 Lixiviación de ilmenita reducida	35
2.2.3.3 Lixiviación reductora con hierro metálico.....	41
2.3 Procesos combinados	43
2.4 Procesos sustentables	46
2.4.1 Biomasa.....	47
2.4.2 Procesos de reducción con biomasa.....	49

2.4.3	<i>Bagazo de agave</i>	52
CAPÍTULO 3 . DESARROLLO EXPERIMENTAL		57
3.1	Materiales y reactivos	58
3.2	Reducción	58
3.2.1	<i>Temperatura y relación I/BA</i>	60
3.2.2	<i>Tiempo</i>	60
3.2.3	<i>Flujo de gas Ar</i>	60
3.2.4	<i>Tamaño de partícula de BA</i>	60
3.3	Lixiviación	61
3.3.1	<i>Tiempo</i>	61
3.3.2	<i>Concentración de HCl</i>	62
3.3.3	<i>Relación sólido/líquido (S/L)</i>	62
3.3.4	<i>Temperatura</i>	62
3.4	Termodinámica y diagramas de equilibrio	62
3.5	Caracterización	63
3.6	Discusión de resultados	64
CAPÍTULO 4 . RESULTADOS Y DISCUSIÓN		66
4.1	Caracterización de la materia prima	66
4.1.1	<i>Caracterización de la ilmenita</i>	66
4.1.2	<i>Caracterización del bagazo de agave</i>	71
4.1.3	<i>Caracterización del carbón vegetal</i>	75
4.2	Reducción carbotérmica	76
4.2.1	<i>Efecto de la temperatura y relación I/BA en la reducción de ilmenita</i>	76
4.2.2	<i>Efecto del tiempo de residencia</i>	88
4.2.3	<i>Efecto del flujo de argón</i>	91
4.2.4	<i>Efecto del tamaño de partícula</i>	94
4.2.5	<i>Reducción de ilmenita con carbón activado</i>	95
4.2.6	<i>Caracterización de las muestras reducidas por MEB y FTIR</i>	99
4.3	Análisis termodinámico	102
4.4	Lixiviación	106
4.4.1	<i>Diagramas de Pourbaix y de especiación</i>	106

4.4.2 Lixiviación directa de ilmenita.	110
4.4.2.1 Efecto del tiempo y la concentración de HCl en la lixiviación de Fe.....	110
4.4.2.2 Efecto del tiempo y la concentración de HCl en la lixiviación de Ti.....	111
4.4.2.3 Relación molar de disolución Fe/Ti.....	113
4.4.3 Lixiviación de ilmenita reducida	114
4.4.3.1 Efecto del tiempo y la concentración de HCl en la lixiviación de Fe ⁰	114
4.4.3.2 Efecto del tiempo y la concentración de HCl en la lixiviación de Ti.....	116
4.4.3.3 Efecto de la relación Sólido/Líquido.....	118
4.4.3.4 Efecto de la temperatura	120
CAPÍTULO 5 . CONCLUSIONES	123
5.1 Recomendaciones	125
5.2 Trabajo futuro.....	126
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	127

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Patrones de DRX para la ilmenita cruda y oxidada [3].	12
Figura 2.2. Micrografía de MEB que muestra la formación de micro grietas en la partícula de ilmenita oxidada [9].	13
Figura 2.3. Influencia de la temperatura durante la oxidación de arenas titaníferas [51].	14
Figura 2.4. Caracterización por DRX y cinética de reducción con grafito de arenas titaníferas. T=1423 K – 1623 K (1150 °C – 1350 °C), t=2.5-30 min, Flujo de Ar=3 L/min, relación molar C/O=1/1 [31].	17
Figura 2.5. Difractogramas de arenas titaníferas reducidas con grafito a temperaturas entre 1423 K y 1623 K (1150 °C – 1350 °C). Flujo de Ar=3 L/min, t=30 min, relación molar C/O=1/1[31].	18
Figura 2.6. Efecto del tiempo y la temperatura en la pérdida de masa de muestras de ilmenita reducidas con grafito 98%. T=1100 – 1400 °C, t=0 – 120 min, flujo de Ar de 1 L/min [13].	21
Figura 2.7. Pérdida de masa durante la reducción carbotérmica de ilmenita con carbón activado en función de la temperatura, indicando la secuencia de reacciones. Ar 80 mL/min, relación másica ilmenita:carbón 4:1. [52].	21
Figura 2.8. Efecto del tiempo y el tamaño de partícula en la reducción con grafito de un concentrado de ilmenita. T=1350 °C. SP7: -90 +75 µm, SP8: -106 +90 µm, SP9: -125 +106 µm [11].	23
Figura 2.9. Porcentaje de hierro reducido como función del tiempo y la temperatura [53].	24
Figura 2.10. Patrones de difracción de las muestras reducidas al vacío a diferentes temperaturas usando coque como reductor. T=1200, 1300 y 1400 °C, t= 60 min, %C=12% [58].	27
Figura 2.11. Energía libre de Gibbs como función de la temperatura para las reacciones de reducción (18)-(21). Presión de 10 Pa y 1 atm [15].	28
Figura 2.12. Diagrama de predominancia para el sistema Ti-O. P=10 Pa [57].	29
Figura 2.13. Efecto del tiempo en la eficiencia de lixiviación de arenas titaníferas. T=90 °C, HCl 4M, relación sólido/líquido de 1/5 [8].	32
Figura 2.14. Efecto del tiempo en la lixiviación directa de ilmenita con HCl. T=110 °C, HCl 20%, relación ilmenita/ácido de 1/7.3 g/g [7].	33

Figura 2.15. Fracción de ilmenita disuelta en función del tiempo y la concentración de HCl. Temperatura de 55 °C. Relación sólido/líquido de 10 g/L. Agitación de 360 rpm [41].	34
Figura 2.16. Porcentajes de hierro y titanio lixiviado de los productos de reducción obtenidos a las diferentes temperaturas. Líneas punteadas horizontales indican la disolución del material sin reducir. Relación molar ilmenita:carbón de 1:4, t=24 h, HCl 3%, temperatura ambiente [62].	36
Figura 2.17. Efecto del tiempo de disolución en la composición del rutilo sintético [65].	38
Figura 2.18. Porcentaje de hierro metálico residual en función del tiempo de lixiviación y de la concentración de CH ₃ COOH y CH ₃ COONa como catalizadores [66].	39
Figura 2.19. Difractogramas de (a) concentrado de ilmenita, (b) ilmenita reducida y (c) residuo del lixiviado. (♦ FeTiO ₃ ; • Ti ₂ O ₃ ; ♠ Fe ; ∇ TiC; ■ Fe ₂ O ₃ ; ◇ Ti ₃ O ₅) [68].	40
Figura 2.20. Eficiencia de disolución de hierro y titanio en función del tiempo en presencia de polvos metálicos de hierro [7].	42
Figura 2.21. Efecto del tiempo y la temperatura en el porcentaje de disolución de hierro [9]. ...	44
Figura 2.22. Efecto del tiempo y la concentración de HCl en la eficiencia de lixiviación [9].	44
Figura 2.23. Rendimiento de extracción de Fe y Ti en la ilmenita pretratada con oxidación, reducción y activación mecánica. [HCl]=20%, T=105 °C [69].	46
Figura 2.24. Efecto de la relación Fe ₂ O ₃ /biomasa (r) en la composición de los gases producidos (φ) [19].	49
Figura 2.25. Patrones de difracción de rayos X de la muestra inicial sin reducir y muestras reducidas a diferentes temperaturas [24].	50
Figura 2.26. Análisis de DRX de las muestras de ilmenita reducidas usando biomasa de palma. Tiempo de reducción 60 min [79].	51
Figura 2.27. Morfología de las fibras del agave. Micrografías de (a) sección transversal de una fibra de bagazo de agave. (b) sección longitudinal de la fibra [25].	53
Figura 2.28. Difractograma de rayos X de las fibras del agave azul mexicano [25].	54
Figura 2.29. Análisis termogravimétrico de la pirólisis de bagazo de agave [24].	55
Figura 3.1. Diagrama de flujo que describe la secuencia de las etapas, las variables y sus rangos de estudio, además de las técnicas de caracterización que se implementaron.	57
Figura 3.2. Esquemas de calentamiento probados para la reducción de ilmenita con bagazo de agave a diferentes relaciones Mineral/Bagazo de agave. a) Rampa directa a 1000 °C, b) Rampa con reposo a 300 °C. Velocidad de calentamiento de 5 °C/min.	59

Figura 4.1. Micrografía del reactivo de ilmenita con medidas de sus partículas.	67
Figura 4.2. Distribución de tamaño de partícula del reactivo de ilmenita. Representación como cantidad absoluta.	68
Figura 4.3. Distribución de tamaño de partícula del reactivo de ilmenita. Representación como cantidad acumulada.	69
Figura 4.4. Patrón de difracción del reactivo de ilmenita.....	70
Figura 4.5. Pureza calculada para el reactivo de ilmenita.	71
Figura 4.6. Micrografía de la sección longitudinal de una fibra de bagazo de agave. Magnificación de 500X.	72
Figura 4.7. Patrones de difracción del bagazo de agave y del residuo carbonáceo de pirólisis a diferentes temperaturas.....	74
Figura 4.8. Patrón de difracción de rayos X del reactivo de carbón vegetal activado.	75
Figura 4.9. Patrones de difracción del reactivo de ilmenita y los productos de reducción obtenidos con las diferentes relaciones I/BA a 800 °C empleando el esquema de calentamiento directo. Tiempo de residencia de 30 minutos.	76
Figura 4.10. Patrones de difracción del reactivo de ilmenita y los productos de reducción obtenidos con las diferentes relaciones I/BA a 800 °C empleando precalentamiento a 300 °C. Tiempo de residencia de 30 minutos.	77
Figura 4.11. Patrones de difracción del reactivo de ilmenita y los productos de reducción obtenidos con las diferentes relaciones I/BA a 900 °C empleando calentamiento directo. Tiempo de residencia de 30 minutos.....	78
Figura 4.12. Patrones de difracción del reactivo de ilmenita y los productos de reducción obtenidos con las diferentes relaciones I/BA a 900 °C empleando precalentamiento a 300 °C. Tiempo de residencia de 30 minutos.	79
Figura 4.13. Patrones de difracción del reactivo de ilmenita y los productos de reducción obtenidos con las diferentes relaciones I/BA a 1100 °C empleando el esquema de calentamiento directo. Tiempo de residencia de 30 minutos.	80
Figura 4.14. Patrones de difracción del reactivo de ilmenita y los productos de reducción obtenidos con las diferentes relaciones I/BA a 1100 °C empleando precalentamiento a 300 °C. Tiempo de residencia de 30 minutos.	81

Figura 4.15. Patrones de difracción del reactivo de ilmenita y los productos de reducción obtenidos con las diferentes relaciones I/BA a 1200 °C empleando el esquema de calentamiento directo. Tiempo de residencia de 30 minutos.	82
Figura 4.16. Patrones de difracción del reactivo de ilmenita y los productos de reducción obtenidos con las diferentes relaciones I/BA a 1200 °C empleando precalentamiento a 300 °C. Tiempo de residencia de 30 minutos.	82
Figura 4.17. Porcentajes de metalización como función de la temperatura y la concentración de bagazo de agave. Esquema de calentamiento directo.	84
Figura 4.18. Porcentajes de metalización como función de la temperatura y la concentración de bagazo de agave. Tiempo de residencia 30 minutos.	85
Figura 4.19. Porcentajes de metalización como función de la temperatura y la concentración de bagazo de agave. Precalentamiento a 300 °C.	86
Figura 4.20. Patrones de difracción de los productos reducidos con exceso de BA. Relaciones I/BA de 50/50, 35/65 y 25/75. Tiempo de residencia de 30 minutos.	87
Figura 4.21. Porcentajes de metalización como función de la concentración de bagazo de agave (exceso de BA). Reducción a 1100 °C por 30 minutos.	88
Figura 4.22. Patrones de difracción de las muestras reducidas con bagazo de agave a 1100 °C usando una relación I/BA de 50/50 en diferentes tiempos de residencia.	89
Figura 4.23. Porcentajes de metalización a diferentes tiempos de residencia. Temperatura de 1100 °C, relación I/BA de 80/20 y 50/50, flujo de Ar de 480 mL/min.	90
Figura 4.24. Difractogramas de ilmenita reducida con flujos de Ar de: 0, 105, 480 mL/min. Temperatura de 1100 °C durante 30 minutos, relación I/BA de 65/35.	91
Figura 4.25. Difractogramas de ilmenita reducida con flujos de Ar de: 0, 105, 480 mL/min. Temperatura de 1100 °C durante 30 minutos, relación I/BA de 50./50.	92
Figura 4.26. Rendimiento de metalización en función del flujo de gas Ar. Reducción a 1100 °C durante 30 minutos, relación I/BA de 65/35 y 50/50.	93
Figura 4.27. Porcentajes de metalización utilizando diferentes tamaños de partícula de bagazo de agave. Temperatura de 1100 °C, relación I/BA de 65/35 y 50/50, tiempo de residencia de 30 minutos.	95

Figura 4.28. Patrones de difracción del reactivo de ilmenita y los productos de reducción obtenidos con las diferentes relaciones I/CA a 800 °C empleando el esquema de calentamiento directo. Tiempo de residencia de 30 minutos.	96
Figura 4.29. Patrones de difracción del reactivo de ilmenita y los productos de reducción obtenidos con las diferentes relaciones I/CA a 1000 °C empleando el esquema de calentamiento directo. Tiempo de residencia de 30 minutos.	97
Figura 4.30. Patrones de difracción del reactivo de ilmenita y los productos de reducción obtenidos con las diferentes relaciones I/CA a 1100 °C empleando el esquema de calentamiento directo. Tiempo de residencia de 30 minutos.	98
Figura 4.31. Porcentajes de metalización como función de la temperatura y la concentración de carbón activado. Esquema de calentamiento directo.	99
Figura 4.32. Micrografías de a) Bagazo de agave, b) Ilmenita, c), d), e) y f) para 900 °C, 1000 °C, 1100 °C y 1200 °C respectivamente.	100
Figura 4.33. Espectros de infrarrojo del reactivo de carbón activado y los productos de reducción obtenidos a 1100 °C y 1200 °C con relaciones I/BA de 80/20 y 50/50.	101
Figura 4.34. Diagrama de Ellingham para las reacciones de reducción de FeO y FeTiO ₃ con C y CO. ΔG° de las reacciones (44), (45), (46) y (49) corresponden al eje secundario.	104
Figura 4.35. Diagrama de Pourbaix para un sistema acuoso de Fe-Ti-H ₂ O a 25 °C. [Ti] y [Fe]=0.56 M, [Cl ⁻]=0.5 M.	106
Figura 4.36. Diagrama de distribución de las especies de Fe ²⁺ en función de la concentración de cloruros.	108
Figura 4.37. Diagrama de distribución de las especies de Fe ³⁺ en función de la concentración de cloruros. pH=0.3.	109
Figura 4.38. Porcentajes de lixiviación de Fe en reactivo de ilmenita como función del tiempo y la concentración de HCl. S/L=10 g/L, 360 rpm, temperatura ambiente.	111
Figura 4.39. Porcentajes de lixiviación de Ti en reactivo de ilmenita como función del tiempo y la concentración de HCl. S/L=10 g/L, 360 rpm, temperatura ambiente.	112
Figura 4.40. Relación de disolución molar Fe/Ti en reactivo de ilmenita como función del tiempo y la concentración de HCl. S/L=10 g/L, 360 rpm, temperatura ambiente.	113
Figura 4.41. Porcentajes de lixiviación de Fe metálico en ilmenita reducida como función del tiempo y la concentración de HCl. S/L=10 g/L, 360 rpm, temperatura ambiente.	115

Figura 4.42. Porcentajes de lixiviación de Ti en ilmenita reducida como función del tiempo y la concentración de HCl. S/L=10 g/L, 360 rpm, temperatura ambiente.....	116
Figura 4.43. Porcentajes de lixiviación de Fe como función de la relación sólido/líquido. [HCl]=2 M, 60 min, 360 rpm, temperatura ambiente.....	119
Figura 4.44. Porcentajes de lixiviación de Ti como función de la relación sólido/líquido. [HCl]=2 M, 60 min, 360 rpm, temperatura ambiente.	120
Figura 4.45. Porcentajes de lixiviación de Fe como función de la temperatura. [HCl]=0.1 M, 30 minutos, 360 rpm, S/L=10 g/L.	121
Figura 4.46. Porcentajes de lixiviación de Ti como función de la temperatura. [HCl]=0.1 M, 30 minutos, 360 rpm, S/L=10 g/L.	121

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Métodos de enriquecimiento de la ilmenita para producir rutilo sintético en diferentes procesos [1].....	11
Tabla 2.2. Contenidos de ilmenita y dióxido de titanio obtenidos de las muestras oxidadas a diferentes tiempos y temperaturas [51].	15
Tabla 2.3. Composición del bagazo de agave [24].....	55
Tabla 4.1. Análisis elemental por FRX del reactivo de ilmenita.	67
Tabla 4.2. Análisis de pérdida de masa durante la pirólisis de bagazo de agave a diferentes temperaturas.....	73

ABREVIATURAS

DRX	Difracción de rayos X
MEB	Microscopía electrónica de barrido
EAA	Espectroscopía de absorción atómica
FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
FRX	Fluorescencia de rayos X
ATG	Análisis termogravimétrico
S/L	Relación sólido/líquido
I/BA	Relación másica porcentual ilmenita/bagazo de agave
I/CA	Relación másica porcentual ilmenita/carbón activado
EEA	Espectroscopía de emisión atómica

RESUMEN

Esta investigación trata del proceso sustentable de reducción carbotérmica de ilmenita utilizando bagazo de agave, seguido de una separación por lixiviación ácida para la obtención de dióxido de titanio (TiO_2). La ilmenita, siendo la principal fuente de titanio, representa un recurso valioso en la industria, y su tratamiento eficiente es crucial para satisfacer la demanda global. El uso de bagazo de agave no solo es una alternativa sostenible al carbón tradicional, sino que también contribuye a la reducción de emisiones de CO_2 , pues se reduce la dependencia de combustibles fósiles y se aprovecha un residuo industrial del agave, planta que secuestró carbono de la atmósfera durante su ciclo de vida para almacenarlo en su estructura y fijarlo en el suelo. La investigación se desarrolló evaluando diferentes parámetros que influyen en el rendimiento de metalización y lixiviación. La materia prima y los productos sólidos se caracterizaron por DRX, MEB, FRX y FTIR. Lo obtenido se contrastó con datos termodinámicos y de equilibrio químico extraídos de software especializado. Los resultados experimentales mostraron que la metalización del hierro y la formación de TiO_2 son influenciadas por la temperatura, la concentración de bagazo de agave, el tiempo de reducción y el flujo de Ar, mientras que los experimentos de lixiviación revelaron que la disolución de hierro y titanio varía con el tiempo, la concentración de ácido clorhídrico, la relación sólido/líquido y la temperatura. El bagazo de agave sufre una deformación durante la reducción de tamaño, mejorando el área superficial y la reactividad. La reducción de ilmenita con bagazo de agave es factible, logrando una metalización del 74% a 1100 °C con una relación I/BA de 65/35. Se propicia la reducción de rutilo con un mayor contenido de bagazo de agave, a 1100 °C y 50/50 I/BA, la reducción de rutilo aumenta con el tiempo de residencia. La disolución de Fe y Ti aumenta con el tiempo y la concentración de HCl. La lixiviación de la ilmenita reducida con HCl 1,89 M durante 60 minutos separa eficazmente el hierro metálico producido durante la reducción. La lixiviación de Fe disminuye con mayores relaciones S/L y aumenta con la temperatura, mientras que la lixiviación de Ti disminuye debido a la hidrólisis del metal por la baja concentración de HCl. La investigación demuestra que el proceso sustentable de reducción carbotérmica de ilmenita con bagazo de agave es una alternativa viable para la producción de TiO_2 , con beneficios tanto económicos como ambientales.

Palabras clave: Ilmenita, reducción carbotérmica, bagazo de agave, lixiviación, TiO_2

ABSTRACT

This research focuses on a sustainable process for the carbothermal reduction of ilmenite using agave bagasse, followed by acid leaching separation to obtain titanium dioxide (TiO_2). Ilmenite, being the primary source of titanium, signifies a valuable resource in industry, and its efficient treatment is imperative to meet global demand. The utilization of agave bagasse not only serves as a sustainable alternative to traditional charcoal but also contributes to the reduction of CO_2 emissions by reducing reliance on fossil fuels and valorizing agave bagasse, a byproduct of a plant that sequesters carbon from the atmosphere during its life cycle, storing it in its structure and fixing it in the soil. This research was developed by evaluating different parameters that influence the metallization and leaching performance. The raw material and solid products were characterized by XRD, SEM, XRF and FTIR. The obtained data were contrasted with thermodynamic and chemical equilibrium data extracted from specialized software. Experimental findings have demonstrated that the processes of iron metallization and TiO_2 formation are influenced by a variety of factors, including temperature, agave bagasse concentration, reduction time, and Ar flux rate. In addition, leaching experiments have revealed that iron and titanium dissolution varies with time, hydrochloric acid concentration, solid/liquid ratio and temperature. Furthermore, agave bagasse undergoes deformation during the process of size reduction, a phenomenon that enhances its surface area and reactivity. The reduction of ilmenite with agave bagasse is a feasible process, achieving 74% metallization at 1100 °C with an I/BA ratio of 65/35. Furthermore, the reduction of rutile is favored with a higher agave bagasse content. At 1100 °C and 50/50 I/BA, rutile reduction increases with residence time. The dissolution of Fe and Ti increases with time and HCl concentration. Leaching of reduced ilmenite with 1.89 M HCl for 60 min effectively separates the produced metallic iron. The leaching of Fe decreases with higher S/L ratios and increases with temperature, while Ti leaching decreases due to hydrolysis of the metal by low HCl concentration. The research demonstrates that the sustainable process of carbothermal reduction of ilmenite with agave bagasse is a viable alternative for TiO_2 production, with both economic and environmental benefits.

Keywords: Ilmenite, carbothermic reduction, agave bagasse, leaching, TiO_2

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

Durante muchos años, el dióxido de titanio (TiO_2) de grado pigmento ($>99.5\%$) se ha producido a partir de mineral de rutilo natural, con contenidos de TiO_2 de aproximadamente 95% [1, 2]. Sin embargo, debido a la demanda elevada de productos de titanio, las reservas de este mineral se han vuelto escasas [2], lo que lleva a buscar otras fuentes minerales con menor ley, como la ilmenita. Ésta es una solución sólida compuesta de óxido ferroso (FeO) y dióxido de titanio; su fórmula química es $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$, o simplemente FeTiO_3 . Considerando que la ilmenita es el recurso mineral más abundante en la Tierra [3], es importante desarrollar procesos eficientes y amigables con el medio ambiente. El contenido de TiO_2 en minerales de ilmenita se encuentra entre 40% y 80% [1, 2].

La mayoría de los procesos existentes no admiten la entrada de mineral con tan baja proporción de TiO_2 . Por lo que resulta urgente desarrollar procesos alternativos donde la ilmenita pueda ser tratada para obtener rutilo sintético [4, 5] o una escoria rica en titanio [6]. Estos productos enriquecidos pueden ser utilizados como materia prima para la producción de TiO_2 de grado pigmento [3, 6].

Se han propuesto diversas vías de tratamiento de ilmenita para producir TiO_2 . Una de ellas es la fundición, no obstante, el alto consumo energético hace que este proceso sea poco apropiado para aplicarse en un contexto de respeto al medio ambiente. Otros autores apuestan por una lixiviación directa con HCl [6], o con adición de hierro metálico como agente reductor [7, 8], sin embargo, la elevada concentración de ácidos requerida, los bajos rendimientos y cinéticas lentas de lixiviación imposibilitan su aplicación, aunque el empleo de menos energía en estos procesos les provee de cierta ventaja sobre los procesos pirometalúrgicos que se aplican a la ilmenita para enriquecer el contenido de TiO_2 .

Se han implementado otros tratamientos de ilmenita como la reducción en estado sólido, la oxidación [3] o una combinación de oxidación y reducción del mineral [9]. La reducción carbotérmica de ilmenita ha sido ampliamente utilizada para la obtención de productos de titanio [10-14], enfocándose en obtener un concentrado de TiO_2 que pueda sustituir al rutilo natural y

subsecuentemente purificarlo por lixiviación en medio cloruro [15]. La reducción de la ilmenita debe ser selectiva, removiendo oxígeno únicamente de FeO , para dejar un producto que contiene hierro metálico (Fe^0) y dióxido de titanio [16] evitando la formación de fases secundarias de mayor estabilidad como la pseudobrookita (Fe_2TiO_5) o algunas especies de rutilo reducido como Ti_3O_5 , Ti_6O_{11} y Ti_8O_{15} . Posteriormente, el hierro metálico puede recuperarse del producto de reducción mediante separación magnética [17] o por técnicas hidrometalúrgicas, como la lixiviación ácida, dejando así un material rico en TiO_2 [3, 6-8].

En los procesos convencionales de reducción generalmente se hace uso de carbón mineral como agente reductor, aunque algunas desventajas derivan de su uso, pues es costoso y las reservas son limitadas [17, 18]. En un intento por tratar de minimizar la explotación de este recurso en diferentes procesos metalúrgicos, algunos investigadores han propuesto el uso de biomasa, como el aserrín, para la reducción de minerales ferrosos [18, 19].

La biomasa es un residuo sólido que puede pirolizarse para producir agentes reductores, como carbón (C), monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H_2) [19-21]. Por lo que este tipo de materiales pueden representar la sustitución del carbón utilizado en los procesos convencionales de reducción de ilmenita [22]. Es importante subrayar que las emisiones de gases CO_x derivadas de la descomposición térmica de la biomasa en la pirólisis, no representan una adición de gas de efecto de invernadero a la atmósfera, puesto que este es equivalente al carbón fijo producido por la fotosíntesis de las plantas durante su vida [18]. En algunas biomásas los gases NO_x y SO_x se producen en menor proporción que otros carbones minerales, como antracita o coque, además de menor cantidad de cenizas [23, 24]. Por lo tanto, se evita así a contribuir con el calentamiento progresivo del planeta, promoviendo un sistema de reducción con cierto grado de cuidado ambiental.

Una de las biomásas producidas en grandes cantidades es aquella que proviene de la planta de agave. El agave está clasificado como una suculenta y es nativa de México [25]. La base de la planta, comúnmente llamada cabeza o piña es usada para producir destilados alcohólicos, beneficiándose de su alto contenido de azúcares. La masa fibrosa que queda después de aprovechar los jugos se llama bagazo y es considerado un desecho [25, 26]. El 40% del agave

procesado es bagazo [25-29], por eso se han evaluado algunos usos potenciales para este residuo como material de pirólisis [30], refuerzo en resinas termoestables [25], fibra vulcanizada e incluso como alimento para animales [29]. Cholico-González y col. [24] evaluaron la reducción carbotérmica de un concentrado de magnetita empleando bagazo de agave como reductor, logrando metalización completa, lo que sienta un buen precedente para su aplicación a la reducción de otros minerales ferrosos como la ilmenita.

En el presente trabajo se investigó el potencial reductor del bagazo de agave, sobre ilmenita grado reactivo, evaluando parámetros que influyen en el rendimiento de reducción, como son: temperatura, relación bagazo/mineral, tiempo, flujo de gas Ar y tamaño de partícula de BA. Se seleccionaron las condiciones óptimas encontradas en esta etapa de proceso y se aplicaron para generar un material reducido que fue sometido a lixiviación, buscando una separación selectiva de hierro y TiO_2 . Para esta etapa se evaluó el efecto del tiempo, concentración de HCl, relación sólido/líquido y temperatura sobre el rendimiento de la lixiviación. Los materiales sólidos (bagazo, mineral, material reducido y residuos de lixiviación) se caracterizaron cualitativamente por DRX y MEB. Los metales disueltos predominantes en los licores de lixiviación se cuantificaron por EAA para determinar los rendimientos correspondientes.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo general

Obtener TiO_2 a partir de un proceso combinado de reducción carbotérmica de ilmenita grado reactivo usando bagazo de agave y lixiviación ácida para la separación de Fe.

1.1.2 Objetivos específicos

- Caracterizar cualitativamente los materiales de partida (ilmenita grado reactivo, bagazo de agave, carbón vegetal grado reactivo) así como los productos sólidos obtenidos de los procesos de reducción y lixiviación por DRX y MEB.

- Determinar el grado el contenido de Fe metálico de la ilmenita después de la reducción carbotérmica en función de la temperatura, la relación bagazo/mineral, tiempo y el flujo de gas Ar.
- Realizar la reducción de ilmenita usando carbón vegetal comercial de grado reactivo y comparar eficiencias de metalización con el bagazo de agave.
- Analizar la termodinámica de los procesos químicos involucrados en la reducción de ilmenita.
- Estudiar el efecto del tiempo, temperatura, relación sólido/líquido y concentración de ácido (HCl) en la eficiencia de lixiviación.
- Comparar los rendimientos de la lixiviación directa y la lixiviación practicada al mineral pre-reducido.

1.2 Justificación

La fundición del mineral de ilmenita da como resultado una escoria con alto grado de TiO_2 y arrabio como subproducto [3, 6, 31]. Desafortunadamente, la cantidad de energía que se requiere para este tipo de procesos es alta, como consecuencia de las temperaturas elevadas que se necesitan para que se lleve a cabo la fusión del mineral [3]. Por otra parte, la lixiviación directa del mineral con soluciones ácidas suele tener cinéticas muy lentas [7], lo que imposibilita escalar a un proceso continuo. Usualmente no se obtienen buenos rendimientos debido a su alta estabilidad química [7], como para que se justifique el proceso, debido a impedimentos físicos e inherentes al propio mineral y a los reactivos lixiviantes. Es decir, la difusión de los reactivos sobre la superficie de las partículas de mineral y la ocurrencia de las reacciones químicas [1]. Los métodos tradicionales para el refinamiento de la ilmenita traen consigo algunos inconvenientes y problemáticas que requieren ser resueltos con urgencia. Actualmente, los esfuerzos se han concentrado en adaptar los procesos existentes para que puedan funcionar con otros combustibles o bien, crear nuevos procesos que permitan disminuir las emisiones de gases contaminantes. El uso de biomasa como materia prima productora de agentes reductores, es una alternativa a los reductores convencionales. En particular, la biomasa de bagazo de agave ha mostrado alta eficiencia de metalización y cinéticas rápidas en un concentrado de magnetita, debido al efecto reductor de azúcares y alcoholes que no están presentes en otras biomásas. La escasa información

sobre la reducción de ilmenita con biomasa hace relevante el desarrollo de este proyecto que permita generar conocimiento en el área de procesos pirometalúrgicos, que combinados con un proceso de lixiviación en medio ácido de baja concentración permitan el tratamiento de esta importante fuente de titanio.

1.3 Hipótesis

Las sustancias químicas producidas como consecuencia de la pirólisis de la biomasa de bagazo de agave, en su carácter de agentes reductores (C, CO, H₂, alcoholes y azúcares), promoverán la reducción del hierro que se encuentra contenido en la ilmenita (FeTiO₃), formando hierro metálico, que es susceptible a ser disuelto cuando el material reducido es lixiviado en HCl. Con este proceso combinado se producirán licores ácidos ricos en hierro y un producto sólido con alto contenido de TiO₂, logrando así una separación del hierro y el titanio.

1.4 Metas científicas

- Obtener un grado de metalización superior a 75% para las condiciones óptimas encontradas en el estudio de la etapa de reducción.
- Obtener porcentajes de disolución superiores al 90% de Fe para las condiciones óptimas encontradas en el estudio de los procesos de lixiviación.
- Obtener cinéticas que requieran menos de 1 h para alcanzar el equilibrio, tanto para el proceso de reducción, como para el proceso de lixiviación.
- Obtener rendimientos similares en la etapa de reducción al suplir el carbón mineral por biomasa.
- Obtener rutilo sintético con una pureza $\geq 80\%$.

Esta tesis está organizada en secciones que describen el estado del arte consultado, el método experimental que se siguió para la obtención de resultados, la presentación de los resultados, dividida en proceso de reducción y etapa de lixiviación, y finalmente las conclusiones del trabajo.

CAPÍTULO 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

En este capítulo se explora el titanio; su importancia, aplicaciones y fuentes de obtención. También se discuten diversas investigaciones referentes al tratamiento de ilmenita para obtener dióxido de titanio, como la lixiviación o los procesos pirometalúrgicos de oxidación y/o reducción. La discusión se centra en el tema de reducción carbotérmica de ilmenita, donde se presentan reacciones químicas soportadas por la termodinámica y evidencia en forma de micrografías y difractogramas. Finalmente se menciona al bagazo de agave como un potencial agente reductor y sustituto del carbón mineral en los procesos sustentables de reducción.

2.1 Titanio

El titanio es un elemento relativamente abundante, está presente en la corteza terrestre como el noveno elemento más abundante. Es cinco veces menos abundante que el hierro y cien veces más abundante que el cobre. Sin embargo, en términos de uso, el titanio se usa dos mil veces menos que el hierro y doscientas veces menos que el cobre [2].

La producción comercial de titanio comenzó en 1948 debido a su demanda en aplicaciones aeronáuticas. En la década de 1950, los depósitos de titanio que contenían un 30% de rutilo eran comunes, sin embargo, en 1981 esto había disminuido por debajo del 1% [2]. En 2008, la producción mundial de titanio metálico alcanzó las 166,000 toneladas métricas. El 95% de los concentrados de minerales de titanio se utilizaron como pigmentos de dióxido de titanio (TiO_2), mientras que el 5% restante se utilizó para recubrimientos de varillas de soldadura, carburos, productos químicos y producción de metal [32].

Los pigmentos de TiO_2 tienen un alto índice de refracción, lo que les da el potencial de producir opacidad, convirtiendo al TiO_2 en un pigmento mucho mejor que otros [1, 33]. Otras características importantes de los pigmentos de TiO_2 son la excelente resistencia al ataque químico, la buena estabilidad térmica y la resistencia a la degradación ultravioleta. Con estas propiedades especiales, los pigmentos de dióxido de titanio se convierten en materias primas para la fabricación de pinturas, papeles, tintas de impresión, caucho, revestimientos de suelo,

cerámica, productos farmacéuticos y otras áreas de la industria química [33-35]. El titanio metálico tiene una excelente resistencia a la corrosión en ambientes de cloruro y una alta resistencia a la temperatura, por lo que se utiliza comúnmente como material en la industria aeroespacial [34]. Además, el titanio metálico también tiene aplicaciones importantes en la construcción de plantas de desalinización de agua, plantas químicas y biomateriales [1]. Dada la creciente demanda de TiO_2 y de titanio metálico, la producción de pigmentos de TiO_2 está aumentando y la producción de titanio esponja también ha aumentado constantemente hasta alcanzar las 214,000 toneladas en 2012 [36]. Adipuri y col. [37] informaron que el alto costo de producción del titanio metálico ha limitado su uso en la industria.

Los principales minerales que contienen titanio son rutilo, ilmenita y leucoxeno [2, 32]. Otros minerales que contienen titanio son: brookita, perovskita, esfena y geikielita [1, 36, 38, 39]. La explotación de depósitos de ilmenita y rutilo tiene como subproducto más importante el circonio [32].

La ilmenita es la principal fuente de titanio, representando el 91% de la demanda mundial, y su producción en 2009 alcanzó las 5.19 millones de toneladas métricas [2]. La ilmenita es un mineral de óxido de hierro y titanio, con fórmula química FeTiO_3 . Fue descubierto por primera vez en 1791 por el mineralogista alemán Martin Heinrich Klaproth, quien lo nombró así por las montañas Ilmen en Rusia donde se encontró. La ilmenita tiene una estructura cristalina que pertenece al sistema trigonal, y a menudo se encuentra en rocas ígneas y sedimentos [40], aunque también se le puede encontrar en depósitos costeros y de magma. Los depósitos magmáticos suelen producir ilmenita con un contenido de dióxido de titanio de alrededor de 35% al 40%. Por otro lado, los depósitos costeros proporcionan ilmenita con un mayor contenido de dióxido de titanio [33]. La ilmenita es un mineral que contiene cantidades apreciables de magnesio y manganeso, que forman soluciones sólidas de geikielita (MgTiO_3) y pirofanita (MnTiO_3) [41]. Se estima que hay aproximadamente 1300 millones de toneladas disponibles de ilmenita [2, 42].

Los depósitos de ilmenita se encuentran en varios lugares del mundo. Por ejemplo, Sudáfrica es conocida por sus depósitos de ilmenita en arenas, mientras que Finlandia y EE. UU. tienen

depósitos magmáticos. Otros países, como India, Malasia y Tailandia, también tienen depósitos de ilmenita, a menudo asociados con la minería de estaño [33].

Vale la pena señalar que los depósitos de ilmenita pueden sufrir procesos naturales de meteorización, lo que da como resultado la formación de ilmenita meteorizada. Este proceso de meteorización oxida una porción significativa del hierro en la arena de ilmenita al estado trivalente. La arena de ilmenita con un contenido de dióxido de titanio del 50% al 60%, junto con cantidades variables de óxido de hierro, se usa comúnmente como materia prima en la industria del dióxido de titanio para el proceso sulfato [33].

La ilmenita es un recurso valioso para la producción de TiO_2 . La extracción y beneficio de la ilmenita implica varios procesos para obtener diferentes productos. La ilmenita de arenas, por ejemplo, se puede fundir para producir escoria, que es adecuada para su uso en el proceso cloruro. Esta escoria, conocida como "escoria de cloruro", normalmente contiene de 85% a 87% de dióxido de titanio [33, 43]. La ilmenita también se puede convertir en productos de "rutilo sintético", que tienen un mayor contenido de dióxido de titanio que oscila entre el 90 % y el 96 %. Este proceso de mejora implica reducir el óxido de hierro y lixiviarlo con ácidos minerales. Los procesos Becher y Benilite se encuentran entre los métodos más conocidos para producir rutilo sintético [1, 43].

2.2 Tratamiento de ilmenita

A pesar de que la ilmenita es el mineral de titanio más abundante en la naturaleza, posee bajos contenidos de TiO_2 (35-80%) e impurezas como SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , CaO , MnO y V_2O_5 principalmente [33, 44, 45]. El decaimiento de las reservas naturales de rutilo, la alta disponibilidad de ilmenita y el calentamiento progresivo del planeta hacen que sea necesario desarrollar procesos amigables con el medio ambiente para producir TiO_2 de grado pigmento partiendo de minerales de baja ley [4, 5, 44].

El rutilo y la ilmenita han sido tratados tradicionalmente por dos procesos. El proceso en medio sulfato y el proceso en medio cloruro [46]. La diferencia entre ellos radica en los requerimientos

de la materia prima [33]. El proceso en medio sulfato admite mineral con baja ley de TiO_2 (>44%) [6, 47], contrario al proceso en medio cloruro. Para el proceso en HCl , se requiere alimentar rutilo sintético (>92%) [4, 5] o escoria de titanio rica en TiO_2 (>85%) [5, 6]. Ambos son materiales adecuados como materia prima para la producción de TiO_2 de grado pigmento [3, 6].

El mineral crudo de ilmenita puede someterse a procesos gravimétricos, magnéticos o electrostáticos, con la finalidad de producir un concentrado. Posteriormente es sometido a una fundición, una reducción, una lixiviación directa o combinaciones de estos procesos. En todos los casos, el procesamiento de ilmenita tiene como finalidad producir rutilo sintético, mediante el enriquecimiento de TiO_2 .

Un proceso poco sensible con los aspectos del cambio climático y la contaminación es la fundición. Este proceso requiere de una cantidad considerable de energía, para poder elevar la temperatura hasta el punto de fusión del material ($1650\text{ }^\circ\text{C} - 1700\text{ }^\circ\text{C}$), produciendo arrabio, además de una escoria de titanio con contenidos de TiO_2 que van de moderados a altos (70 – 91%) [3, 6, 31, 48, 49].

De acuerdo con Mahmoud y col. [7], existe una gran variedad de procesos para la producción de rutilo sintético utilizando ilmenita. La mayoría de estos procesos está dentro de una de las siguientes clasificaciones:

- Proceso de fundición en el que el hierro es reducido para llevar a cabo la separación. La escoria rica en titanio después es lixiviada con H_2SO_4 o HCl a alta temperatura.
- Reducción del mineral para formar fases ferrosas o hierro metálico para después lixiviar en medio ácido.
- Reducción del hierro contenido en el mineral seguido de corrosión con oxígeno y cloruro de amonio.
- Oxidación y reducción de la ilmenita seguida de lixiviación en HCl .
- Tostación y separación magnética para después lixiviar en HCl .

En la Tabla 2.1, se resumen los diferentes procesos empleados para la producción de rutilo sintético a partir de ilmenita. Se describe el tratamiento térmico previo aplicado al mineral, el grado de rutilo que se puede alcanzar en cada caso y las ventajas y desventajas que conlleva cada método.

Es común que se elija un tratamiento previo como la reducción en estado sólido, que es aplicado en los procesos Becher, Benilite, Murso y Auspact. Los óxidos de hierro que forman parte del mineral, son reducidos a altas temperaturas para formar fases ferrosas o hierro metálico y posteriormente lixiviar en un medio ácido obteniendo rutilo sintético [1].

En el proceso Billiton se puede obtener TiO_2 con una pureza superior al 99%, debido a que ofrece una separación selectiva que se lleva a cabo mediante extracción líquido-líquido en lixiviados de H_2SO_4 , aunque esta etapa dota al sistema de cierta complejidad. La principal y mayor ventaja de este proceso es que no requiere la implementación de un tratamiento previo a la digestión ácida.

El proceso Becher tiene la ventaja de poder alimentarse con varios tipos de ilmenita, por esto, el producto de TiO_2 que se obtiene es de pureza moderada (90%). Este proceso requiere de un pretratamiento de oxidación a hematita y su reducción a alta temperatura para obtener Fe metálico, volviéndose un proceso de alta demanda energética.

Se han desarrollado procesos en los que el mineral de ilmenita es lixiviado directamente con ácidos concentrados, principalmente H_2SO_4 y HCl , como los procesos Billiton y Altair, respectivamente. De esta manera se ahorra el insumo energético al no aplicar pretratamiento de oxidación o reducción. Sin embargo, la alta concentración de ácido requerida para lograr la lixiviación y la gran cantidad de desechos peligrosos generados en el proceso de lixiviación, como los subproductos sólidos no comerciales, representan un gran problema para el medio ambiente.

Tabla 2.1. Métodos de enriquecimiento de la ilmenita para producir rutilo sintético en diferentes procesos [1].

Proceso	Tratamiento pirometalúrgico	Lixiviación/Extracción por solventes	Ventajas	Desventajas
Becher	Fe oxidado a hematita y reducido a Fe ⁰ con C a 1200 °C	NH ₄ Cl/O ₂ 0.5 M H ₂ SO ₄	90% TiO ₂ . Admite diversos tipo de ilmenita	Proceso multietapa. Alto consumo de energía. Emisión de gases.
Murso	Oxidación con aire; reducción con H ₂	20% HCl	95-96% TiO ₂ . Alta eficiencia. Reciclado de HCl	Similar a proceso Becher
Laporte	Conversión de Fe oxidado a FeO en atmósfera de CO ₂	18% HCl	95% TiO ₂ . Sin formación de finos. Fácil lixiviación	Similar a proceso Becher
Benelite	Reducción carbotérmica	18-20% HCl	95% TiO ₂ . Una etapa para conversión de Fe	No admite cualquier mineral de ilmenita
Auspact	Magnetización a 800 °C-1000 °C	25% HCl	>97% TiO ₂	Alta concentración de HCl
Dunn	Cloración con Cl ₂	N/A	Reciclado del Cl ₂	Gas corrosivo
Kataoka	Conversión a forma ferrosa	H ₂ SO ₄	95% TiO ₂ . Menos corrosivo, baja temperatura	Gran cantidad de desechos de sulfatos
Altair	N/A	Digestión en HCl con Fe ⁰ /Extracción por solventes para impurezas	>90% TiO ₂ . Reciclado de cloruros. Pérdidas pequeñas [50]	Proceso multi etapa
Billiton	N/A	Digestión en H ₂ SO ₄ /Extracción por solventes	>99% TiO ₂ . Selectividad	Sistema complejo

Como se pudo ver, existen diferentes métodos de tratamiento de ilmenita para obtener un producto de TiO₂. A continuación, se desarrolla información relacionada con la oxidación, reducción, lixiviación y métodos combinados, que representan los tratamientos más utilizados para el procesamiento de ilmenita.

2.2.1 Oxidación de ilmenita

La oxidación del mineral de ilmenita, es uno de los procesos previos que se pueden realizar para producir TiO_2 .

Hiraki y col. [3], mostraron un proceso de oxidación aplicado a un mineral de ilmenita (obtenido de una mina australiana), a una temperatura de $950\text{ }^\circ\text{C}$ por 40 minutos en atmósfera de 5% O_2 /95% Ar. En la Figura 2.1 se aprecian dos difractogramas pertenecientes a la ilmenita antes y después de haber sido sometida a un proceso oxidativo. Con el mineral crudo, únicamente se detectó la presencia de ilmenita. Cuando el mineral fue oxidado se tiene una conversión de ilmenita a fases de Pseudobrookita (Fe_2TiO_5) y rutilo (TiO_2). Se puede notar que la intensidad del pico correspondiente a la fase pseudobrookita, es mayor que la de las señales asignadas al rutilo, lo que indica una mayor proporción de este subproducto. Por lo que no es posible obtener únicamente rutilo a partir de este proceso.

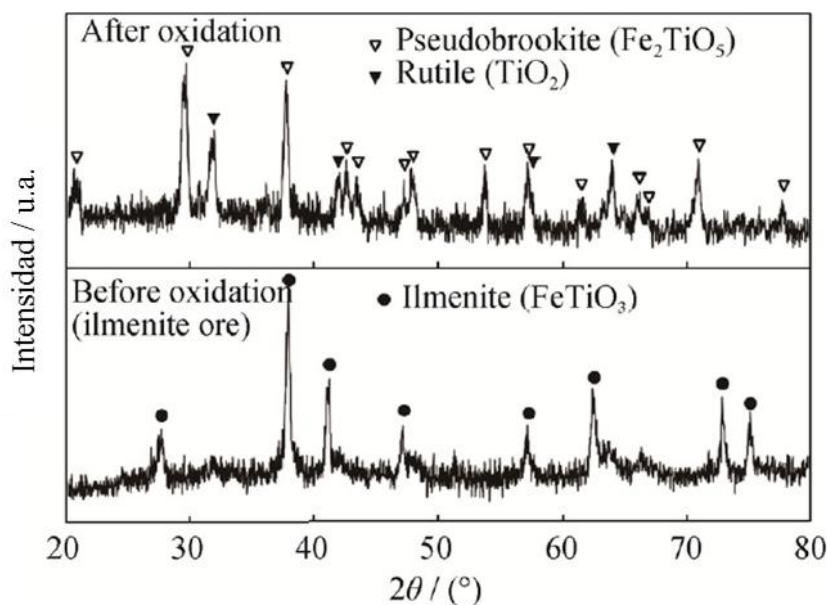


Figura 2.1. Patrones de DRX para la ilmenita cruda y oxidada [3].

Se ha observado que la reactividad de la ilmenita se incrementa cuando se le aplica un tratamiento previo de oxidación, esto es debido a la formación de grietas en las partículas de

mineral [9], que permiten la difusión de reactivos hacia el interior. En la Figura 2.2, reportada por Sarker y col. [9], se puede observar la formación de estas grietas en la partícula de ilmenita. Después de oxidar el mineral, es común que se le practique también una reducción, que hará que la superficie de la partícula sea porosa, ayudando en un subsecuente proceso de lixiviación.

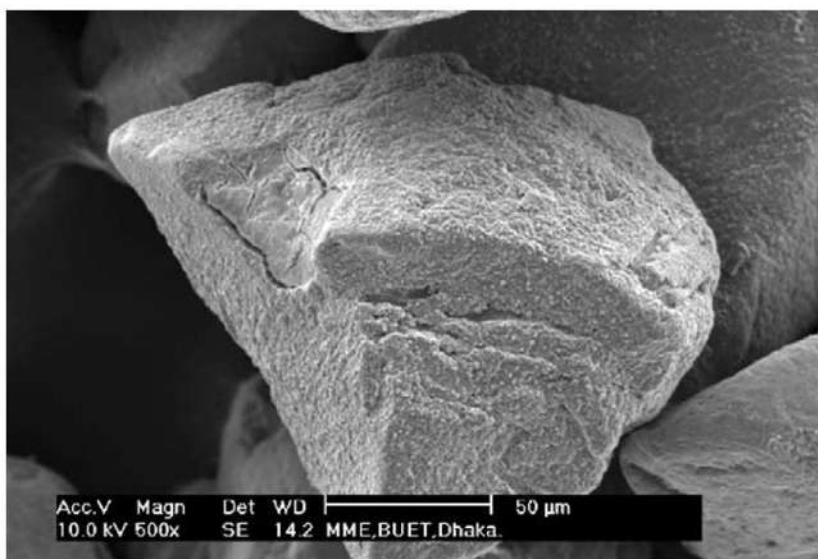


Figura 2.2. Micrografía de MEB que muestra la formación de micro grietas en la partícula de ilmenita oxidada [9].

La oxidación del mineral también promueve cambios de fase con la selección de las condiciones adecuadas. Así, se puede dar preferencia a la formación de algunas de éstas para posteriormente solubilizarlas en ácido clorhídrico [1].

La ilmenita contiene cantidades variables de óxidos de hierro y esto tiene como resultado diferentes velocidades y rendimientos, ya sea en procesos de lixiviación directa o de reducción de ilmenita. De acuerdo con Sarker y col. [9], para eliminar estas variaciones es necesario hacer una pre-oxidación de modo que se asegura que todo el hierro se oxide a una misma fase. Esto mejora la subsecuente etapa para separar el hierro.

Trujillo y Manangón [51], mostraron la influencia de la temperatura durante la oxidación de arenas negras titaníferas, localizadas en la región costera de Mompiche, Ecuador. Los autores

utilizaron un tiempo de reacción de 3 h con un flujo de aire de 510 L/h, monitoreando las cantidades de ilmenita (FeTiO_3), dióxido de titanio (TiO_2), hematita (Fe_2O_3) y pseudobrookita (Fe_2TiO_5). En la Figura 2.3 se muestra el gráfico que describe el comportamiento de las transformaciones de fase en función de la temperatura (desde ambiente a 1000 °C). El contenido de ilmenita decae mientras que el de pseudobrookita y hematita aumentan con el incremento de la temperatura, lo que indica que hay una transformación en el mineral debida a la oxidación. De lo anterior, se puede decir que, la temperatura juega un papel muy importante en el proceso de oxidación.

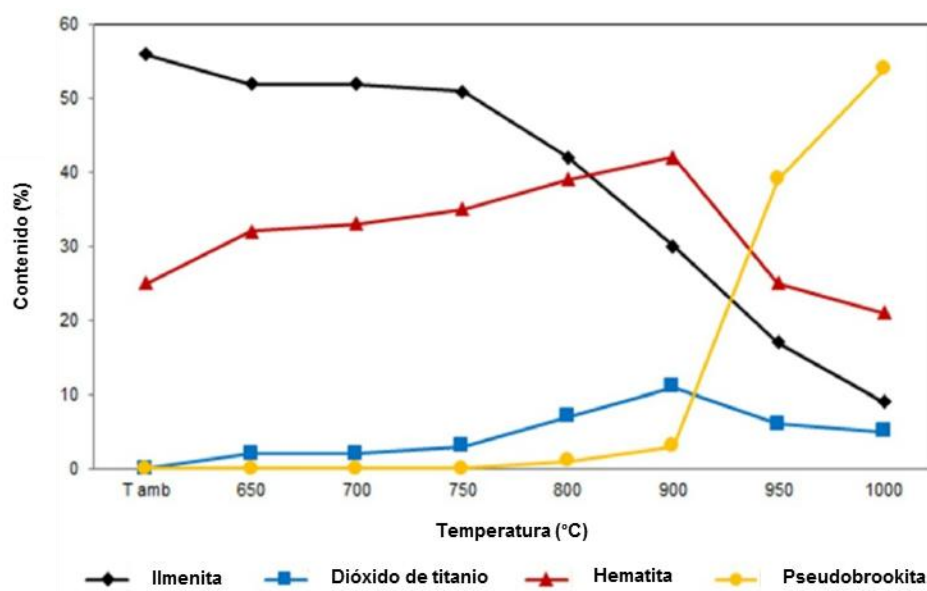
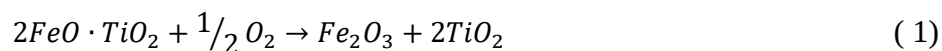
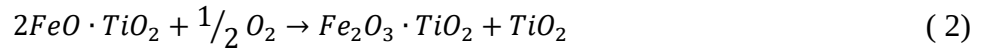


Figura 2.3. Influencia de la temperatura durante la oxidación de arenas titaníferas [51].

Los autores explican que la oxidación rompe el fuerte enlace que existe entre los óxidos de hierro y titanio. A 800 °C produce Fe_2O_3 y TiO_2 , de acuerdo a la reacción (1):



Si la temperatura se incrementa hasta 950 °C, se promueve la formación de pseudobrookita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$), de acuerdo con la reacción (2):



Otra variable que determina el rendimiento de la oxidación es el tiempo de reacción. Al observar la Tabla 2.2 se nota que, al incrementar el tiempo de reacción, se mejora ligeramente el contenido de TiO_2 , mientras que la fase ilmenita disminuye drásticamente, de lo que se infiere que la fase pseudobrookita está siendo producida.

Tabla 2.2. Contenidos de ilmenita y dióxido de titanio obtenidos de las muestras oxidadas a diferentes tiempos y temperaturas [51].

Temperatura (°C)	900			950			1000		
Tiempo (h)	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Ilmenita (%)	49	42	33	31	28	19	10	10	9
TiO_2 (%)	4	7	11	7	5	5	6	5	6

Como se ha mostrado, las desventajas de los procesos de oxidación como tratamiento previo, es que conllevan tiempos largos de reacción del orden de horas, alto consumo energético y la formación no deseada de pseudobrookita que provoca la pérdida de dióxido de titanio.

2.2.2 Reducción de ilmenita

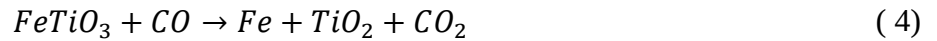
En general, el ion férrico presente en el mineral de ilmenita, ya sea de forma natural o generado por una pre-oxidación, es difícil de disolver por soluciones ácidas. Lo anterior demuestra la necesidad de un proceso subsecuente de reducción, que permita formar óxidos ferrosos o hierro metálico que son más solubles, mejorando el rendimiento de la lixiviación ácida posterior [1, 7].

Chen y col. [52] describieron que la ilmenita puede reducirse por medio del mecanismo que se describe con las reacciones (3), (4) y (5):

La reacción de reducción ocurre entre 860 °C y 1000 °C.



Cuando la temperatura de reducción es superior a 1000 °C, se lleva a cabo la reacción entre el mineral y el monóxido de carbono producto de la reacción anterior.



El CO₂ producido como consecuencia de la reducción reacciona con el carbón remanente, de acuerdo a la reacción de Boudouard:



Por arriba de 1200 °C, sucede la reducción del rutilo, descrita en la reacción (6) [52]:



2.2.2.1 Reducción en atmósfera inerte

Liu y col. [31] estudiaron el comportamiento de la transformación de fases durante la reducción carbotérmica con grafito de arenas con titanomagnetita. Los experimentos de reducción se realizaron en condiciones de una atmósfera inerte (Ar de alta pureza) con flujo de 3 L/min. En la Figura 2.4 a), los autores muestran un patrón de difracción de rayos X, que revela la presencia de titanomagnetita, ilmenita y titanohematita en las arenas de origen indonesio. La titanomagnetita es una solución sólida formada por magnetita (Fe₃O₄) y ulvoespinela (Fe₂TiO₄), la ilmenita está compuesta por FeO y TiO₂, mientras que la titanohematita es una solución sólida de hematita (Fe₂O₃) e ilmenita (FeTiO₃). Los autores también reportaron el gráfico de la Figura 2.4 b) donde se muestra cómo afecta el tiempo y la temperatura sobre la fracción reducida.

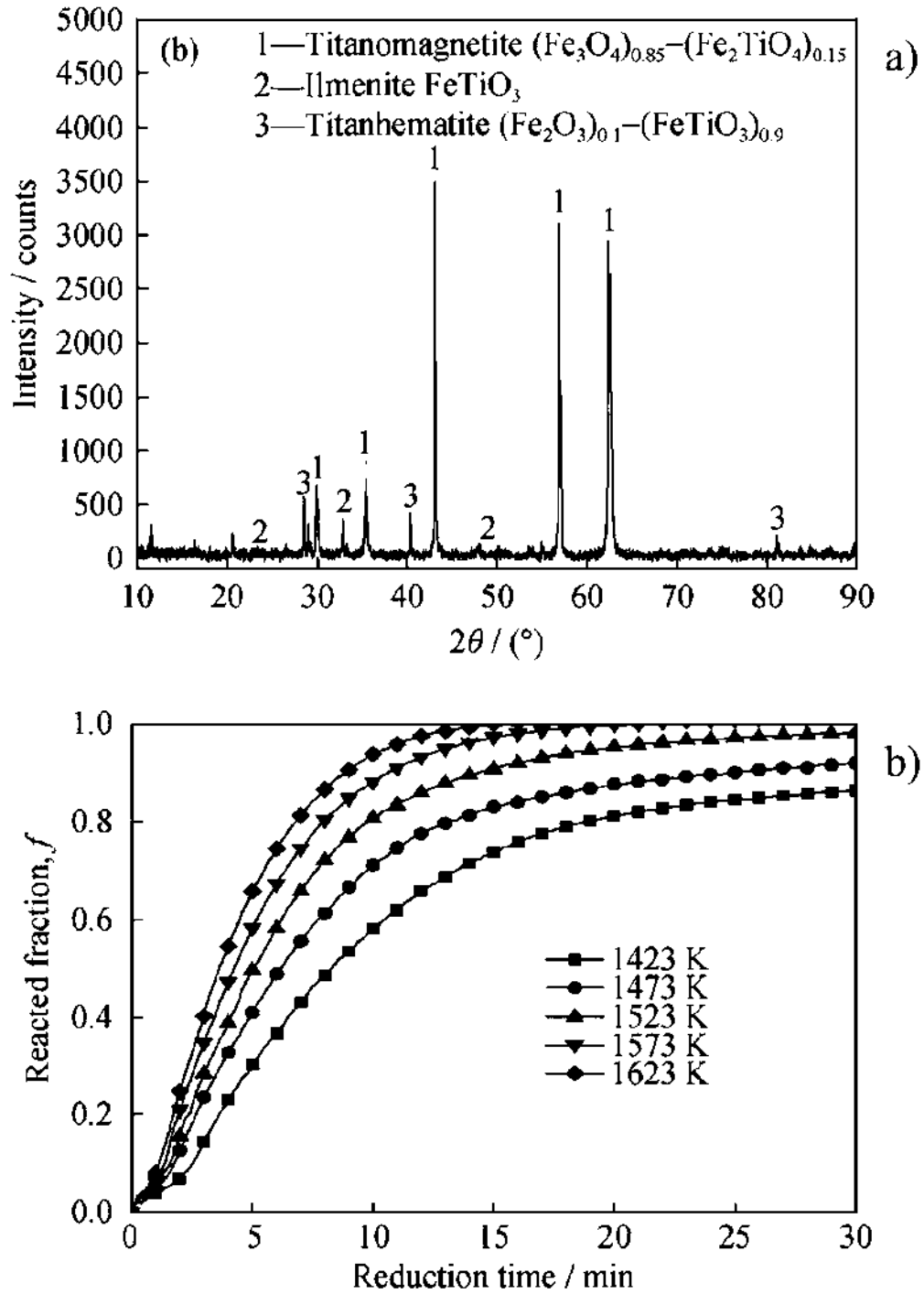


Figura 2.4. Caracterización por DRX y cinética de reducción con grafito de arenas titaníferas. $T=1423\text{ K} - 1623\text{ K}$ ($1150\text{ }^\circ\text{C} - 1350\text{ }^\circ\text{C}$), $t=2.5\text{-}30\text{ min}$, Flujo de $\text{Ar}=3\text{ L/min}$, relación molar $\text{C/O}=1/1$ [31].

Para temperaturas entre 1423 K y 1623 K (1150 °C - 1350 °C), conforme el tiempo de reacción se prolonga, la fracción de material que reaccionó se incrementa. El equilibrio es alcanzado en menos de 30 minutos para todas las condiciones de temperatura, siendo relativamente bajo si se compara con los tiempos requeridos en los procesos convencionales de oxidación [31]. De este gráfico se puede deducir que, el tiempo y la temperatura son dos variables muy importantes a controlar en el proceso de reducción carbotérmica.

Estos mismos autores, mostraron un análisis de DRX de muestras reducidas a diferentes temperaturas, durante un tiempo de 30 minutos e identificaron el cambio en las fases conforme la temperatura es incrementada. Estos resultados se pueden ver en la Figura 2.5.

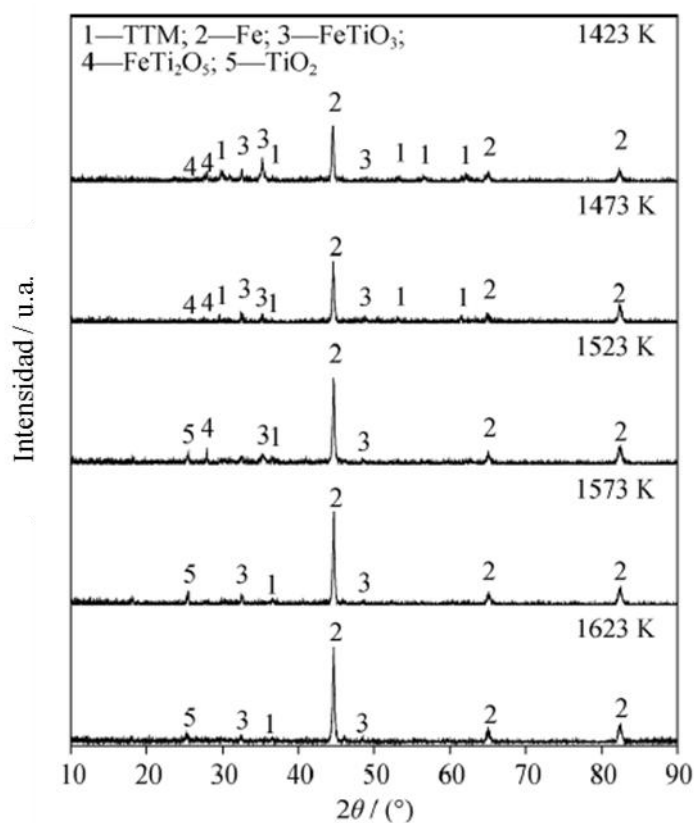
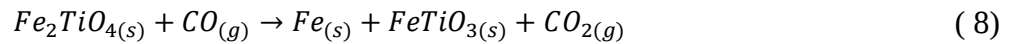
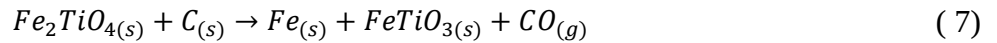


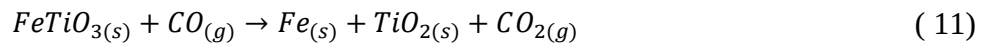
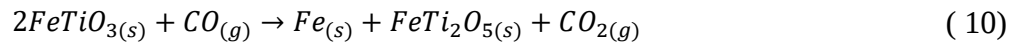
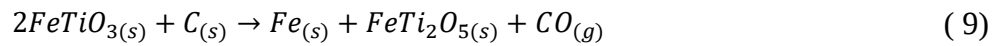
Figura 2.5. Difractogramas de arenas titaníferas reducidas con grafito a temperaturas entre 1423 K y 1623 K (1150 °C – 1350 °C). Flujo de Ar=3 L/min, t=30 min, relación molar C/O=1/1[31].

La fase de hierro metálico aparece desde la temperatura de 1423 K (1150 °C) y la intensidad del pico asignado a esta fase va en incremento conforme la temperatura aumenta; mientras que los picos que hacen referencia a la ilmenita van en decaimiento. Se observa también que, la fase de pseudobrookita ferrosa (FeTi_2O_5) aumenta su contenido con la temperatura. Los argumentos anteriores dan constancia de que el proceso de reducción se favorece con la temperatura. Las fases de titanomagnetita e ilmenita fueron identificadas para todas las temperaturas que se estudiaron, no fue así con la titanohematita, lo que indica que es más difícil reducir titanomagnetita que titanohematita [31].

Los autores propusieron que, primeramente, la titanomagnetita es reducida a ulvoespinela (Fe_2TiO_4), después, la ulvoespinela es reducida por acción del C y CO de acuerdo a las reacciones (7) y (8):

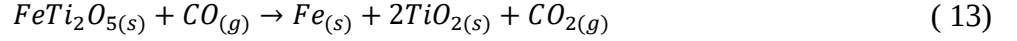
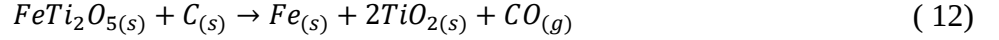


Los productos de la reacción de reducción son hierro metálico, ilmenita, CO y CO_2 . La reacción del carbono reductor con la ulvoespinela genera el agente reductor CO que tiene un aporte importante en el proceso. El producto de ilmenita es reducido por acción del carbono y el monóxido de carbono de acuerdo a las reacciones (9), (10) y (11):



La reacción (7) muestra que el dióxido de titanio puede ser formado en conjunto con el hierro metálico, a partir de la ilmenita reducida con monóxido de carbono, aunque también es posible la formación de pseudobrookita ferrosa en lugar de TiO_2 . La pseudobrookita ferrosa puede

continuar reduciéndose, para finalmente obtener productos de titanio y hierro separados, de acuerdo a las reacciones (12) y (13):



Así, la secuencia de transformación de fases durante la reducción de las arenas conteniendo titanomagnetita, es la siguiente: titanomagnetita $\rightarrow Fe_2TiO_4 \rightarrow FeTiO_3 \rightarrow FeTi_2O_5 \rightarrow TiO_2$. Como se puede ver, el material inicial sufre varias transformaciones, pasando por varias composiciones químicas y fases cristalinas de óxidos de Fe y Ti, debido a esto el mecanismo de reducción suele ser complejo.

Por otra parte, Wang y Yuan [13], de manera similar investigaron la reducción carbotérmica de un concentrado de ilmenita, utilizando grafito de 98% y una atmósfera de Ar con flujo de 1 L/min. Los autores analizaron el efecto del tiempo y la temperatura en la pérdida de masa del mineral, que está relacionado directamente con el grado de reducción. En la Figura 2.6, se puede observar una gráfica que exhibe la pérdida de masa conforme se aumenta la temperatura y el tiempo de reacción, logrando una reducción casi completa en 30 minutos a 1400 °C, tiempo relativamente bajo. Esto en concordancia con lo reportado por Liu y col. [31].

La principal desventaja de los procesos de reducción carbotérmica es el alto requerimiento de energía que satisface las altas temperaturas empleadas en este tipo de pretratamiento [1].

Por otra parte, Chen y col. [52] examinaron la reducción carbotérmica en atmósfera de Ar fluyendo a 80 mL/min por análisis termogravimétrico (ATG), con ilmenita de tamaño de partícula $\sim 300 \mu m$ y contenido de TiO_2 de 53.6%, utilizando carbón activado $>99\%$ como agente reductor. La relación másica ilmenita a carbón que escogieron fue de 4 a 1. En la Figura 2.7 se muestra un gráfico que relaciona la pérdida de masa de la muestra en la reducción con el aumento de la temperatura, y la secuencia de reacciones que sigue su sistema.

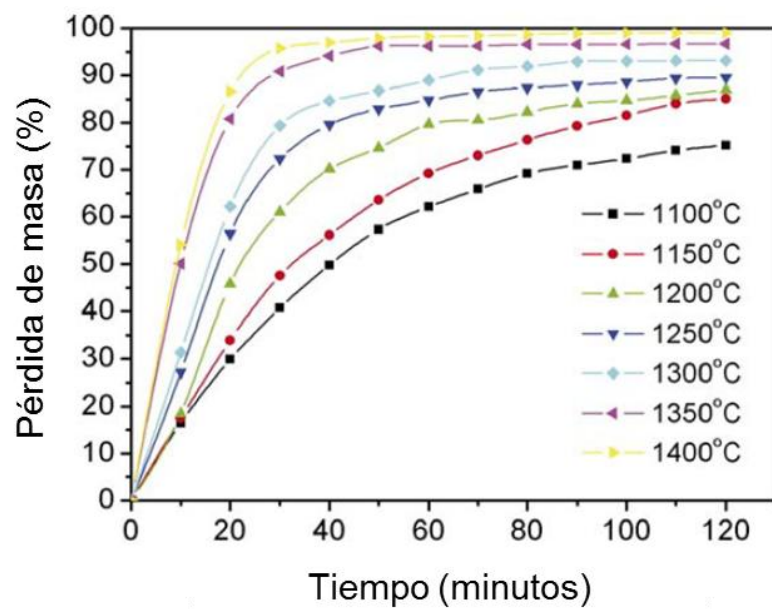


Figura 2.6. Efecto del tiempo y la temperatura en la pérdida de masa de muestras de ilmenita reducidas con grafito 98%. T=1100 – 1400 °C, t=0 – 120 min, flujo de Ar de 1 L/min [13].

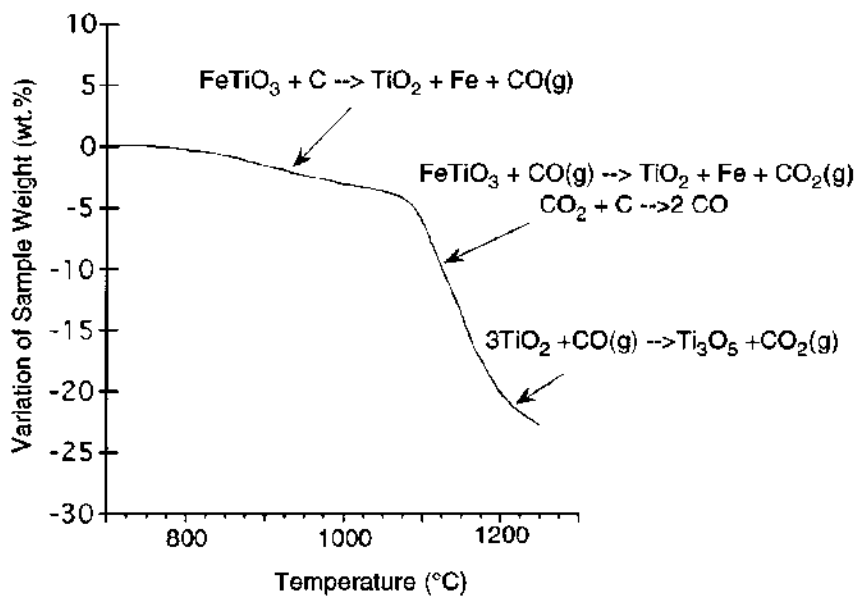


Figura 2.7. Pérdida de masa durante la reducción carbotérmica de ilmenita con carbón activado en función de la temperatura, indicando la secuencia de reacciones. Ar 80 mL/min, relación másica ilemnita:carbón 4:1. [52].

El cambio en la pendiente de la línea graficada permite a los autores deducir un cambio de mecanismo de reacción, y explican que, durante la reducción de la ilmenita, además del hierro, el rutilo puede ser reducido en temperaturas mayores a 1200 °C para formar Ti_3O_5 , por acción del CO generado en la reacción de reducción de la ilmenita con C ($T < 1100$ °C) y la reacción de Boudouard ($T > 1100$ °C) que involucra C y CO_2 para su formación. En el rango 1100 °C $< T < 1200$ °C se lleva a cabo la reducción de ilmenita con CO para producir Fe^0 , TiO_2 y CO_2 .

De manera similar, Kucukkaragoz y Eric [11] estudiaron el efecto del tiempo y el tamaño de partícula en el porcentaje de reducción de un concentrado de ilmenita (46.5% de TiO_2 y 46.5% de Fe total) utilizando grafito como agente reductor, con ayuda de un equipo de análisis Termogravimétrico (ATG) en atmósfera inerte de Ar a una temperatura de 1350 °C. La relación másica de ilmenita/grafito utilizada fue de 3/1 y los rangos de tamaño de partícula se establecieron en $(-125+106)$ μm , $(-106+90)$ μm y $(-90+75)$ μm , tanto para el mineral como para el grafito. El resultado mostró que el grado de reducción se ve favorecido con el incremento del tiempo y la disminución del tamaño de partícula.

Los autores explican que la reducción procede en dos etapas distinguidas por el cambio del porcentaje de reducción con respecto al tiempo, indicando un cambio en el mecanismo de reducción debido a las diferentes reacciones en cada etapa. La primera etapa comprende hasta el 50% de reducción, en ésta, los óxidos de hierro se reducen a hierro metálico y carburo de hierro (Fe_3C), también existe una reducción parcial de Ti^{4+} a Ti^{3+} . En la segunda etapa se forman sub óxidos de titanio, provocados por la reducción de Ti^{3+} a Ti^{2+} .

Las fases cristalinas que obtuvieron revelan la formación de especies en las que se disminuye el contenido de oxígeno conforme avanza el proceso de reducción, en el siguiente orden: FeTiO_3 , Ti_3O_5 , Ti_2O_3 , TiO , $\text{TiO}_{0.325}$.

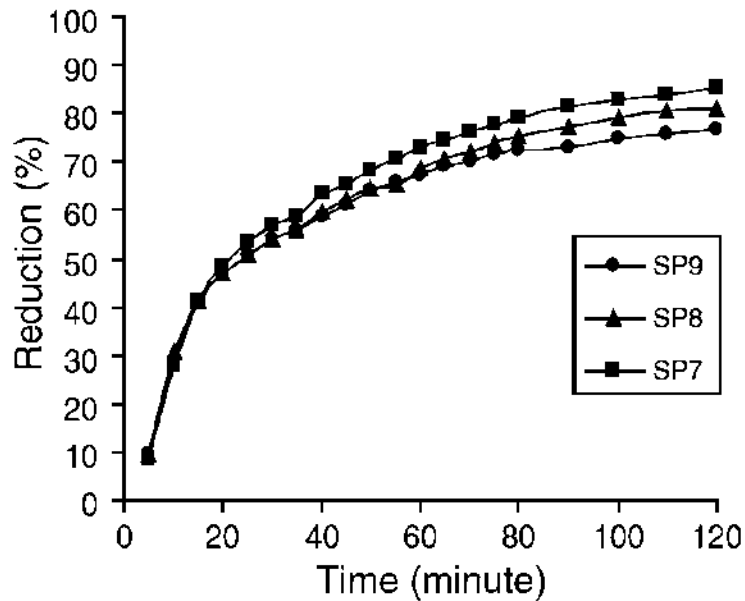


Figura 2.8. Efecto del tiempo y el tamaño de partícula en la reducción con grafito de un concentrado de ilmenita. $T=1350\text{ }^{\circ}\text{C}$. SP7: $-90 +75\text{ }\mu\text{m}$, SP8: $-106 +90\text{ }\mu\text{m}$, SP9: $-125 +106\text{ }\mu\text{m}$ [11].

Por su parte, Blyth y col. [53] redujeron con carbón vegetal un mineral de ilmenita preoxidado extraído de la reserva de Iluka en Australia, el tamaño de partícula seleccionado fue de $<63\text{ }\mu\text{m}$ y $90\text{-}150\text{ }\mu\text{m}$ respectivamente. Los autores hicieron uso de un horno tubo con flujo de gas nitrógeno en temperaturas de 900 , 1000 y $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, con el fin de estudiar el efecto del tiempo sobre la fracción de hierro reducido, observando que ésta aumenta conforme se incrementa la temperatura.

En la Figura 2.9 se observa que durante la etapa inicial se obtuvo un incremento sustancial de la fracción reducida en un tiempo de 30 minutos, estando el sistema controlado por la reacción química, después de la reacción química el proceso es controlado por difusión.

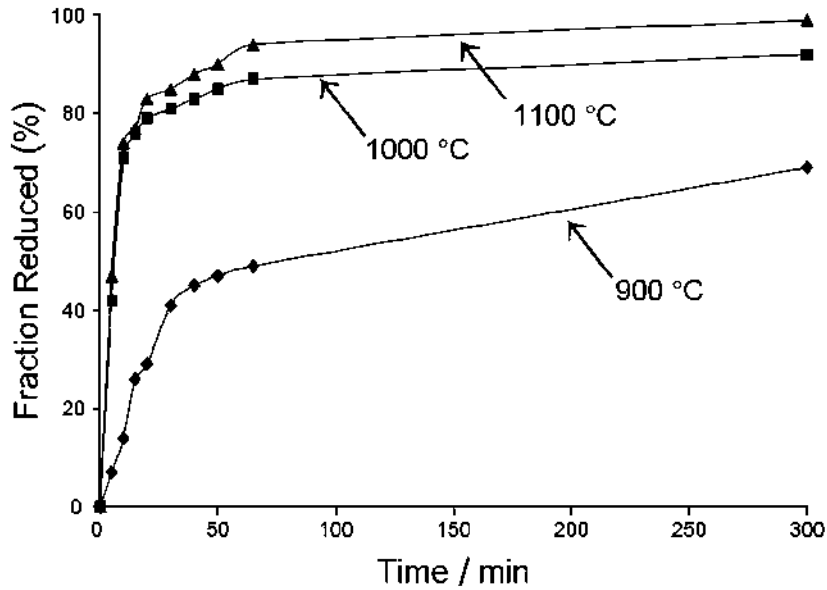


Figura 2.9. Porcentaje de hierro reducido como función del tiempo y la temperatura [53].

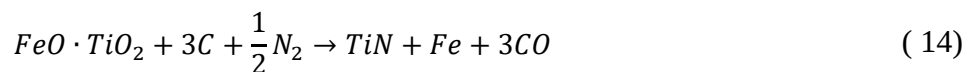
Los patrones de difracción para el mineral crudo (sin tratamiento oxidativo o reductor) indican la presencia de ilmenita (FeTiO_3), pseudorutilo ($\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$) y rutilo (TiO_2), mientras que en el material después de ser oxidado se identifica la pseudobrookita (Fe_2TiO_5), pseudorutilo y rutilo, consistente con la transformación del Fe(II) en la ilmenita a Fe(III) contenido en la pseudobrookita.

El mineral reducido compuesto mayormente por hierro metálico y rutilo, se lixivia en una solución de cloruro de amonio (NH_4Cl) a 70 °C formando magnetita en pH superior a 9, posteriormente se realiza una separación magnética para obtener TiO_2 con pureza de 94%. Este material es apto para ser purificado en el proceso cloruro y obtener TiO_2 de grado pigmento (99.9%).

La reducción de ilmenita con grafito también fue expuesta por Wang y col. [54], para su trabajo de investigación emplearon un concentrado de ilmenita proveniente de la ciudad de Bama en China con contenido de 49.78% de TiO_2 y 27.96% de Fe total. A través de un equipo de ATG con atmósfera de Ar, se relacionó la pérdida de masa durante la reducción con respecto al tiempo y la temperatura. La reducción aumenta rápidamente con el incremento de la temperatura en una

primera fase de proceso, después, el cambio en la masa perdida es pequeña conforme se extiende el tiempo. Al igual que en el trabajo de Kucukkaragoz y Eric [11] y Blyth y col. [53], se distinguen dos mecanismos diferentes que controlan el sistema. Después de 40 minutos a 1350 °C se obtiene un rendimiento superior al 90%. El estudio del efecto de la relación molar C/O en la reducción reveló que hay un aumento significativo de la reducción al incrementar de 2 a 4 esta relación. Sin embargo, al usar una relación de 6 la mejora no es significativa. Los autores determinaron que el mineral de ilmenita está compuesto principalmente por fases de ilmenita y pseudorutilo. A temperaturas de 1300 y 1400 °C no hay presencia de la fase ilmenita, predominando el hierro metálico (Fe^0), óxido de titanio (Ti_3O_5), cementita (Fe_3C), y pseudobrookita (Fe_2TiO_5). El alto contenido de impurezas en el mineral impide la reducción completa de la ilmenita, produciendo por ejemplo una zona rica en Mn en la superficie de la partícula que imposibilita la reducción completa de Fe^{2+} . La cinética de reducción se estudió con un modelo matemático en el que se considera la reacción química y la difusión. De esto se dedujo que debajo de 1150 °C el proceso de reducción está controlado por la reacción química, mientras que para temperaturas superiores a 1200 °C el proceso de difusión controla el sistema. Las energías de activación encontradas fueron de 265 y 157 kJ/mol para temperaturas inferiores a 1150 °C y superiores a 1200 °C, respectivamente.

Tshilombo [12] reportó la reducción de un concentrado de ilmenita (48.4% de TiO_2 y 48.5% de Fe total) suministrado por la mina Hillendale en Sudáfrica. El agente reductor fue carbón bituminoso. La reducción carbotérmica se llevó a cabo en una atmósfera de N_2 en un rango de temperatura de 1225 a 1350 °C. El tamaño de partícula para el mineral fue de 90-106 μm y <71 μm para el carbón bituminoso, se estableció una relación estequiométrica ilmenita/carbón. El máximo porcentaje de reducción fue de 42.2 % y se logra después de 6 h a una temperatura de 1350 °C. El autor explica que la ilmenita es calentada a elevadas temperaturas, en las que el FeO se reduce a Fe^0 y bajo esta condición se produce TiN de acuerdo con la reacción (14):



La transformación del TiO_2 empieza alrededor de 950 °C; conforme la temperatura aumenta, se producen especies de titanio con menor cantidad de oxígeno, conocidas como fases de Magneli,

éstas tienen el arreglo general Ti_nO_{2n-1} , para n entre 3 y 10 [55, 56]. La secuencia exacta en que los subóxidos se van formando es incierta todavía. En temperaturas superiores a 1200 °C, la especie que tiene la menor energía libre de Gibbs de formación es TiN, seguido de Ti_4O_7 , Ti_3O_5 , Ti_2O_3 , TiC y TiO. Los autores señalan que a 1225 °C, la fase de ilmenita había desaparecido, mientras que las fases de Ti_3O_5 y TiN se hacían presentes. Bajo las condiciones del sistema es termodinámicamente posible la formación de soluciones sólidas de la forma $TiN_uC_vO_w$.

2.2.2.2 Reducción en vacío

Lv y col. [57] redujeron con un concentrado de ilmenita proveniente de la región de Panzhihua en China, con 45.64% de TiO_2 , con coque. La relación porcentual en masa de mineral/coque que utilizaron fue de 87/13. El proceso se llevó a cabo en un horno tubular al vacío y el tamaño de partícula que utilizaron fue $<75\ \mu m$ para ambos materiales. Evaluaron la reducción en un rango de temperatura de 1000 °C a 1400 °C con una velocidad de calentamiento de 6 °C/min. Los autores encontraron que, conforme se aumenta la temperatura, la reactividad del titanio trivalente en la ilmenita aumenta también, facilitando la reducción y formación de especies de titanio con números de oxidación menores. Los autores propusieron que la ilmenita se transforma para producir Fe^0 y productos de titanio de acuerdo con la siguiente secuencia de transición de fases: $FeTiO_3 \rightarrow FeTi_2O_5 \rightarrow Ti_3O_5 \rightarrow Ti_2O_3$. Por otro lado, también observaron que el gas producido durante la reacción de reducción cambia la presión en el horno, y esto tiene un efecto directo sobre la termodinámica de reducción del TiO_2 contenido en la ilmenita.

De manera similar, Huang y col. [58] investigaron los efectos de la temperatura (1200 °C, 1300 °C y 1400 °C) en la reducción carbotérmica al vacío de un concentrado de ilmenita con 45.64% de TiO_2 , originario de Panzhihua en China, el agente reductor que emplearon fue coque con 83.66% de carbono. Los autores mostraron tres difractogramas correspondientes a los productos de reducción obtenidos a diferentes temperaturas de operación (Figura 2.17). Considerando que las temperaturas manejadas son relativamente altas y las presiones parciales de oxígeno son bajas como consecuencia del vacío, al igual que en el trabajo de Lv y col. [57], no hay señales características que identifiquen al TiO_2 en la muestra reducida. El hierro metálico se forma en las tres temperaturas, aunque la intensidad del pico es mayor para 1300 °C y 1400 °C, y es

prácticamente igual de intenso a estas dos temperaturas. Los picos que corresponden a las fases de Ti_3O_5 y Ti_2O_3 , como los del Fe^0 , van aumentando en intensidad conforme se aumenta la temperatura, demostrando que el grado de reducción aumenta con la temperatura.

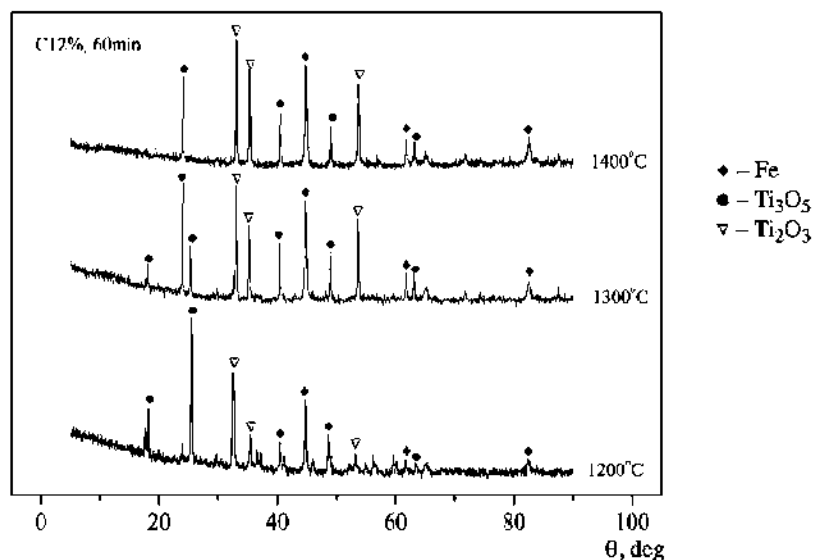


Figura 2.10. Patrones de difracción de las muestras reducidas al vacío a diferentes temperaturas usando coque como reductor. $T=1200, 1300$ y $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=60\text{ min}$, $\%C=12\%$ [58].

La evidencia científica anteriormente revisada da constancia de la factibilidad para reducir TiO_2 en condición de vacío y con atmósfera de gas inerte de Ar a temperaturas superiores a $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, usando carbono de diferentes fuentes (grafito, coque, antracita o carbón activado).

2.2.2.3 Termodinámica de la reducción de ilmenita

Huang y col. [15] investigaron la reducción carbotérmica al vacío de un concentrado de ilmenita de Panzhihua, China, con 45.64% de TiO_2 y 36.45% de FeO , el agente reductor que utilizaron fue coque con 83.66% de carbón fijo en proporciones de 10% a 17%. El proceso lo llevaron a cabo en un horno tubular vertical en presión de vacío de 10 Pa, y a temperaturas entre $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los autores hicieron uso del software FactSage versión 7.0 para obtener un gráfico que relaciona la energía libre de Gibbs y la temperatura, para las reacciones de reducción de los

principales óxidos que componen su concentrado, considerando presiones de 1 atm y 10 Pa, esto se ilustra en la Figura 2.11, y las reacciones en cuestión son las siguientes:

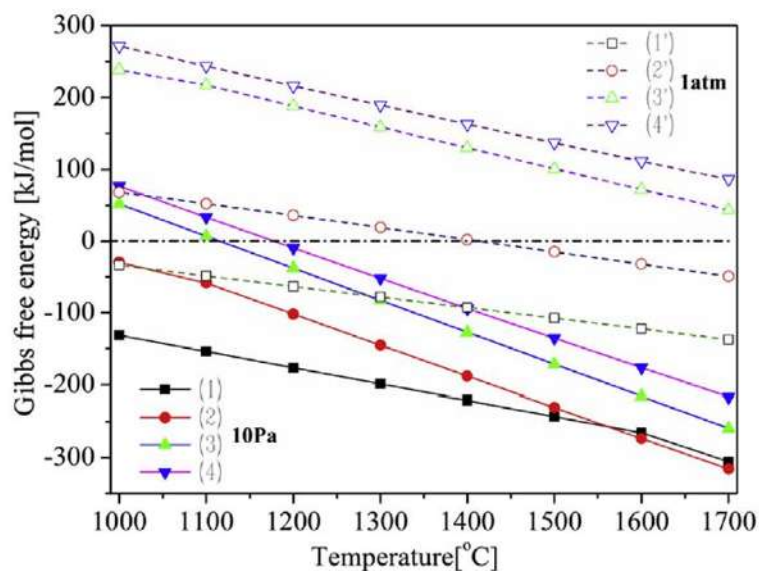


Figura 2.11. Energía libre de Gibbs como función de la temperatura para las reacciones de reducción (18)-(21). Presión de 10 Pa y 1 atm [15].

La energía libre de Gibbs es menor para todas las reacciones cuando la presión es de 10 Pa, comparándolas con su contraparte a presión atmosférica. La reducción de los óxidos contenidos en el concentrado de ilmenita estudiada se ve mejorada por la ausencia de oxígeno en el sistema.

La atención recae sobre la reacción de reducción de FeO, pues es el óxido que se trata de metalizar para separarlo por lixiviación y producir un concentrado de TiO₂. Se percibe que es la

más factible de todas, para las dos condiciones de presión, y es la única reacción que presenta valores negativos de energía libre de Gibbs a presión atmosférica y temperaturas menores a 1400 °C. Bajo estas condiciones, el óxido ferroso será el único óxido que pueda consumir el carbón reductor disponible en el sistema.

Es importante conocer también la espontaneidad de las reacciones de los demás óxidos que están presentes en la materia prima, puesto que permite conocer la condición óptima de temperatura en donde la reacción de interés se vea favorecida antes que cualquier otra.

Por su parte, Lv y col. [57] emplearon el software termodinámico FactSage 7.2 para obtener datos que permitieron construir un gráfico con zonas de predominancia para el titanio y sus óxidos en condición de vacío (10 Pa), esto se puede ver en la Figura 2.12. En el diagrama se relaciona la temperatura en °C con el logaritmo de la presión parcial de O₂ en Pa. El rutilo predomina en el rango de temperatura de 1000 °C a 1500 °C, cumpliendo con la presión parcial de oxígeno [p(O₂)] necesaria. Si $\log p(\text{O}_2) < -18$, el rutilo no será estable en este rango de temperaturas y comenzará su reducción para formar primeramente Ti₂₀O₃₉. Las presiones parciales de O₂ mayores y las temperaturas menores favorecen para que el titanio mantenga su máximo estado de oxidación y por tanto predomine como TiO₂.

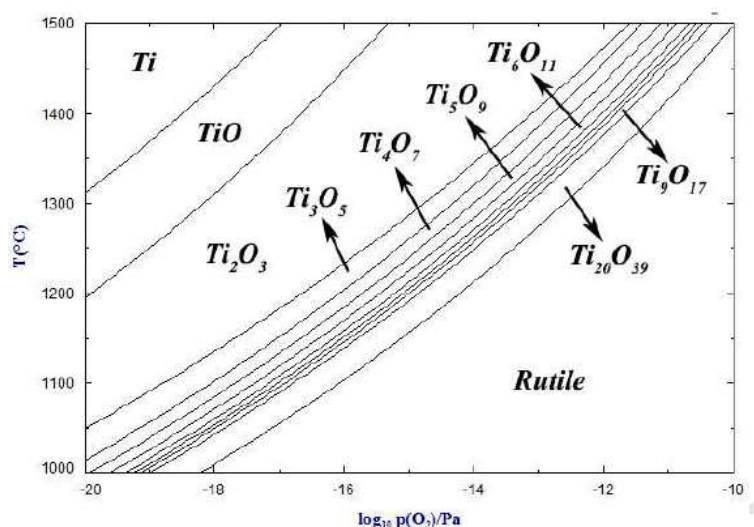
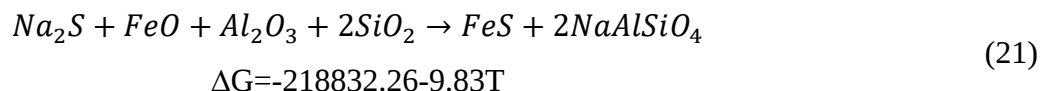
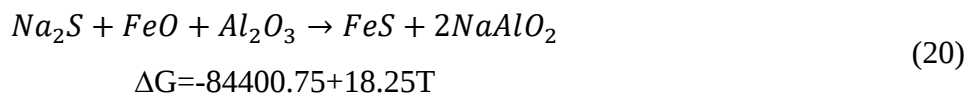
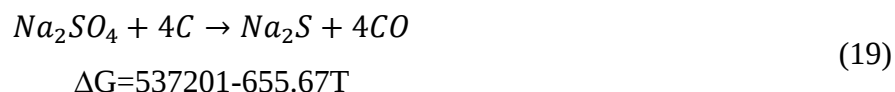


Figura 2.12. Diagrama de predominancia para el sistema Ti-O. P=10 Pa [57].

Lv y col. [59] investigaron la reducción carbotérmica de un concentrado de ilmenita en estado semi fundido con adición de Na₂SO₄. El tamaño de partícula del concentrado mineral fue ~150 µm, mientras que el grafito con pureza ≥99.9% tiene un tamaño de partícula <13 µm. La reducción se llevó a cabo en un horno tubo vertical con flujo de Ar (0.6 L/min) durante un tiempo de 30 minutos. Al examinar el efecto de la relación molar C/O sobre la eficiencia de metalización, se obtuvo un máximo rendimiento de reducción de 90.87% correspondiente a una relación C/O de 1.5. Los resultados de DRX en el mineral reducido a 1400 °C indican que la adición de Na₂SO₄ provoca la transformación a FeS, NaAlO₂ y NaAlSiO₄ en forma de escoria líquida consecuencia de su bajo punto de fusión, según las reacciones (19), (20) y (21). Las energías libres de Gibbs de las reacciones fueron calculadas por los autores con el software termodinámico FactSage 6.2, unidades de energía y temperatura en Joules y Kelvin, respectivamente.

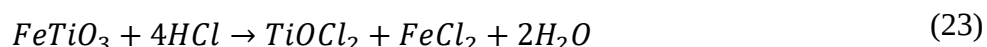
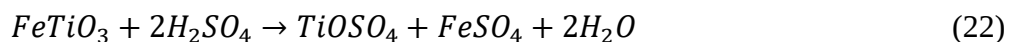


2.2.3 Lixiviación

Los procesos de lixiviación por lo regular requieren de tratamientos previos de oxidación, reducción o activación mecánica. Sin embargo, en la actualidad se han hecho esfuerzos por desarrollar procesos, en los que se pueda lixiviar directamente el mineral para obtener TiO₂.

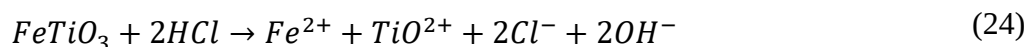
2.2.3.1 Lixiviación directa

Algunos investigadores han examinado la lixiviación directa de ilmenita, sin haber practicado antes un tratamiento. La lixiviación directa de ilmenita se lleva a cabo comúnmente en un medio de H_2SO_4 o HCl , y obedece a las reacciones (22) y (23) [1], respectivamente:



Cuando el mineral es lixiviado en H_2SO_4 , los productos de la reacción son: titanil sulfato ($TiOSO_4$), sulfato ferroso ($FeSO_4$) y agua, mientras que, cuando se disuelve el mineral en HCl , se forma $TiOCl_2$, cloruro ferroso ($FeCl_2$) y agua.

De acuerdo con lo reportado por van Dyk y col. [60], el proceso de lixiviación de la ilmenita en ácido clorhídrico, puede describirse mediante la reacción química (24):



Inicialmente, el hierro y el titanio son disueltos y transferidos a la fase acuosa ácida, aunque el titanio rápidamente polimeriza e hidroliza en el medio de HCl [7, 60], formando precipitados de $TiOCl_2$ y TiO_2 en las partículas del mineral que se está lixivando [6], dejando $FeCl_2$ en la solución [7].

Lasheen [8] investigó cómo afecta el tiempo de la lixiviación en la disolución de hierro y titanio, presentes en un mineral de ilmenita obtenido de arenas negras en la costa de Rosetta en el mar Mediterráneo, Egipto. En la Figura 2.13 se muestra el resultado de este experimento.

Las condiciones bajo las cuales trabajaron son: tiempo de lixiviación entre 2 y 10 h, relación sólido/líquido de 1/5, temperatura de 90 °C y concentración de HCl de 4 M. El resultado de este experimento indica que, la máxima cantidad de hierro que se puede disolver ocurre después de 8

h de reacción, mientras que la cantidad de titanio que se disuelve es despreciable y no supera el 1%. Se obtiene entonces una lixiviación selectiva, con prioridad a disolver el hierro y no el titanio. No obstante, la separación no es eficiente ya que menos de un tercio del hierro se lixivía. El tiempo reportado por este autor es considerablemente largo, por lo que se convierte en poco viable para ser escalado a un proceso continuo.

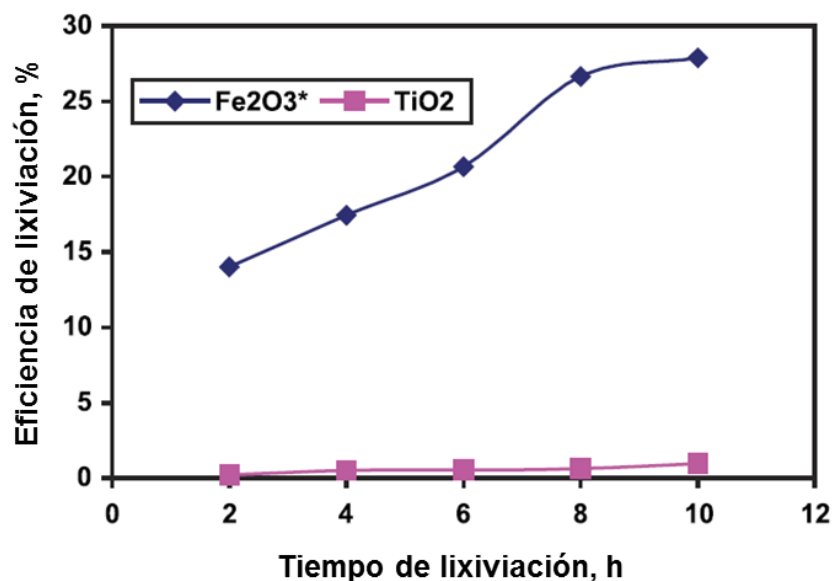


Figura 2.13. Efecto del tiempo en la eficiencia de lixiviación de arenas titaníferas. T=90 °C, HCl 4M, relación sólido/líquido de 1/5 [8].

Mahmoud y col. [7] evaluaron la lixiviación directa de un mineral de ilmenita de grado medio, proveniente de la región de Abu Ghalaga, Egipto. En la Figura 2.14, se muestra el resultado de estudiar el efecto del tiempo en el rendimiento de la lixiviación directa con HCl al 20%, temperatura de 110 °C y relación ilmenita/ácido de 1/7.3.

Se puede observar un incremento sustancial en los primeros minutos que avanza la disolución del hierro y el titanio, alcanzando el equilibrio de lixiviación para el titanio a los 60 minutos aproximadamente. Después, permanece casi constante, mientras la eficiencia cae ligeramente conforme avanza el tiempo.

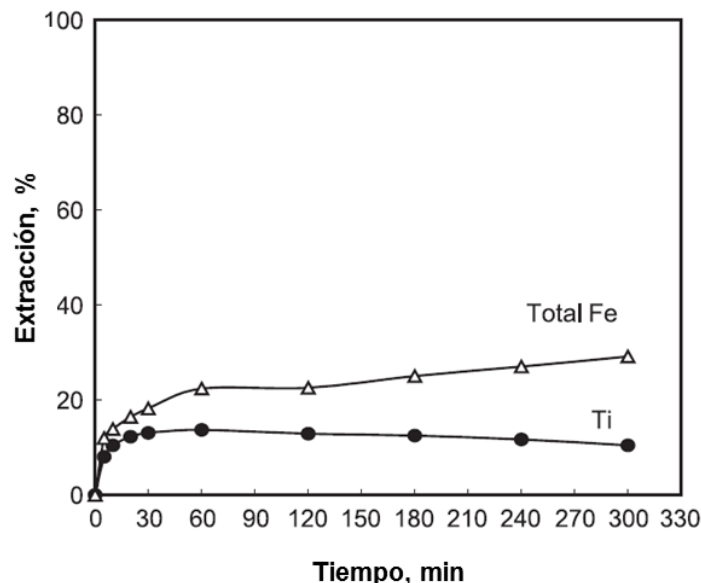


Figura 2.14. Efecto del tiempo en la lixiviación directa de ilmenita con HCl. T=110 °C, HCl 20%, relación ilmenita/ácido de 1/7.3 g/g [7].

De acuerdo con los autores, esto puede ser explicado por el fenómeno de hidrólisis del titanio en HCl. El hierro parece alcanzar su equilibrio de disolución también a los 60 minutos, sin embargo, para tiempos mayores de 120 minutos, el contenido de hierro en la solución incrementa ligeramente. Aunque los tiempos de lixiviación son moderados, es deseable un proceso en el que las cinéticas de lixiviación sean más rápidas. Como se puede apreciar, la disolución del hierro representa poco más del 20%, mientras que solo el 13% del titanio ha sido lixiviado.

Baba y col. [41] investigaron la disolución simultánea de hierro y titanio de un mineral de ilmenita procedente de Nigeria, con tamaño de partícula entre 94 μm y 150 μm . El mineral que estudiaron está compuesto por 42.06% de Ti y 27.43% de Fe. El medio lixivante que utilizaron fue HCl, probando diferentes concentraciones, temperaturas e intervalos de tiempo. En la Figura 2.15 los autores muestran un gráfico con la fracción de ilmenita lixiviada a una temperatura de 55 °C, empleando una relación sólido/líquido de 10 g/L, para los diferentes tiempos de residencia y concentraciones de ácido.

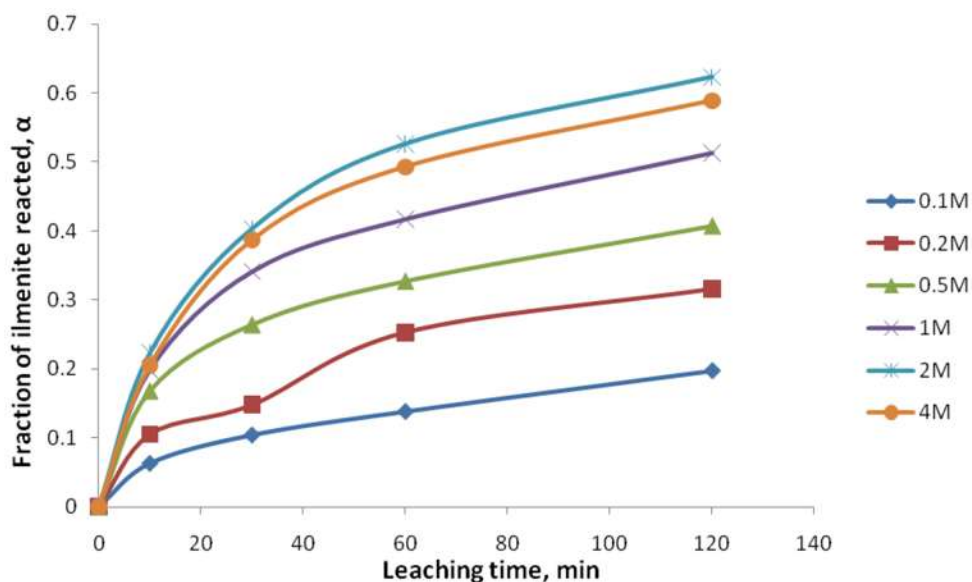


Figura 2.15. Fracción de ilmenita disuelta en función del tiempo y la concentración de HCl. Temperatura de 55 °C. Relación sólido/líquido de 10 g/L. Agitación de 360 rpm [41].

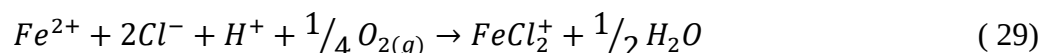
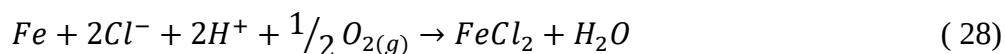
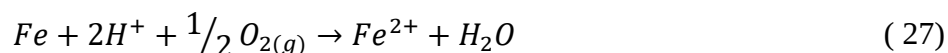
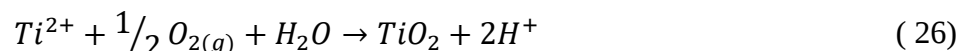
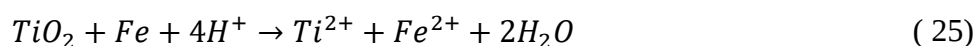
La disolución del mineral se beneficia con el incremento del tiempo y la concentración de HCl, alcanzando un máximo de lixiviación de 85.4% en 120 minutos con una concentración de HCl de 2 M. Más allá de esta condición no observaron mejora en los resultados. Adicionalmente, evaluaron temperaturas entre 27 y 80 °C, notando que a mayor temperatura se obtienen mejores rendimientos de lixiviación, aunque también advierten que a mayor temperatura habrá mayor pérdida de solución lixivante. Cabe destacar que ninguna condición experimental probada otorga la disolución completa del mineral. Del lixiviado obtenido bajo las condiciones óptimas (Fe= 116.2 mg/L, Ti=473.5 mg/L), se separó el 96% del hierro, haciéndolo precipitar con una solución de amoníaco 3 M con pH de 3.5. Posteriormente, el 97% del titanio presente en el lixiviado se separó por extracción líquido-líquido a temperatura ambiente (25 °C). Finalmente, el 94.8% del titanio se recuperó del líquido orgánico con una solución de HCl 0.1 M.

Los principales inconvenientes de la lixiviación directa son los requerimientos de energía, tiempo y reactivos químicos. Para llegar a obtener rendimientos de lixiviación aceptables, es necesario emplear temperaturas elevadas, largos tiempo de reacción y altas concentraciones de ácido diluyente. Por esto, a menudo se prefiere dar un pretratamiento de oxidación, reducción o ambos

a la ilmenita. Este tratamiento previo tendrá como resultado un beneficio que puede aprovecharse en la etapa posterior de lixiviación, promoviendo la disolución de ciertos componentes y con ello lograr una separación.

2.2.3.2 Lixiviación de ilmenita reducida

Ogasawara y Veloso de Araújo [61] describieron el proceso de lixiviación de la ilmenita reducida con ácido clorhídrico (HCl), llevada a cabo por las reacciones (25)-(29):



En la reacción (25), el TiO_2 y el Fe metálico producidos en la reducción, reaccionan con los protones provistos por el medio ácido (H^+), haciendo que el titanio se reduzca, cambiando su estado de oxidación de 4+ a 2+, mientras que el hierro se oxida, pasando del estado 0 al estado 2+. En la reacción (26), el ion de Ti^{2+} se oxida por acción del oxígeno suministrado a la solución acuosa, formando nuevamente TiO_2 y liberando protones al medio. El hierro metálico en presencia de protones y oxígeno se oxida para formar el ion Fe^{2+} (reacción 27), no obstante, si la solución ácida además contiene cloruros (Cl^-), se obtiene un producto de $FeCl_2$ como está escrito en la reacción (28). El ion Fe^{2+} puede formar la especie catiónica $FeCl_2^+$ en un medio ácido con disponibilidad de cloruros y oxígeno, según la reacción (29).

La disolución de metales en medio ácido depende de muchos factores, entre los que se encuentran: tamaño de partícula, temperatura, tiempo de reacción, relación sólido/líquido y concentración de ácido [1]. Por lo que su evaluación para encontrar condiciones óptimas es indispensable.

Welham y Williams [62] estudiaron la reducción de ilmenita (>95%) con carbón activado (>99.5%) durante 1 h en atmósfera de gas Ar, usando una relación molar ilmenita/carbón de 1/4 y temperaturas entre 600 °C y 1400 °C. El tamaño de partícula de los reactivos fue <1 µm. Las especies formadas durante el proceso de reducción incluyen Fe^0 , TiO_2 , TiC , Ti_5O_9 , Ti_4O_7 , Ti_3O_5 y Ti_2O_3 . Posteriormente, hicieron pruebas de lixiviación a temperatura ambiente, con muestras reducidas a diferentes temperaturas, utilizando HCl 3% y un tiempo de lixiviación de 24 horas, los resultados pueden verse en la Figura 2.16.

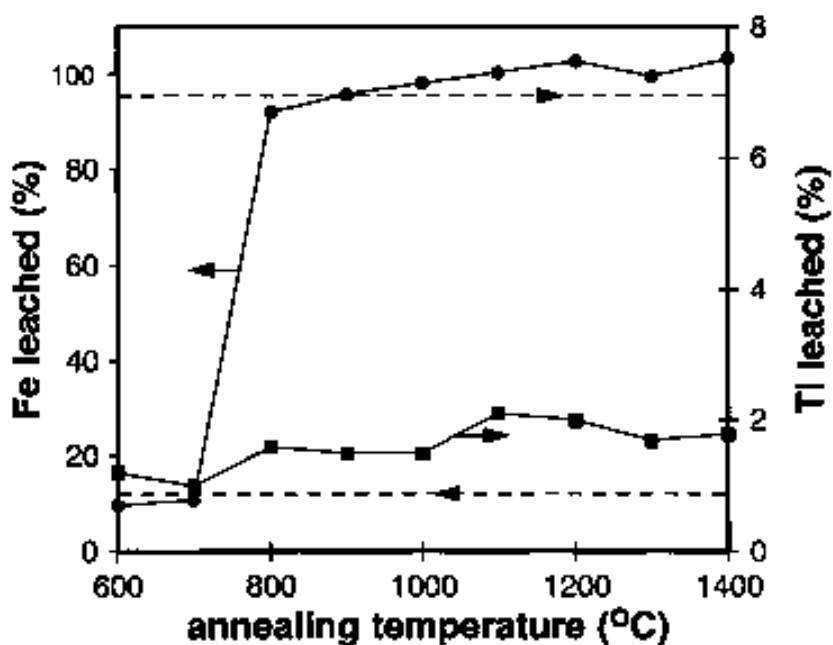


Figura 2.16. Porcentajes de hierro y titanio lixiviado de los productos de reducción obtenidos a las diferentes temperaturas. Líneas punteadas horizontales indican la disolución del material sin reducir. Relación molar ilmenita:carbón de 1:4, $t=24$ h, HCl 3%, temperatura ambiente [62].

El grado de disolución de titanio es bajo, <3%, para los reactivos reducidos en cualquiera de las temperaturas probadas. El hierro también muestra bajo rendimiento de lixiviación para las muestras reducidas a 600 °C y 700 °C, solubilizando poco menos del 20% de hierro, rendimientos muy similares al obtenido de lixiviar el material sin pretratamiento reductor (línea punteada horizontal inferior). La disolución sustancial de hierro empieza con la muestra reducida a 800 °C, alcanzando 90% de hierro lixiviado. Los autores determinaron mediante DRX que a 800 °C obtuvieron reducción completa después de 1 h, por lo que el hierro debió haberse removido por acción de la solución ácida. Confirmaron por DRX la ausencia de hierro metálico y fases magnéticas en el sólido después de la lixiviación, de esto se deduce que el hierro restante puede estar presente como una fase no magnética de hierro y titanio, posiblemente Fe_2TiO_5 (pseudobrookita), que ha sido reportada por Kelly y Rowson [63] como una especie menos soluble que la ilmenita.

Sekimoto y col. [64] publicaron una nueva técnica de separación de hierro y titanio, en la que el mineral de ilmenita es reducido con carbón a 1300 °C, produciendo hierro metálico y Ti_2O_3 (Ti^{3+}), para después ser disueltos en una solución de HCl 6 M con dosificación de H_2 , con el fin de mantener el estado de oxidación del titanio, obteniendo un lixiviado con iones de hierro, titanio y de otras impurezas. Luego, se ajustó la solución a pH=0 con NaOH y se suministró aire para formar y precipitar el dióxido de titanio monohidratado ($\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), que posteriormente se secó y calcinó para finalmente obtener TiO_2 , quedando en solución el hierro y las otras impurezas.

Adicionalmente, los autores realizaron pruebas de lixiviación a 75 °C con soluciones sintéticas de TiO_2 (99.9%) y Ti_2O_3 (99.8%) en 50 mL de HCl, observando que el rutilo no se disuelve en un rango de concentración de HCl de 0-6 M, mientras que una cantidad considerable de Ti_2O_3 si lo hace en una solución con HCl 6 M. Los autores también encontraron que al aumentar la relación de concentración de $\text{Fe}^{2+}_{(\text{ac.})} / \text{Ti}^{3+}_{(\text{ac.})}$ se obtiene un producto más puro, así, cuando esta relación es superior a 10, se consigue rutilo de 99%. Los investigadores demostraron su proceso de separación con un mineral de ilmenita australiana, reducida a 1300 °C por 6 h en atmósfera de Ar.

Zhao y col. [65] estudiaron la remoción del hierro metálico producido en la reducción carbotérmica de un concentrado de ilmenita a 1100 °C. El contenido de hierro metálico fue de 28.93% y el de TiO_2 fue de 62.88%, además de FeTi_2O_5 y otras impurezas de Si y Mn principalmente. Seleccionaron un tamaño de partícula de 200 μm . Los autores llevaron a cabo la lixiviación en condiciones oxidantes (flujo de aire) a temperatura ambiente, agregando 320 g de ilmenita reducida en 640 mL de HCl 1.5%. La velocidad de agitación la establecieron en 800 rpm. Los autores examinaron la composición del producto final en función del tiempo de lixiviación, el resultado se expone en la Figura 2.17.

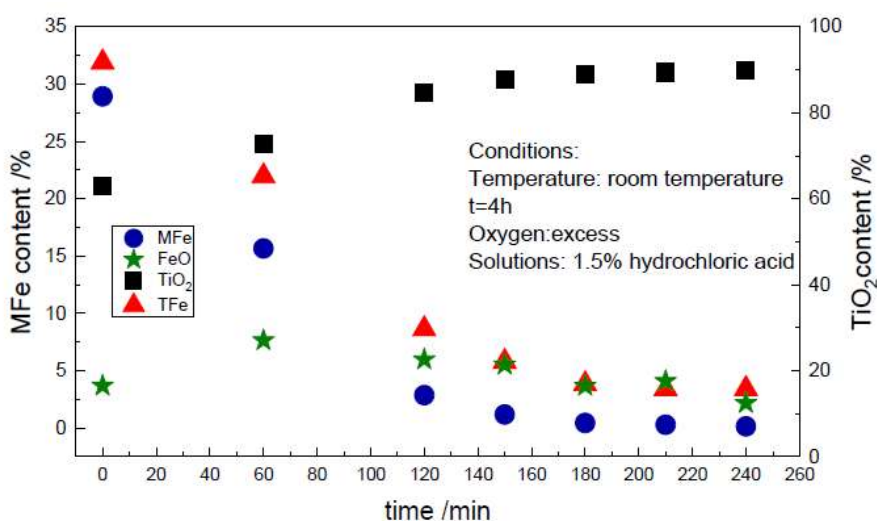


Figura 2.17. Efecto del tiempo de disolución en la composición del rutilo sintético [65].

Se puede ver que dentro de los primeros 120 minutos de lixiviación se obtiene un producto con contenidos de TiO_2 cercanos a 90% y Fe total <5%, después de este tiempo no hay grandes diferencias en la composición del sólido. En otro experimento, los autores utilizaron soluciones de NH_4Cl como agente complejante y obtuvieron un material con 69.16% de rutilo. Al emplear soluciones mixtas de la sal amoniacal y HCl, obtuvieron como máximo un producto con 75% de rutilo, por lo que la solución simple de HCl demostró ser un agente lixivante superior, aunque los autores aclaran que es más difícil almacenar y manejar HCl. De esto se deduce que los iones cloruro cedidos por el HCl son suficientes para complejar el hierro presente en la solución.

Truong y col. [66] estudiaron la remoción de hierro metálico en ilmenita reducida, usando NH_4Cl y mezclas de ácido acético (CH_3COOH) y acetato de sodio (CH_3COONa) como catalizadores. El concentrado de ilmenita procedente de Vietnam tiene un tamaño de partícula promedio de 150 μm , contiene 55% de TiO_2 y 42% de óxidos de hierro. Los autores llevaron a cabo la reducción en un horno eléctrico a 1150 $^\circ\text{C}$ durante 4 h usando antracita, obteniendo un material con 60.2% de TiO_2 , 30.3% de Fe^0 y el resto de impurezas, según lo obtenido en un trabajo previo [67]. Los experimentos de lixiviación los realizaron con 40 g de ilmenita reducida añadidos a 280 mL de solución lixivante, establecieron una temperatura de 70 $^\circ\text{C}$ y un flujo de aire de 4 L/min. En la Figura 2.18 los autores muestran un gráfico con los porcentajes de hierro metálico residual como función del tiempo de lixiviación y la concentración de CH_3COOH y CH_3COONa .

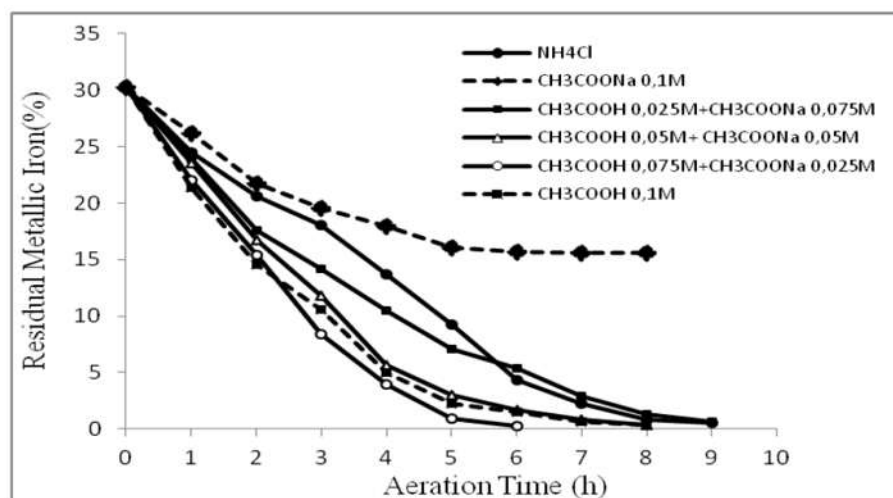


Figura 2.18. Porcentaje de hierro metálico residual en función del tiempo de lixiviación y de la concentración de CH_3COOH y CH_3COONa como catalizadores [66].

Las disoluciones de Fe metálico más pobres las obtuvieron al emplear la solución que contiene solo CH_3COONa con concentración de 0.1 M, ocurriendo pasivación después de 5 h y dejando poco más de 15% de hierro metálico en el producto lixiviado. La cantidad de Fe metálico residual disminuye conforme aumenta el tiempo de lixiviación y la concentración de CH_3COOH hasta 0.075 M, necesitando de 6 h para alcanzar la mínima cantidad de Fe metálico residual de 1.63%. Cuando utilizaron solo CH_3COOH 0.1 M obtuvieron resultados similares, con porcentajes de

hierro residual un poco mayores, sin embargo, necesitaron de 8 h para remover la misma cantidad de hierro metálico.

Recientemente, Ibrahim y col. [68] investigaron la reducción y posterior lixiviación de ilmenita con NH_4Cl . El concentrado de ilmenita de origen malayo contiene 47.26% de TiO_2 , 39.87% de Fe_2O_3 , 5.13% de SiO_2 e impurezas de Al_2O_3 , MgO y CaO . Llevaron a cabo la reducción utilizando carbón mineral en una atmósfera de 90% Ar y 10% gas natural (CH_4), con flujo de 1.5 L/min. Establecieron una rampa de calentamiento de 10 °C/min, una temperatura de reducción de 1250 °C y un tiempo de 3 horas. Hicieron los experimentos de lixiviación con 4 g de ilmenita reducida y 250 mL de solución de NH_4Cl 0.5 M a 90 °C durante 7 horas, suministrando aire a razón de 2.5 L/min.

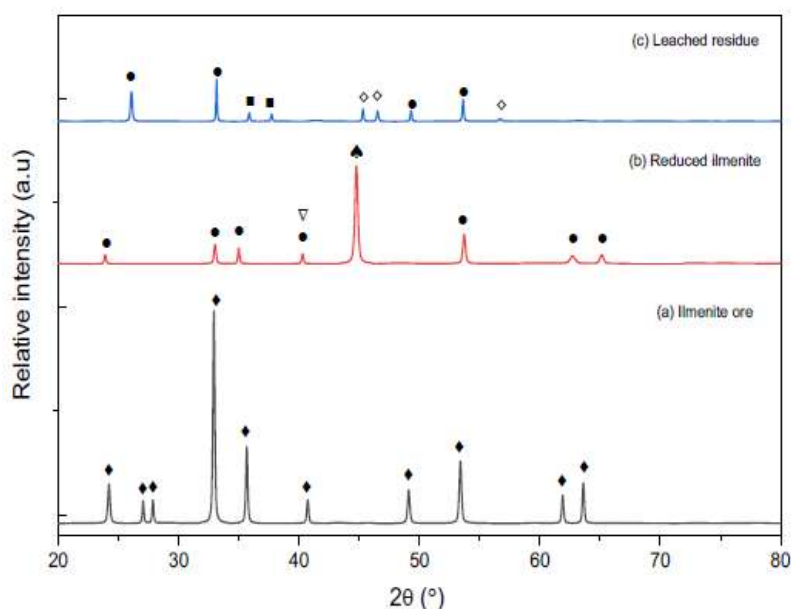


Figura 2.19. Difractogramas de (a) concentrado de ilmenita, (b) ilmenita reducida y (c) residuo del lixiviado. (♦ FeTiO_3 ; • Ti_2O_3 ; ♠ Fe ; ▽ TiC; ■ Fe_2O_3 ; ◇ Ti_3O_5) [68].

En el difractograma de la ilmenita reducida identifican varias señales que corresponden a una especie de rutilo reducido (Ti_2O_3), también hay una señal de carburo de titanio (TiC) a 41° y una señal intensa de hierro metálico a 45°. En el difractograma del residuo de lixiviación identifican fases de Ti_3O_5 , Ti_2O_3 y Fe_2O_3 . En ninguno de los difractogramas está presente algún pico propio

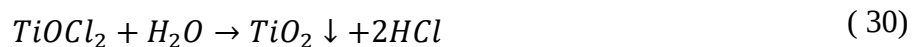
del rutilo, sin embargo, según los autores, el análisis Rietveld indicaría un contenido de 80.8% de TiO_2 en el residuo sólido después de la lixiviación. También caracterizaron el sólido lixiviado por Fluorescencia de Rayos X (FRX), obteniendo una composición de 80.71% de TiO_2 (aproximado a lo que obtuvieron con análisis Rietveld), 8.5% de Fe_2O_3 , 2.13% de SiO_2 , 2.22% de MnO y 1.33% de MgO . Los autores aclaran que estos valores todavía representan un alto grado de impurezas. Los autores también realizaron un análisis de varianza (ANOVA), en el que determinaron que la temperatura es la variable más significativa para la disolución del hierro.

2.2.3.3 Lixiviación reductora con hierro metálico

Dado que la reducción tradicional con carbón y temperatura es costosa, demanda mucha energía y es contaminante, algunos autores han propuesto la realización del proceso de lixiviación en presencia de un agente reductor, como el hierro metálico, integrando los procesos en una misma etapa y evitando así la pre-reducción. El hierro metálico es considerado el agente reductor más conveniente para este propósito, puesto que no se introducen elementos diferentes al sistema, y el cloruro ferroso producido se puede separar de la solución para regenerar el HCl [7].

En la investigación de Mahmoud y col. [7], se analizó la reducción de mineral de ilmenita en HCl para la obtención de rutilo sintético. En el experimento emplearon una relación de ilmenita/20% HCl de 1/7.3 por un tiempo de 20 minutos y temperatura de 110 °C, la cantidad de hierro añadido fue de 0.075 g por cada gramo de mineral. En la Figura 2.20, se presenta un gráfico con los porcentajes de lixiviación en función del tiempo, para el hierro y el titanio lixiviados en HCl en presencia de hierro metálico. Se puede distinguir que, para tiempos mayores a 120 min existe una considerable disolución del hierro (90%), contrario a lo que sucede con el titanio, logrando una separación. El contenido de titanio en la solución inicialmente aumenta, teniendo valores máximos de 28% entre 40 y 60 minutos. Después, decae gradualmente hasta 2%.

La adición de hierro metálico a la solución lixivante de HCl , permite desleír casi completamente el hierro y titanio contenidos en el mineral de ilmenita después de 6 horas. El titanio disuelto es continuamente separado por la hidrólisis de TiO_2 , este fenómeno puede ser descrito por la reacción (30) [7].



Según el autor, la fracción de Fe_2O_3 en la ilmenita es disuelta en HCl, como se indica en la reacción (31):

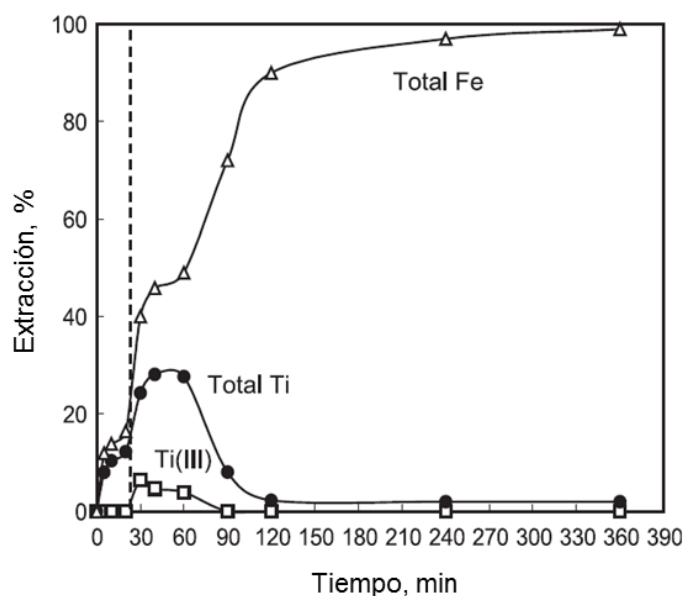
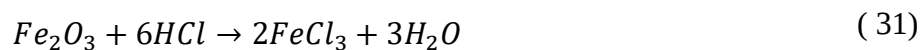
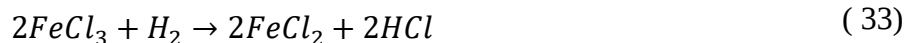


Figura 2.20. Eficiencia de disolución de hierro y titanio en función del tiempo en presencia de polvos metálicos de hierro [7].

El hierro metálico añadido reacciona con el HCl para formar cloruro ferroso e hidrógeno gas, de acuerdo a la reacción (32):



El cloruro férrico producido de la disolución en HCl, es reducido a cloruro ferroso por acción del hierro metálico añadido y el hidrógeno producido por la reacción de este mismo hierro metálico y el HCl. En la reacción (33) y (34) se puede ver este proceso:



Es muy clara la diferencia en las eficiencias de lixiviación, comparando este resultado con el que se mostró previamente en la Figura 2.14, donde se realiza la lixiviación directa sin agente reductor, bajo las mismas condiciones. No obstante, las desventajas de este tipo de procesos son el costo en la inversión de hierro metálico y la alta concentración de HCl que se requiere ya que resulta en un medio corrosivo para los equipos de proceso.

2.3 Procesos combinados

Es común que se trate de optimizar al máximo el rendimiento del proceso, combinando varios tratamientos para la obtención de TiO₂.

Sarker y col. [9], evaluaron la lixiviación de un mineral de ilmenita en HCl diluido, el material fue previamente tratado en procesos de oxidación y reducción, a 950 y 1050 °C, por un tiempo de 1 y 4 h, respectivamente. La oxidación se llevó a cabo por la reacción con aire, mientras que la reducción tuvo efecto al utilizar carbón. El estudio del efecto de la temperatura y el tiempo, respecto a la eficiencia de disolución del hierro en el mineral, es descrito por el gráfico de la Figura 2.21. La concentración de HCl fue de 10% y fueron lixiviadas dos series de muestras minerales, una que solo fue sometida a reducción y otra que se oxidó y redujo. Las temperaturas de lixiviación que se probaron fueron: 30, 50 y 75 °C.

La máxima cantidad de hierro en solución se alcanza después de 30 minutos, para todas las temperaturas y los dos tipos de mineral pre-tratado. La eficiencia de extracción para el mineral que fue oxidado y reducido es ligeramente mayor, pero no es muy diferente con respecto al que solo fue reducido. Por lo que no representaría una ventaja implementar un proceso previo de oxidación para incrementar ligeramente el rendimiento de lixiviación, además que, la disolución del hierro no supera el 50% en todos los casos. Tampoco un incremento en la temperatura mostró un aumento significativo en el porcentaje de hierro disuelto.

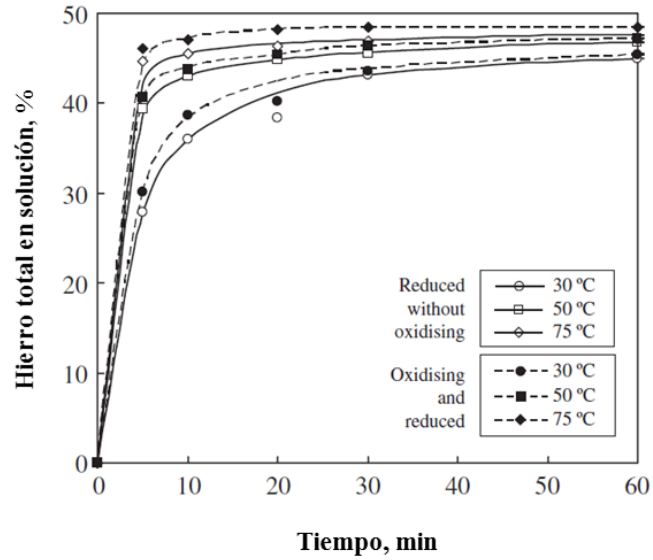


Figura 2.21. Efecto del tiempo y la temperatura en el porcentaje de disolución de hierro [9].

También fue estudiado el efecto del tiempo y la concentración de HCl sobre el contenido de hierro disuelto en la lixiviación. Se fijó una temperatura de 75 °C y las concentraciones de HCl que se probaron fueron: 5, 10 y 15%. El resultado se muestra en el gráfico de la Figura 2.22.

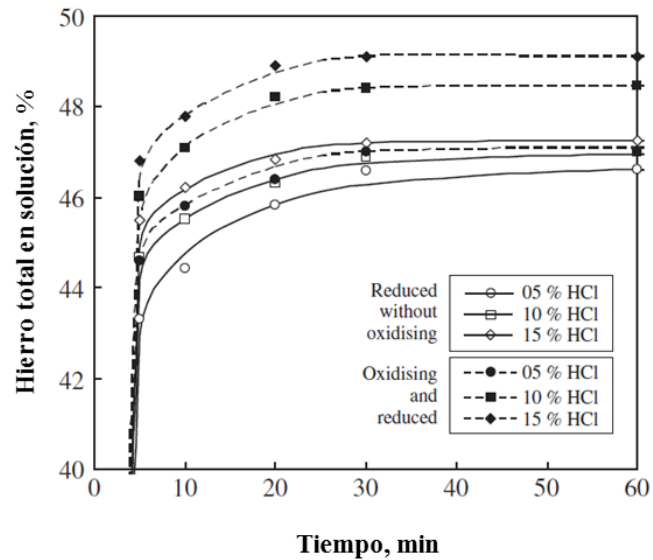


Figura 2.22. Efecto del tiempo y la concentración de HCl en la eficiencia de lixiviación [9].

El tiempo requerido para alcanzar el equilibrio es menor a 60 minutos, tiempo adecuado para este tipo de procesos que suelen requerir un lapso mayor. Al igual que en el experimento anterior, la diferencia (<2%) en el rendimiento de lixiviación no es sustancial entre el mineral oxidado y reducido y el que solamente se redujo, siendo un poco mayor para este primero. El hierro solubilizado es menor a 50% en todos los casos. La concentración de HCl en el rango estudiado tampoco tiene una influencia importante en el proceso de lixiviación.

Zhang y col. [69] examinaron el comportamiento de la lixiviación en un concentrado de ilmenita tratado previamente por oxidación, reducción y activación mecánica. El concentrado de ilmenita que utilizaron tiene un tamaño de partícula promedio de 60 μm y una pureza aproximada de 90% (44.62% de TiO_2 , 35.2% de FeO , impurezas de Mg, Ca, Al, Si). La oxidación la realizaron a 900 °C en presencia de oxígeno durante 15 minutos, luego redujeron el material con hidrógeno a 750 °C por 30 minutos, empleando una rampa de calentamiento de 10 °C/min. Después de enfriarse, activaron mecánicamente el producto en un molino de bolas con atmósfera de nitrógeno por un tiempo de 2 horas. Después del pretratamiento hicieron una lixiviación en HCl al 20%, calentando la solución a 105 °C en un reactor de 500 mL, acoplado a un condensador para evitar pérdidas de solución ácida. Los autores usaron una relación líquido/sólido de 3.5 mL/g y una velocidad de agitación de 250 rpm. En la Figura 2.23, muestran un gráfico con los porcentajes de extracción de Ti y Fe a diferentes tiempos de lixiviación. La extracción de Fe aumenta rápidamente conforme avanza el tiempo de lixiviación. Poco más del 90% del hierro en la ilmenita pretratada es extraído por la solución de HCl en la primera hora, después de este tiempo la extracción mejora muy poco. En 10 h los autores consiguieron extraer 98.93% de Fe contenido en la ilmenita. La extracción de Ti permanece muy baja en todo el rango de tiempo que estudiaron (<3%). En los primeros 15 minutos hay una ligera disolución de Ti que después se hidroliza, y obtuvieron una pérdida total de Ti de 0.13% después de 2 h de disolución. Bajo estas condiciones experimentales, los autores logran tener un buen esquema de separación por lixiviación de Fe y Ti contenidos en un concentrado de ilmenita pretratada.

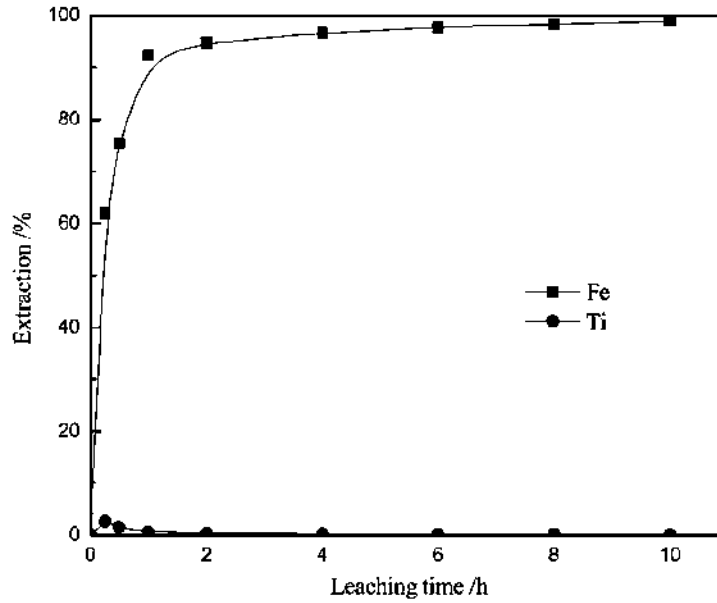


Figura 2.23. Rendimiento de extracción de Fe y Ti en la ilmenita pretratada con oxidación, reducción y activación mecánica. [HCl]=20%, T=105 °C [69].

2.4 Procesos sustentables

Entre los factores clave que contribuyen a la sostenibilidad de los procesos metalúrgicos se incluyen [70-73]:

Eficiencia energética: Los procesos metalúrgicos sostenibles tienen como objetivo optimizar el uso de la energía mediante la aplicación de tecnologías y prácticas eficientes. Esto incluye la reducción del consumo de energía, la utilización de fuentes de energía renovables y la mejora de la eficiencia general del proceso para minimizar el impacto medioambiental.

Utilización de recursos: La metalurgia sostenible se centra en maximizar la utilización de los recursos y minimizar la generación de residuos. Mediante el reciclaje y la reutilización de materiales, la reducción del consumo de materias primas y la implantación de sistemas de circuito cerrado, así la industria puede reducir su huella medioambiental y promover la conservación de los recursos.

Reducción de emisiones: Mitigar las emisiones de gases de efecto invernadero, partículas y otros contaminantes es esencial para la sostenibilidad de los procesos metalúrgicos. La implantación de tecnologías de control de emisiones, la adopción de métodos de producción más limpios y el cumplimiento de la normativa medioambiental ayudan a minimizar el impacto de la industria en la calidad del aire y el cambio climático.

Gestión del agua: La metalurgia sostenible implica prácticas eficientes de gestión del agua para reducir su consumo, minimizar su contaminación y garantizar su uso responsable en los procesos de producción. La implantación de sistemas de reciclaje del agua, el tratamiento eficaz de las aguas residuales y la promoción de medidas de conservación del agua son aspectos clave de la gestión sostenible del agua en la metalurgia.

Responsabilidad social: Los procesos metalúrgicos sostenibles tienen en cuenta el impacto social de las operaciones en las comunidades locales, los trabajadores y las partes interesadas. Esto incluye garantizar condiciones de trabajo seguras, promover prácticas laborales justas, comprometerse con las comunidades y defender normas éticas en toda la cadena de suministro.

Innovación e investigación: La innovación continua, la investigación y el desarrollo de nuevas tecnologías desempeñan un papel crucial en el avance de los procesos metalúrgicos sostenibles. Invertir en investigación para mejorar la eficiencia de los procesos, desarrollar tecnologías más limpias y explorar materiales alternativos contribuye a la sostenibilidad y competitividad de la industria a largo plazo.

Al abordar estos factores clave e integrar prácticas sostenibles en las operaciones metalúrgicas, la industria puede reducir su huella medioambiental, mejorar la eficiencia de los recursos y contribuir a un futuro más sostenible para la producción de metales.

2.4.1 Biomasa

Los componentes principales de la biomasa son celulosa, hemicelulosa y lignina, que se descomponen a diferentes temperaturas para dar preferencia a la formación de ciertos productos

(carbón, gases y bioaceites) durante su pirólisis, mediante la manipulación de la velocidad de calentamiento y el tiempo de residencia [20].

La biomasa posee características que la hacen excelente candidata para ser utilizada en procesos de reducción. De la biomasa se pueden obtener beneficios por su alta capacidad de reducción y por ser amigable con el medio ambiente, además de que las reservas son extensas. Por tratarse de una energía renovable, es un material viable que permite sobrellevar los retos de consumir menos energía y de emitir menos gases contaminantes [19, 20, 74].

El contenido de azufre en las biomasas (generalmente $< 1\%$) es menor que el de los combustibles fósiles (hasta 3-6%) [75-77], lo que hace que la sustitución de la energía fósil por biomasa y bioenergía en la industria metalúrgica ferrosa aporte beneficios medioambientales.

En comparación con los combustibles fósiles, las características de baja ceniza y alta volatilidad de la biomasa ofrece muchas ventajas en la utilización de esta como combustible o agente reductor en los procesos metalúrgicos ferrosos [75, 78].

La descomposición de la biomasa generalmente ocurre entre 200 y 400 °C logrando la mayor degradación de la biomasa formando carbón como principal producto. Durante el proceso de torrefacción entre 200 y 300 °C, suceden algunas reacciones de descomposición formando principalmente CO_2 , CO , ácido acético y levoglucosan además de generar en menor proporción NH_3 , NO_x , SO_x y alcoholes de cadena corta. La biomasa húmeda puede dar hasta 40% más rendimiento en la producción de H_2 , aunque se prefiere la biomasa seca, porque otorga eficiencia energética y se obtienen productos de mejor calidad [20].

Los productos sólidos, líquidos y gaseosos, formados por la pirólisis de la biomasa, poseen características reductoras. Estas sustancias pueden ser aprovechadas para reducir un mineral y poder sustituir el carbón tradicional que utilizan la mayoría de los procesos actuales [19, 22].

Existen diferentes tipos de biomasa obtenidas de fuentes vegetales. Las emisiones de CO_x que se derivan de la descomposición de la biomasa por la pirólisis, no representan una adición de gas a

la atmósfera, puesto que, son equivalentes al valor del carbón fijo producido por la fotosíntesis de la planta [18].

2.4.2 Procesos de reducción con biomasa

Liu y col. [19] investigaron la reducción de Fe_2O_3 a través de pirólisis de una biomasa de aserrín de pino, proveniente de una industria local en Shandong, China. Para observar el efecto de la relación Fe_2O_3 /biomasa (r) sobre la composición de los gases generados, se obtuvo el gráfico de barras que se muestra en la Figura 2.24 para una temperatura de 550 °C. Los componentes gaseosos que se generan son principalmente CO_2 , CO , H_2 e hidrocarburos de bajo peso molecular (C_nH_m). Se puede ver que, conforme se incrementa el contenido de Fe_2O_3 en la mezcla con biomasa, la fracción volumétrica (ϕ) del CO_2 aumenta, mientras que el hidrógeno y los hidrocarburos ligeros van en decremento, lo que indica el consumo de los productos de pirólisis para la reducción de Fe_2O_3 .

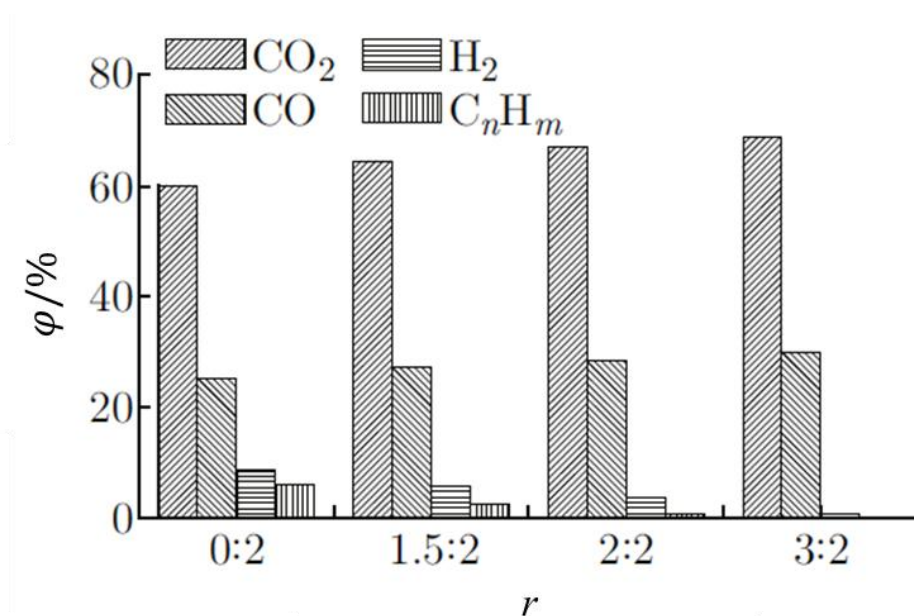


Figura 2.24. Efecto de la relación Fe_2O_3 /biomasa (r) en la composición de los gases producidos (ϕ) [19].

Cholico-González y col. [24] presentan en su trabajo de investigación el efecto de la temperatura en el grado de reducción de magnetita con bagazo de agave. Para demostrarlo obtuvieron varios difractogramas mostrados en la Figura 2.25, correspondientes a muestras de concentrado de magnetita que fueron reducidas a 800, 900, 1000 y 1100 °C, con una relación de mineral/bagazo de 50/50 y un tiempo de residencia de 30 minutos. Se puede observar que conforme se aumenta la temperatura, los picos asignados a la magnetita desaparecen mientras aparecen picos de wustita (FeO) arriba de 800 °C. A 1000 y 1100 °C la fase predominante es hierro metálico. Los autores expresan que la temperatura es una variable crítica que tiene un profundo impacto en el sistema.

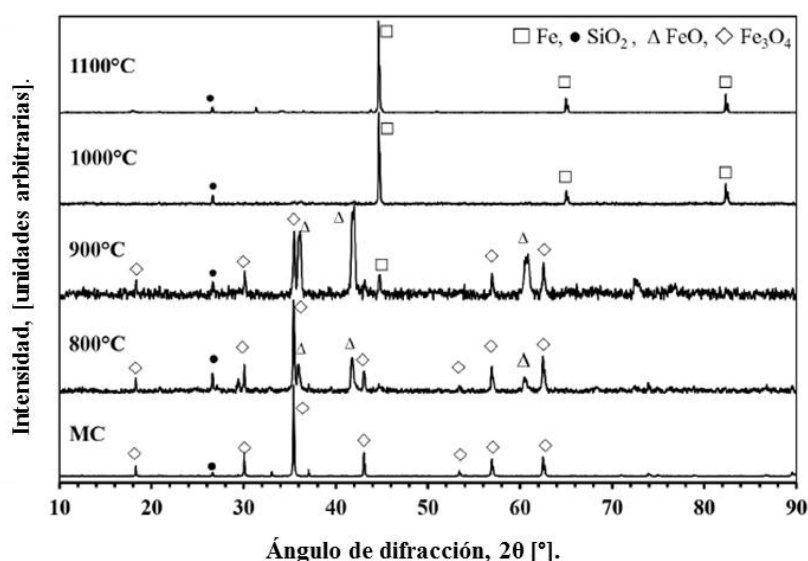


Figura 2.25. Patrones de difracción de rayos X de la muestra inicial sin reducir y muestras reducidas a diferentes temperaturas [24].

Setiawan y col. [79] investigaron la viabilidad de utilizar biomasa de cáscara de almendra de palma como agente reductor en el proceso de reducción carbotérmica de ilmenita. Los autores evaluaron el proceso de calentamiento en un horno eléctrico tradicional y en un horno solar simulado.

De acuerdo con la Figura 2.26, durante el proceso de reducción, las principales fases formadas a 1000°C fueron TiO_2 (rutilo) y Fe metálico. A esta temperatura se observó una disociación

incompleta de la ilmenita. A 1100°C se formó pseudobrookita (Fe, Mg, Mn)(Ti₂O₅) como fase principal, junto con la presencia de ilmenita, rutilo y espinela de cromita. La concentración de pseudobrookita aumentó en comparación con la temperatura inferior de 1000°C. A 1200°C se alcanza la disociación completa de la ilmenita, con las fases principales incluyendo pseudobrookita, Fe metálico, rutilo y espinela de cromita. A esta temperatura se observó una morfología estriada única del Fe cuando se utilizó un horno solar, lo que indica una rápida reducción local debida al sobrecalentamiento localizado por la radiación solar.

En general, las fases formadas durante el proceso de reducción variaron con la temperatura, dominando diferentes fases a diferentes rangos de temperatura. El uso de biomasa de cáscara de almendra de palma como agente reductor influyó en las transformaciones de fase durante la reducción carbotérmica de ilmenita, destacando la importancia del control de la temperatura para conseguir las composiciones de fase deseadas.

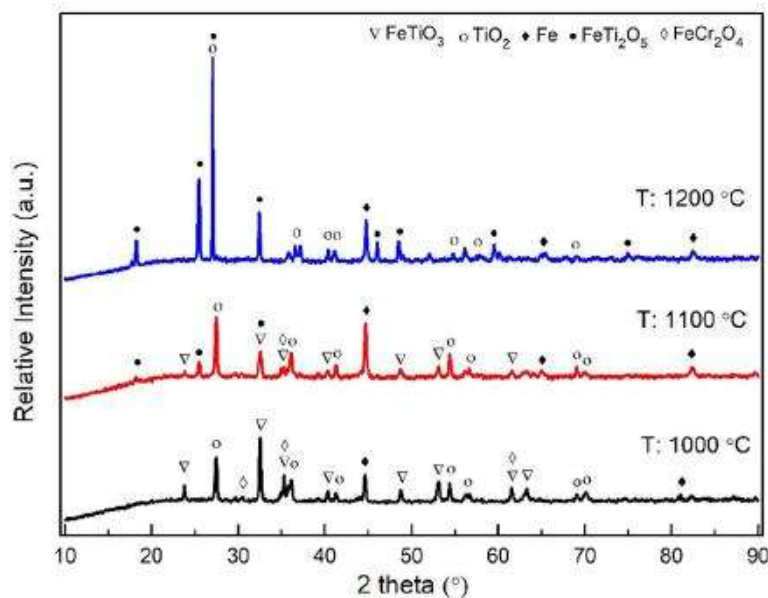


Figura 2.26. Análisis de DRX de las muestras de ilmenita reducidas usando biomasa de palma. Tiempo de reducción 60 min [79].

Este estudio destaca el potencial de la biomasa de palma como agente reductor alternativo sostenible y eficiente en el procesamiento de minerales, con implicaciones para las prácticas industriales respetuosas con el medio ambiente.

2.4.3 Bagazo de agave

El agave es una planta que está clasificada como suculenta y es nativa de México [25]. El agave azul (*Agave Tequilana*) es utilizado principalmente como materia prima para la producción de tequila [25, 26]. Otras especies de agave son aprovechadas para fermentar sus azúcares, y obtener diferentes tipos de licores, como el mezcal y el pulque [26].

La cabeza o piña del agave es utilizada para producir destilados alcohólicos, por su alto contenido de azúcares. Las hojas de la planta son cortadas, apartadas y consideradas un desecho, que ha encontrado utilidad como refuerzo en resinas termoestables por las propiedades de sus fibras [25]. A las piñas del agave, se les extrae el jugo para ser transformado en tequila. La masa fibrosa, residuo del proceso, tiene el nombre bagazo. Después de ser aprovechada la piña de agave, el bagazo se apila en grandes montañas esperando a ser transportadas. Por tratarse de un desecho, no se practican cuidados especiales para evitar la degradación natural, lo que conlleva a un serio problema medioambiental. Por lo que es importante que se encuentre una vía de proceso factible, que permita consumir estos desperdicios, puesto que el 40% del agave consumido, corresponde a los residuos de bagazo producido [25, 26, 29]. Se han hecho investigaciones, aunque no sistemáticas, de algunos usos que podría dársele a estos desechos de la industria tequilera [25]. Este material fibroso ha sido usado como material de pirólisis o como refuerzo en resinas termoendurecibles y compósitos poliméricos [25].

Kestur y col. [25] caracterizaron por diferentes técnicas las fibras del bagazo de agave mexicano. Las micrografías obtenidas por MEB, se muestran en la Figura 2.27. La imagen de la sección transversal (a) exhibe algunas lagunas centrales, mientras que la imagen de la sección longitudinal (b) señala algunos arreglos celulares y algunos defectos superficiales (canales). La longitud promedio de las fibras de bagazo de agave fue de 10-12 cm [25].

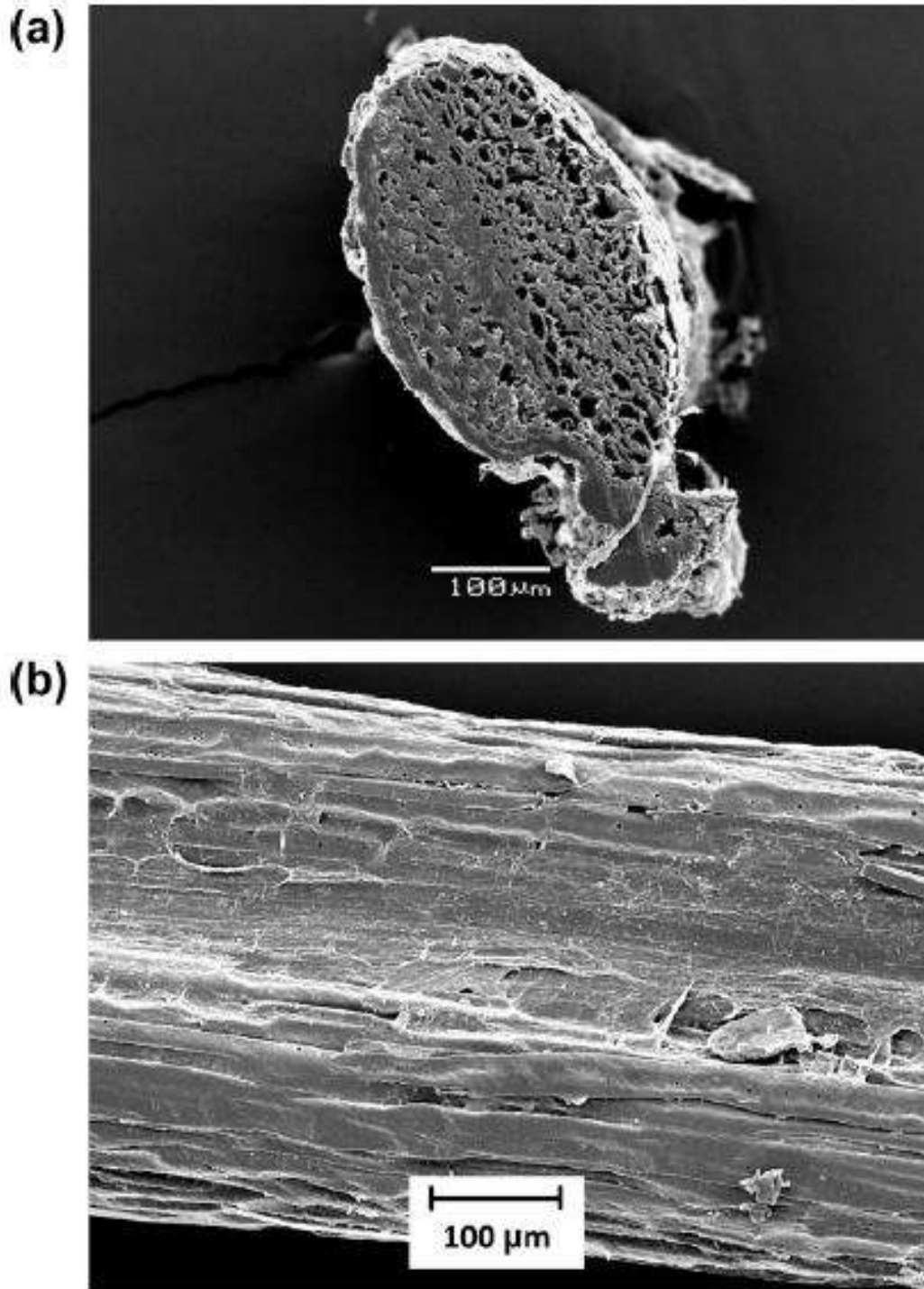


Figura 2.27. Morfología de las fibras del agave. Micrografías de (a) sección transversal de una fibra de bagazo de agave. (b) sección longitudinal de la fibra [25].

Los autores analizaron también las muestras de bagazo mediante DRX. La Figura 2.28 muestra el difractograma obtenido. Mediante el software Dxta se determinó el porcentaje de cristalinidad de la fibra, siendo este de 70%. El patrón de difracción obtenido es típico de las fibras de celulosa.

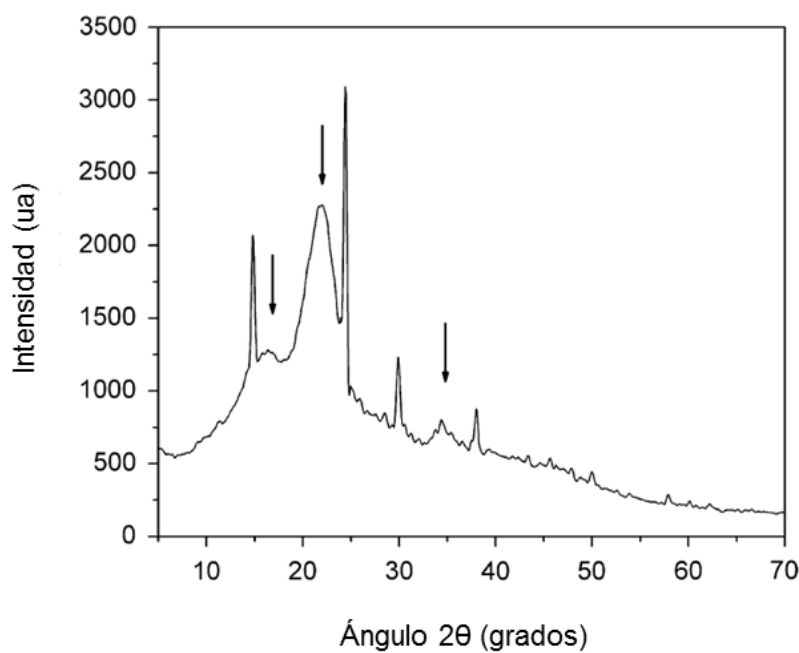


Figura 2.28. Difractograma de rayos X de las fibras del agave azul mexicano [25].

De acuerdo con Perez-Pimienta y col. [80], los picos que aparecen en un ángulo de 2θ a 30° , 35° , 38° , 40° y 46° coinciden con las difracciones que produce el oxalato de calcio monohidratado ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Cholico-González y col. [24] estudiaron el proceso de reducción con bagazo de agave en un concentrado de magnetita. En la Figura 2.29 se muestra el comportamiento térmico de la biomasa de agave. El experimento se llevó a cabo desde temperatura ambiente hasta 800°C en una atmósfera de argón con flujo de 100 mL/min y una velocidad de calentamiento de 10°C/min . El gráfico está dividido en cuatro secciones que indican las temperaturas a las que se descomponen los principales constituyentes del bagazo. Se puede observar que hasta una temperatura de 220°C existe una pérdida de masa de aproximadamente 10%, debido a la remoción de la humedad (M). La hemicelulosa (H) se empieza a descomponer después de retirar la humedad, hasta una

temperatura cercana a 315 °C, perdiendo 25% de la masa aproximadamente. Entre 315 y 400 °C se degrada la celulosa (C) mientras que la lignina (L), que es la más estable térmicamente empieza a degradarse por encima de 400 °C [24].

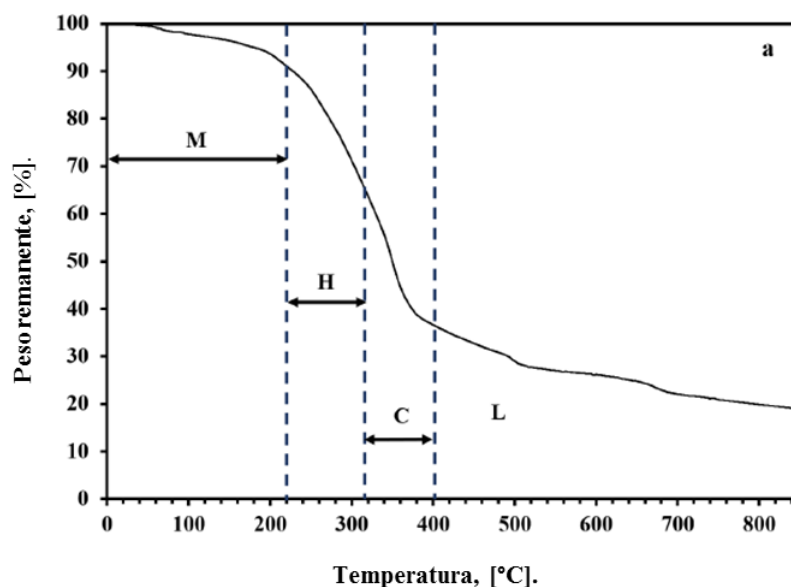


Figura 2.29. Análisis termogravimétrico de la pirólisis de bagazo de agave [24].

Cholico-González y col [24] también hicieron el análisis elemental y aproximado a la biomasa de agave, el resultado se muestra en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3. Composición del bagazo de agave [24].

Análisis aproximado	Contenido (%)	Análisis elemental	Contenido (%)
Humedad	11.25	Carbón	38.72
Cenizas	6.5	Hidrógeno	5.8
Materia volátil	51.26	Oxígeno	54.56
Carbón fijo	31	Nitrógeno	0.54
Extraíbles	17.33	Azufre	0.37

El contenido de carbón fijo en el bagazo de agave es de 31%, es decir, alrededor de una tercera parte de la biomasa se aprovecha como carbón reductor en la reacción. Por otra parte, el

contenido de nitrógeno y azufre es bajo, comparado con algunos tipos de carbón mineral y otras biomásas [24, 81-84].

La información mostrada anteriormente hace patente la necesidad de proponer procesos sustentables para el tratamiento de minerales titaníferos de baja ley como la ilmenita. Los procesos combinados de reducción y lixiviación son los más adecuados para este tipo de minerales. Sin embargo, la demanda energética de la etapa de reducción carbótermica requiere de la inclusión de fuentes renovables como la biomasa para sustituir al carbón mineral. La biomasa de agave es un desecho que puede ser aprovechado en este tipo de procesos. Por lo que su papel como fuente de agentes reductores de ilmenita merece ser evaluado. Así, el desarrollo de este proyecto de investigación permitirá abordar las problemáticas de los procesos actuales para la producción de TiO_2 .

CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se muestra información relacionada con el desarrollo experimental de la presente investigación. En la Figura 3.1 se presenta un diagrama de flujo describiendo de manera resumida las etapas de este trabajo. Luego, se indican los materiales y reactivos utilizados, y se detallan cada uno de los parámetros que se estudiaron, tanto para el proceso de reducción como para el de lixiviación.

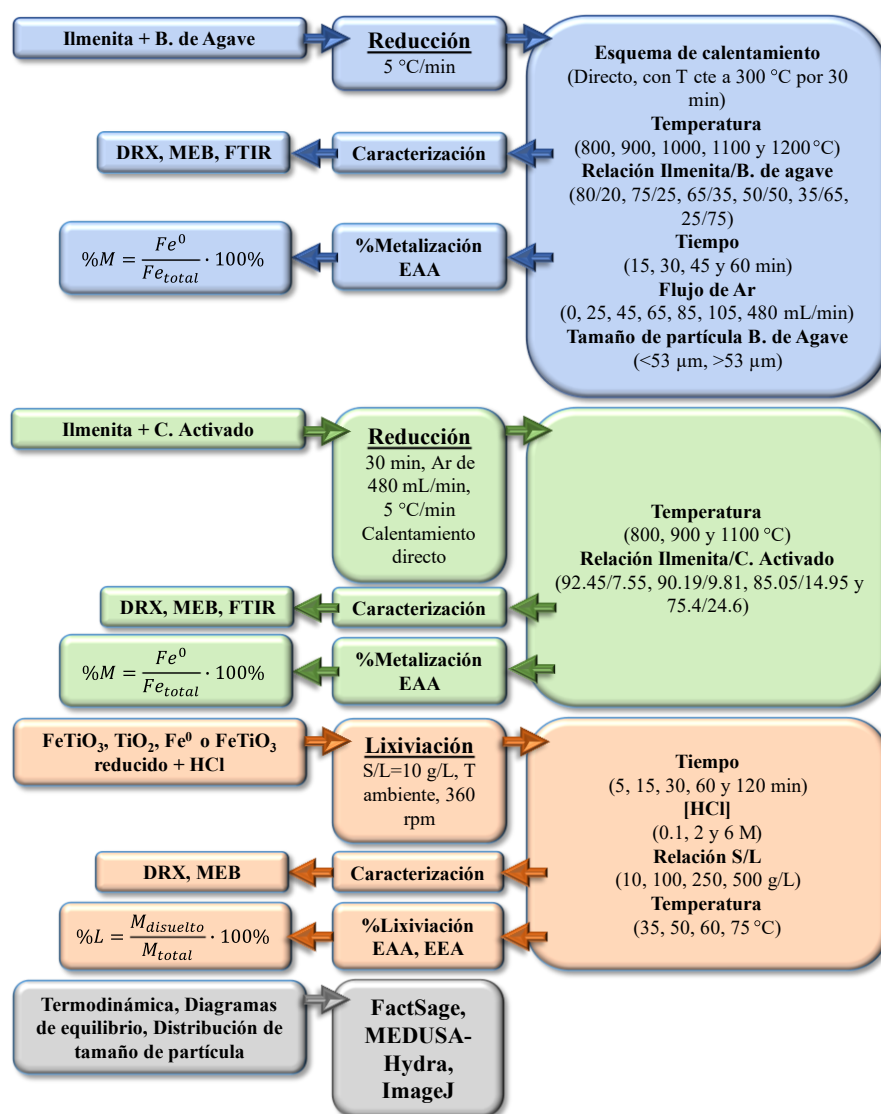


Figura 3.1. Diagrama de flujo que describe la secuencia de las etapas, las variables y sus rangos de estudio, además de las técnicas de caracterización que se implementaron.

3.1 Materiales y reactivos

La biomasa de bagazo de agave se obtuvo de los desechos producidos por la industria del tequila en el estado de Jalisco, México. Las fibras de material orgánico previamente lavadas con agua se secaron durante 30 minutos a 60°C para eliminar la humedad, posteriormente se redujeron de tamaño con un pulverizador de anillos concéntricos, luego se separaron por tamizado con vibración en un equipo Retsch AS-200 durante 10 minutos. El rango de tamaño de partícula seleccionado fue $<180\ \mu\text{m}$ y $>53\ \mu\text{m}$. Se conservó el bagazo en un desecador para evitar ganancia de masa por humedad.

El reactivo de ilmenita ($\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$) con pureza de 94.7% y tamaño de partícula d_{80} de $102\ \mu\text{m}$ fue suministrado por Sigma Aldrich. El reactivo de carbón vegetal activado fue suministrado por Química Meyer con una pureza $\geq 95\%$. El ácido clorhídrico que se utilizó en los experimentos de lixiviación se obtuvo de Química Meyer y es de grado reactivo, con pureza de 36-38%. Estos materiales fueron utilizados tal como se recibieron.

3.2 Reducción

Se pesaron 250 mg de ilmenita en un crisol de alúmina, junto con diferentes cantidades de bagazo de agave, para obtener relaciones másicas porcentuales Ilmenita/Bagazo de Agave (I/BA) de 80/20, 75/25, 65/35 y 50/50 que fueron sometidas a temperaturas entre 800 y 1200 °C en un horno de tubo horizontal Eurotherm 3216, con gas Ar fluyendo a través de él. Dos esquemas de calentamiento fueron aplicados, uno con calentamiento directo y otro en el que el calentamiento se detiene a 300 °C durante 30 minutos para después seguir aumentando hasta la temperatura deseada. En la Figura 3.2 se muestra un ejemplo para una temperatura de reducción de 1000 °C.

Esta etapa de precalentamiento ofrece tiempo que sirve para maximizar la cantidad de carbón producido por el bagazo de agave antes de llevar a cabo la reducción. La velocidad de calentamiento establecida en ambos casos fue de 5 °C/min. La velocidad de calentamiento de 5 °C/min se considera lenta, y al igual que la etapa de precalentamiento, promueve la formación de carbón al pirolizarse la materia orgánica [20]. Posterior al proceso de reducción, el horno se dejó

enfriar por convección natural hasta temperatura ambiente, para después retirar las muestras de su interior y ser conservadas dentro de un desecador hasta su posterior análisis.

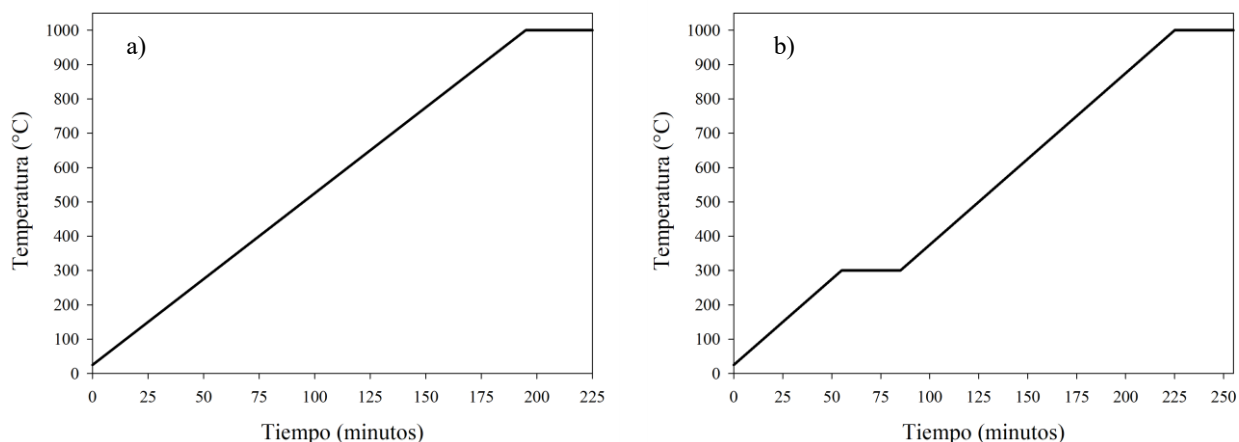


Figura 3.2. Esquemas de calentamiento probados para la reducción de ilmenita con bagazo de agave a diferentes relaciones Mineral/Bagazo de agave. a) Rampa directa a 1000 °C, b) Rampa con reposo a 300 °C. Velocidad de calentamiento de 5 °C/min.

Dado que el contenido de carbono en el bagazo de agave es 31% [24], se prepararon mezclas de ilmenita y cantidades equivalentes de carbón activado, obteniendo relaciones I/CA de 92.45/7.55, 90.19/9.81, 85.05/14.95 y 75.4/24.6. Las temperaturas evaluadas fueron 800 °C, 900 °C y 1100 °C, usando el esquema de calentamiento directo bajo las mismas condiciones previamente descritas.

Se evaluaron diferentes parámetros que influyen en el rendimiento de reducción del hierro, como son: temperatura, tiempo de reducción, relación Ilmenita/Bagazo de Agave, tamaño de partícula y flujo de argón.

3.2.1 Temperatura y relación I/BA

Para conocer el efecto que tiene la temperatura sobre la cantidad de hierro metálico formado se realizaron experimentos a 800, 900, 1100 y 1200 °C. Se emplearon relaciones Ilmenita/Bagazo de agave de 80/20, 75/25, 65/35 y 50/50, y un tiempo de residencia de 30 minutos.

Adicionalmente, se redujeron muestras de ilmenita con bagazo de agave a 1100 °C, utilizando relaciones I/BA de 50/50, 35/65 y 25/75, para observar el comportamiento de la reducción con un exceso de biomasa en la mezcla reactiva.

3.2.2 Tiempo

El efecto del tiempo sobre la eficiencia en el proceso de reducción se evaluó en un rango de 15 a 60 minutos, en intervalos de 15 minutos. La relación I/BA que se utilizó fue de 80/20 y 50/50 a una temperatura de 1100 °C con velocidad de calentamiento de 5 °C/min y flujo de Ar de 480 mL/min.

3.2.3 Flujo de gas Ar

Se estudió la reducción de ilmenita con diferentes flujos de Ar, en un rango de 0 mL/min a 105 mL/min, para relaciones I/BA de 65/35 y 50/50. Se seleccionó una temperatura de 1100 °C, manteniendo un tiempo de residencia de 30 minutos y una velocidad de calentamiento de 5 °C/min.

3.2.4 Tamaño de partícula de BA

Para evaluar el efecto del tamaño de partícula del bagazo de agave, se seleccionaron dos porciones del material, una con tamaño de partícula comprendida entre 53 y 180 μm , y otra con tamaño de partícula $<53 \mu\text{m}$. Se prepararon mezclas con ilmenita y ambos tamaños de partícula del bagazo de agave, para obtener relaciones I/BA de 80/20 y 50/50. El proceso de reducción se

llevó a cabo a 1100 °C durante un tiempo de 30 minutos en atmósfera inerte de Ar con flujo de 480 mL/min.

3.3 Lixiviación

Las pruebas de lixiviación se aplicaron al mineral crudo y reducido. Para las muestras reducidas se seleccionaron las condiciones que produjeron un mayor grado de metalización. Se hicieron pruebas de lixiviación abierta con HCl.

Para los experimentos de lixiviación se utilizó el reactivo de ilmenita utilizado para la reducción. Se examinó el comportamiento de lixiviación a diferentes concentraciones de HCl (Meyer), empleando el material reducido en las condiciones óptimas encontradas (1100 °C, 5 °C/min, 30 min, I/BA=65/35, 480 mL/min de Ar), donde se obtuvo un 80% de metalización de Fe.

Para determinar la concentración de HCl de las soluciones lixiviantes preparadas, se llevó a cabo la titulación ácido-base mediante la adición de una solución valorada de NaOH 0.1 M y 0.96 M. Como indicador fue empleada una solución etanólica de fenolftaleína (Merk) al 1%. Para la preparación de la solución titulante fue empleado hidróxido de sodio con una pureza >99% (Química Meyer). Una vez preparada la solución titulante, fue valorada usando una solución volumétrica de HCl (0.1 o 1 M) obtenida de Karal. Las muestras fueron tituladas por triplicado.

Se examinó la consecuencia de modificar algunas variables en rangos establecidos que se describen en los puntos siguientes.

3.3.1 Tiempo

El efecto del tiempo en la lixiviación a temperatura ambiente del reactivo de ilmenita e ilmenita reducida se estudió en un rango de 5 a 120 minutos. La relación sólido/líquido se estableció en 10 g/L, usando una velocidad de agitación de 360 rpm.

3.3.2 Concentración de HCl

La influencia de la concentración de HCl en el medio acuoso sobre la capacidad de disolución del hierro en el mineral se evaluó usando soluciones de 0.1 M, 2 M y 6 M. Se estableció una velocidad de agitación de 360 rpm y una relación sólido/líquido de 10 g/L. Las lixiviaciones fueron realizadas a temperatura ambiente.

3.3.3 Relación sólido/líquido (S/L)

El efecto de la relación sólido/líquido fue evaluado en proporciones de 10, 100, 250 y 500 g/L. Se empleó una concentración de HCl de 2 M, una velocidad de agitación de 360 rpm y un tiempo de contacto de 60 minutos. Los experimentos se realizaron a temperatura ambiente.

3.3.4 Temperatura

El efecto de la temperatura se evaluó probando temperaturas de 35, 50, 60 y 75 °C, permitiendo la reacción del mineral reducido y el ácido durante 30 minutos, utilizando una relación sólido/líquido de 10 g/L con una concentración de HCl de 0.1 M y velocidad de agitación de 360 rpm.

3.4 Termodinámica y diagramas de equilibrio

Los valores de energía libre de Gibbs en función de la temperatura para cada reacción fueron calculados por el software termodinámico FactSage 7.2, los datos se exportaron a un archivo de texto (*.txt) y fueron integrados a Microsoft Excel para obtener un tabulado. Los gráficos fueron contruidos con el software SigmaPlot 14.0, siguiendo la estructura de un diagrama de Ellingham. Además, se aplicó una regresión lineal para obtener el valor de ΔH° y ΔS° del intercepto y la pendiente de la recta, respectivamente, con el fin de expresar las ecuaciones de Gibbs ($\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - \Delta S^\circ T$) para las diferentes reacciones. Con este software también se obtuvo un diagrama de Pourbaix para el sistema Fe-Ti-H₂O, considerando una actividad de las especies involucradas igual a 1, una concentración de cloruros de 0.5 M y una relación molar Fe/Ti de 1.

Con ayuda del software Medusa-Hydra [85] se generó un diagrama de especiación para el ion Fe^{3+} en un medio de cloruros, considerando un pH de 0.3. Debido a que este software no incluye en su base de datos la constante de equilibrio K para la formación de FeCl_2 (Fe^{2+}), se construyó manualmente el diagrama en una hoja de cálculo de Excel, utilizando las constantes de equilibrio reportadas por Lee [86].

3.5 Caracterización

Con el fin de determinar las fases presentes en los materiales sólidos se realizó el análisis de las muestras con un Difractómetro de Rayos X Bruker D8 Advance. El software X'Pert HighScore Plus™ 2.2 permitió manipular los difractogramas para dar tratamiento de suavizado y corrección de línea base, asignación de picos y búsqueda en la base de datos para fases coincidentes.

La morfología de las fibras del bagazo de agave, partículas del mineral, productos de reducción y lixiviación se observaron con un Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM-6400.

Se cuantificó Fe en solución con un Espectrómetro de Absorción Atómica de Flama Perkin-Elmer 3100 para determinar la pureza de la ilmenita, el grado de metalización en la reducción y el rendimiento de lixiviación. Para el mismo efecto, se cuantificó Ti en un espectrómetro de emisión atómica de plasma (EEA) por microondas 4100 MP-AES fabricado por Agilent Technologies.

El carbón vegetal activado y las muestras reducidas se caracterizaron por Espectroscopía Infrarroja en un equipo Tensor 27 de Bruker, en un rango de 4000 a 400 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} . Las muestras fueron preparadas en forma de pastillas usando KBr.

Un análisis semicuantitativo del mineral se realizó por Fluorescencia de Rayos X en un equipo S8 Tiger (Bruker).

3.6 Discusión de resultados

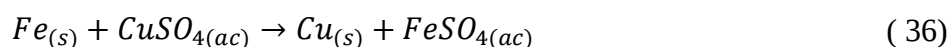
Los resultados obtenidos de los procesos de reducción carbotérmica y lixiviación ácida se discutieron en términos de la eficiencia de metalización y lixiviación, respectivamente.

El porcentaje de metalización se calculó a partir de la ecuación (35):

$$\%Metalización = \frac{Fe^0}{Fe_{total}} \cdot 100\% \quad (35)$$

Donde *%Metalización* es el porcentaje de hierro metálico producido en el proceso de reducción, Fe^0 es la masa de hierro metálico presente el producto y Fe_{total} es la masa de hierro inicial en la muestra antes de la reducción.

La cantidad de hierro metálico en el producto de reducción se determinó haciendo reaccionar selectivamente durante 30 minutos una muestra reducida con sulfato cúprico ($CuSO_4$) acuoso, para producir cobre metálico (Cu^0) precipitado y sulfato ferroso ($FeSO_4$) en solución, de acuerdo con la reacción (36):



En esta reacción de óxido-reducción, el $CuSO_4$ reacciona única y completamente con el hierro que se formó en la reducción, así, la cantidad de $FeSO_4$ en la solución acuosa es directamente proporcional a la cantidad de hierro metálico. Los precipitados de Cu^0 se separaron por filtración y a la solución con $FeSO_4$ disuelto se le cuantificó hierro por Espectroscopía de Absorción Atómica de Flama en un aparato 3100 de Perkin Elmer. Las concentraciones de hierro obtenidas se relacionaron con los volúmenes de aforo para calcular la masa de hierro metálico y el porcentaje de metalización.

Para determinar el rendimiento de lixiviación se utilizó la ecuación (37):

$$\%Lixiviación = \frac{M_{disuelto}}{M_{total}} \cdot 100\% \quad (37)$$

Donde $\%Lixiviación$ es el porcentaje de metal solubilizado (Ti o Fe), $M_{disuelto}$ es la cantidad de metal que solubilizado en el medio ácido y M_{total} es la cantidad inicial del metal.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Este capítulo trata de lo encontrado en los experimentos de reducción y lixiviación, además de una revisión de datos termodinámicos y de equilibrio químico. A continuación, se presentan los resultados en forma de micrografías y difractogramas de la materia prima y los sólidos obtenidos en el proceso de reducción, esta información gráfica permitió observar la morfología y determinar fases cristalinas. Por otra parte, se hace una discusión de la información en términos del rendimiento de metalización y de lixiviación.

4.1 Caracterización de la materia prima

Se caracterizaron por diversas técnicas los reactivos sólidos que se usaron para los ensayos de reducción. Entre estas técnicas se incluyen FRX, MEB y DRX. A continuación, se da detalle de la caracterización en el reactivo de ilmenita, reactivo de carbón vegetal y bagazo de agave.

4.1.1 Caracterización de la ilmenita

El reactivo de ilmenita se sometió a diversos análisis con el fin de ser caracterizada y obtener información sobre su morfología, estructura cristalina y composición química.

En la Tabla 4.1 se presenta un análisis elemental semicuantitativo por FRX de una muestra del reactivo de ilmenita. La ilmenita está compuesta en su mayor parte por Fe, conformándola en un 56.86%, seguidamente se encuentra Ti, con un contenido de 42.32%. Como traza se encuentran metales como el V, Ni, Ru y K. Se debe considerar que para este análisis no se toma en cuenta la cuantificación de oxígeno, por lo que estos porcentajes son realmente inferiores a lo que se indica.

En la Figura 4.1 se presenta una micrografía con aumento de 50x, enumerando algunas partículas de ilmenita. Se midieron 308 partículas tomando como referencia la cota de 500 μm en la micrografía y se construyó un gráfico (Figura 4.2) para describir la distribución de tamaño de partícula.

Tabla 4.1. Análisis elemental por FRX del reactivo de ilmenita.

Elemento	Concentración (%)
Fe	56.86%
Ti	42.32%
V	0.35%
Ni	0.22%
Ru	0.17%
K	0.08%
Total	100.00%

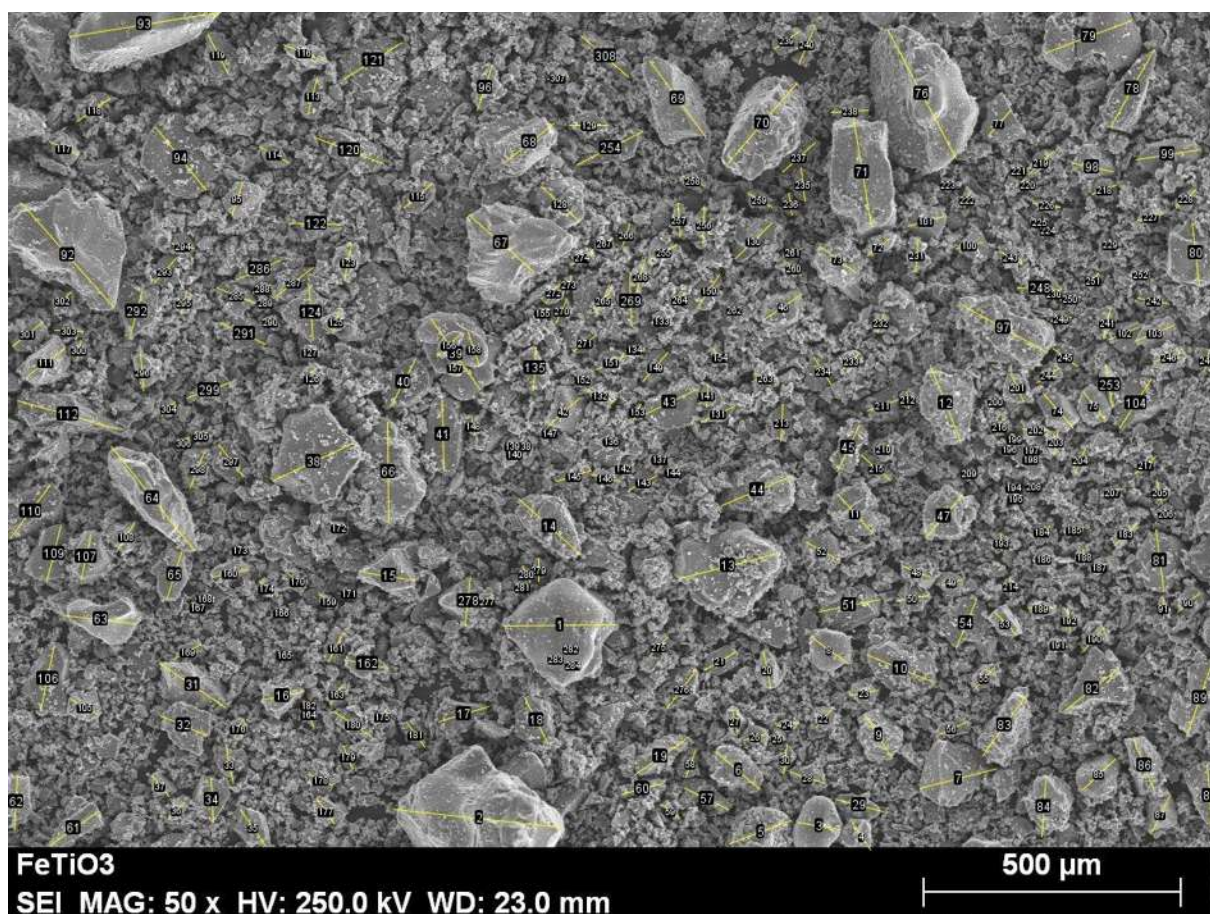


Figura 4.1. Micrografía del reactivo de ilmenita con medidas de sus partículas.

Se puede ver en el gráfico que el punto máximo corresponde a las partículas con un tamaño de 60 μm , que se presentan con una frecuencia del 25%. Esto quiere decir que las partículas de este tamaño son las mas abundantes. Por otro lado, las partículas menores a 15 μm y las mayores a 165 μm son escasas. El tamaño de la mayor parte de las partículas se encuentra dentro de este rango 15 μm – 165 μm .

Partiendo de estos mismos datos, se representó la distribución de tamaño de partícula como cantidad acumulada, el resultado se muestra en la Figura 4.3.

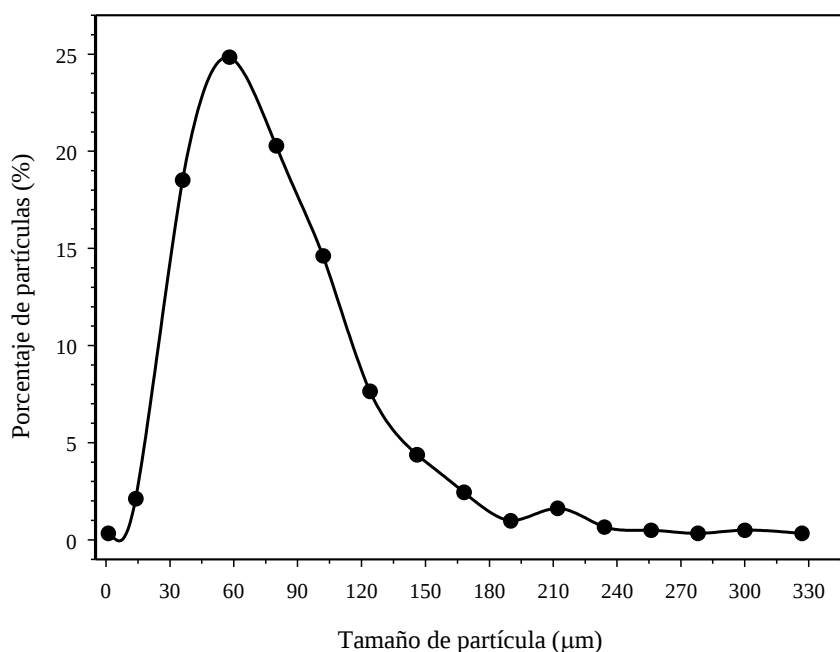


Figura 4.2. Distribución de tamaño de partícula del reactivo de ilmenita. Representación como cantidad absoluta.

Adicionalmente, se hizo una regresión sigmoïdal, representada con la expresión (38):

$$y = y_o + \frac{a}{[1 + e^{-(x-x_o/b)}]^c} \quad (38)$$

Donde y es el porcentaje acumulado y x es el tamaño de partícula. Los valores constantes a , b , c , x_o y y_o son 101.1, 33.45, 6132, -243 y -2.302, respectivamente. El valor de r^2 fue de 0.9995.

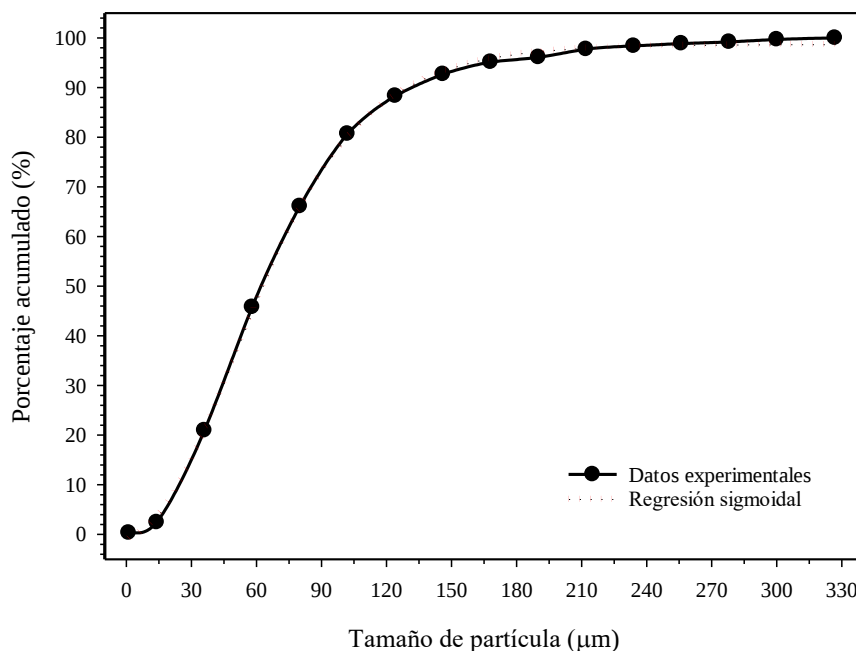


Figura 4.3. Distribución de tamaño de partícula del reactivo de ilmenita. Representación como cantidad acumulada.

El d_{80} del reactivo de ilmenita es de 102 μm , es decir, el 80% de las partículas son menores a 102 μm .

El envase del reactivo de ilmenita indica que el tamaño de partícula es menor a 150 μm . Al reemplazar el valor de x con este tamaño de partícula, se obtiene un porcentaje acumulado de 94%, lo que quiere decir que el 6% de las partículas tienen un tamaño mayor a 150 μm .

Se realizó análisis de DRX como parte de la caracterización de la ilmenita. El difractograma correspondiente se muestra en la Figura 4.4.

Se puede ver que la mayoría de las señales concuerdan con el patrón característico de la ilmenita, sin embargo, hay picos que no corresponden a su red cristalina y que son atribuidos a la presencia de dióxido de titanio en forma de rutilo. Estos picos se indican con flechas rojas y se encuentran en posición 2θ de 27.5°, 36° y 54.5°. La intensidad de estos picos es importante, particularmente la señal localizada en 27.5° que puede compararse con picos menores correspondientes a la fase

de ilmenita. Cabe destacar que el fabricante calcula la pureza del reactivo basándose en la cuantificación de elementos traza, indicando en el envase una pureza de 99.9%.

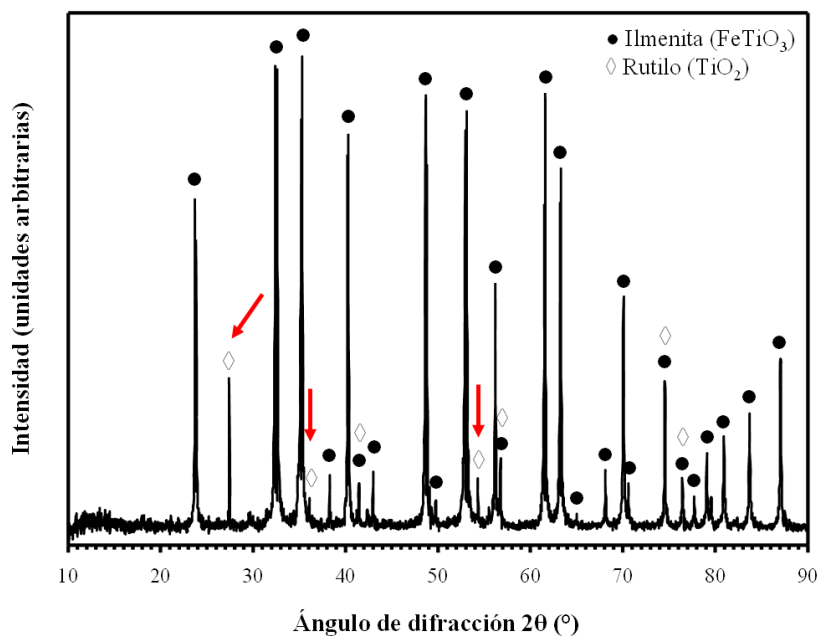


Figura 4.4. Patrón de difracción del reactivo de ilmenita.

Al observar esto, se realizó una digestión completa del reactivo de ilmenita usando temperatura (250 °C) y una mezcla de H_2SO_4 , HCl , HNO_3 y H_2O_2 concentrados. La solución resultante se cuantificó por Fe y se determinó la pureza del reactivo. Este proceso se repitió tres veces. El resultado puede verse gráficamente en la Figura 4.5.

Se puede ver que para los tres ensayos se obtuvieron resultados muy similares, con una desviación estándar de 0.59%. El promedio de las tres mediciones dio como resultado un porcentaje de pureza de 94.72%, valor que fue utilizado para cálculos posteriores de metalización y lixiviación.

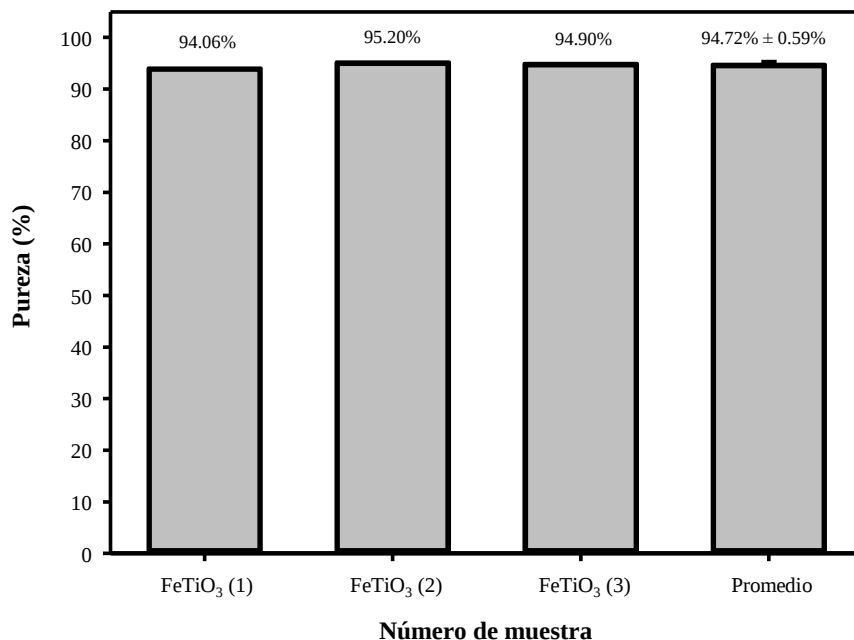


Figura 4.5. Pureza calculada para el reactivo de ilmenita.

4.1.2 Caracterización del bagazo de agave

Las fibras de bagazo de agave se redujeron de tamaño con un pulverizador de anillos concéntricos, luego el material se tamizó y se seleccionó el rango de tamaño de partícula deseado. En la Figura 4.6 se muestra una micrografía de una fibra de bagazo de agave después de haber pasado por el proceso antes descrito. Se puede apreciar una textura rugosa y porosa. En la superficie de la fibra se alojan trozos más pequeños, producidos durante la reducción de tamaño con el molino. Esta textura particular se produce por la acción mecánica de los anillos en movimiento, que golpean la fibra y la deforman.

Se puede comparar esta imagen con aquella obtenida por Kestur y col. [25] (Figura 2.27), expuesta en la sección de revisión bibliográfica. En esta última, la fibra observada luce con una textura lisa y se describe una estructura superficial con forma de “canales”.

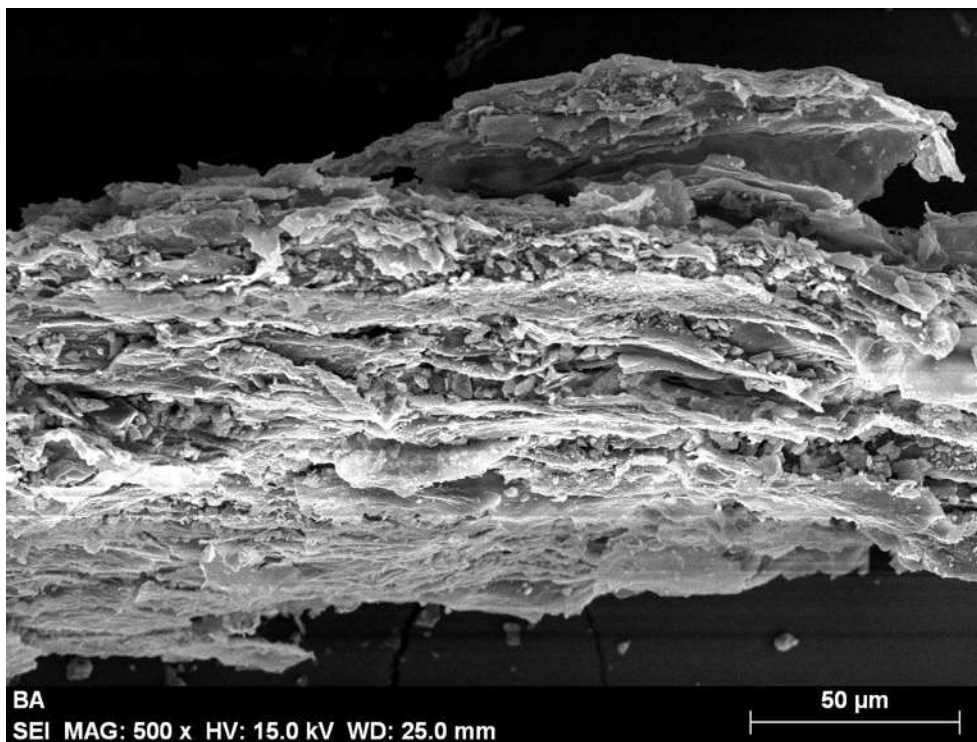


Figura 4.6. Micrografía de la sección longitudinal de una fibra de bagazo de agave.
Magnificación de 500X.

La activación mecánica de las fibras de bagazo de agave tiene un efecto positivo en el proceso de reducción posterior, puesto que se incrementa el área superficial, mejorando el contacto entre la ilmenita y el bagazo de agave.

Se realizaron pruebas de pirólisis de bagazo de agave a diferentes temperaturas, registrando la pérdida de masa. El resultado se puede apreciar en la Tabla 4.2. Se puede notar una tendencia general en la disminución de la desviación estándar conforme se incrementa la temperatura. Se puede ver también una mayor pérdida de masa al aumentar la temperatura de 300 °C a 500 °C, esto es consistente con lo encontrado por Cholico-González y col. [24] en su análisis termogravimétrico con bagazo de agave.

La cantidad de carbón fijo en la biomasa es de 31% [24], muy cercano al valor del porcentaje de residuo a 600 °C (29.50%), temperatura en la que se puede estar formando la mayor cantidad de carbón.

De acuerdo con la composición del bagazo de agave, durante la pirólisis se pueden liberar compuestos volátiles en forma de CO y H que pueden contribuir con la reducción, sin embargo, la cantidad de hidrógeno no representa una fracción importante y el CO no estaría en condiciones de formarse por la ausencia de CO₂ en el sistema según la reacción de Boudouard, aunque el CO producto de la reducción si puede tener una influencia en el proceso. La presencia de N y S en el bagazo de agave puede llevar a la formación de gases de invernadero NO_x y SO_x durante la pirólisis, aunque los contenidos de estos elementos son bajos comparados con el carbón mineral y otras biomásas, contribuyendo así a la disminución de la emisión de estos gases al ambiente.

Tabla 4.2. Análisis de pérdida de masa durante la pirólisis de bagazo de agave a diferentes temperaturas.

Temperatura	Masa inicial del crisol (g)	Masa de bagazo (g)	Masa de crisoles con bagazo después de la pirólisis (g)	Masa del residuo de carbón (g)	Porcentaje de residuo (%)	Promedio de porcentaje de residuo (%)	Desviación estándar
300 °C	28.3244	1.00585	28.79889	0.47449	47.17	49.49	3.0557
	27.15606	1.00189	27.64051	0.48445	48.35		
	26.56018	1.00179	27.09069	0.53051	52.96		
400 °C	28.7876	1.00136	29.15658	0.36898	36.85	36.34	1.5700
	25.95834	1.0004	26.30427	0.34593	34.58		
	25.75978	1.07407	26.16356	0.40378	37.59		
500 °C	28.78772	1.00586	29.05375	0.26603	26.45	26.01	0.5689
	25.9577	1.00974	26.22245	0.26475	26.22		
	25.75944	1.00156	26.01352	0.25408	25.37		
600 °C	28.32445	1.00557	28.61907	0.29462	29.30	29.50	0.2041
	27.1565	1.00735	27.45361	0.29711	29.49		
	26.56035	1.01034	26.86049	0.30014	29.71		

Por otro lado, se caracterizó por DRX al bagazo de agave y los residuos sólidos obtenidos de la pirólisis en las diferentes temperaturas. El resultado se muestra en la Figura 4.7.

En el difractograma correspondiente al bagazo de agave se identificó la presencia de oxalato de calcio monohidratado, CaC₂O₄·H₂O. La estructura cristalina de este compuesto químico encaja bien con el del mineral whewellita. Este difractograma destaca por la anchura del pico a 22°, que delata la naturaleza amorfa del material.

A 200 °C y 400 °C se identifica la misma fase de whewellita en el material pirolizado. Cuando el bagazo de agave se somete a una temperatura de 500 °C o 600 °C, se produce un sólido que

corresponde a carbonato de calcio, CaCO_3 , que da buena coincidencia con la estructura cristalina de la calcita. De esto se puede deducir que entre 400 °C y 500 °C sucede una transformación química.

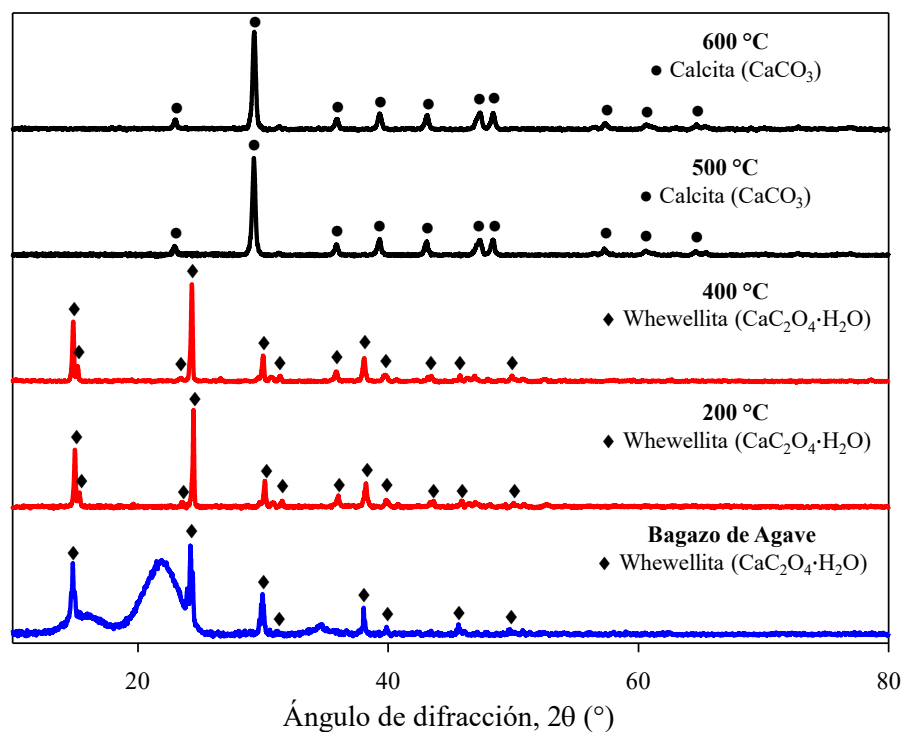


Figura 4.7. Patrones de difracción del bagazo de agave y del residuo carbonáceo de pirólisis a diferentes temperaturas.

El oxalato de calcio se descompone por efecto de la temperatura, produciendo calcita y monóxido de carbono. Este proceso puede representarse con la reacción (39):



El CO formado por la descomposición del oxalato de calcio, se descompone en CO_2 y C de acuerdo con la reacción de Boudouard. El carbón producido en este proceso puede tener un efecto benéfico en el proceso de reducción de ilmenita. La reacción de Boudouard se aborda con más detalles en la siguiente sección de análisis termodinámico.

4.1.3 Caracterización del carbón vegetal

El reactivo de carbón vegetal activado se caracterizó por DRX. El resultado se expone en la Figura 4.8.

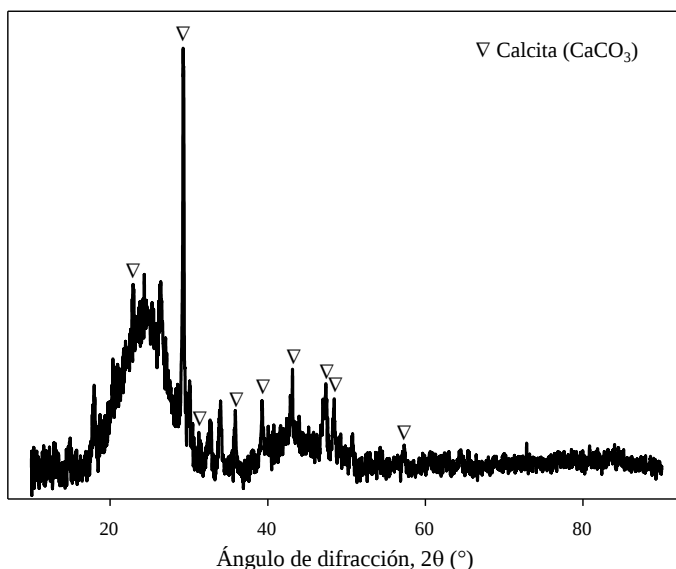


Figura 4.8. Patrón de difracción de rayos X del reactivo de carbón vegetal activado.

El carbón vegetal resulta ser un material amorfo, es decir, los picos presentes en el difractograma no coinciden con los de carbono cristalino (grafito). Las señales asignadas son debidas a la existencia de CaCO_3 en forma de calcita, como parte de los minerales que absorbe el vegetal durante su vida y que se concentra durante la pirólisis.

La reducción con carbón vegetal amorfo puede tener un comportamiento diferente al que se obtiene con grafito, es decir, el grado de reducción puede verse comprometido debido a la pureza y estructura cristalina del carbón empleado.

4.2 Reducción carbotérmica

Los polvos reactivos de ilmenita y bagazo de agave se mezclaron concienzudamente hasta observar un color homogéneo. Se ingresaron a un horno tubular para llevar a cabo la reducción y se evaluaron diferentes parámetros que influyen en el rendimiento. En los puntos siguientes se describe y discute cada uno de ellos.

4.2.1 Efecto de la temperatura y relación I/BA en la reducción de ilmenita

En la Figura 4.9 y Figura 4.10 se presentan los difractogramas correspondientes a ilmenita, FeTiO_3 (PDF 00-002-0880), y los productos obtenidos de la reducción a 800 °C, con las diferentes relaciones I/BA y los dos esquemas de calentamiento.

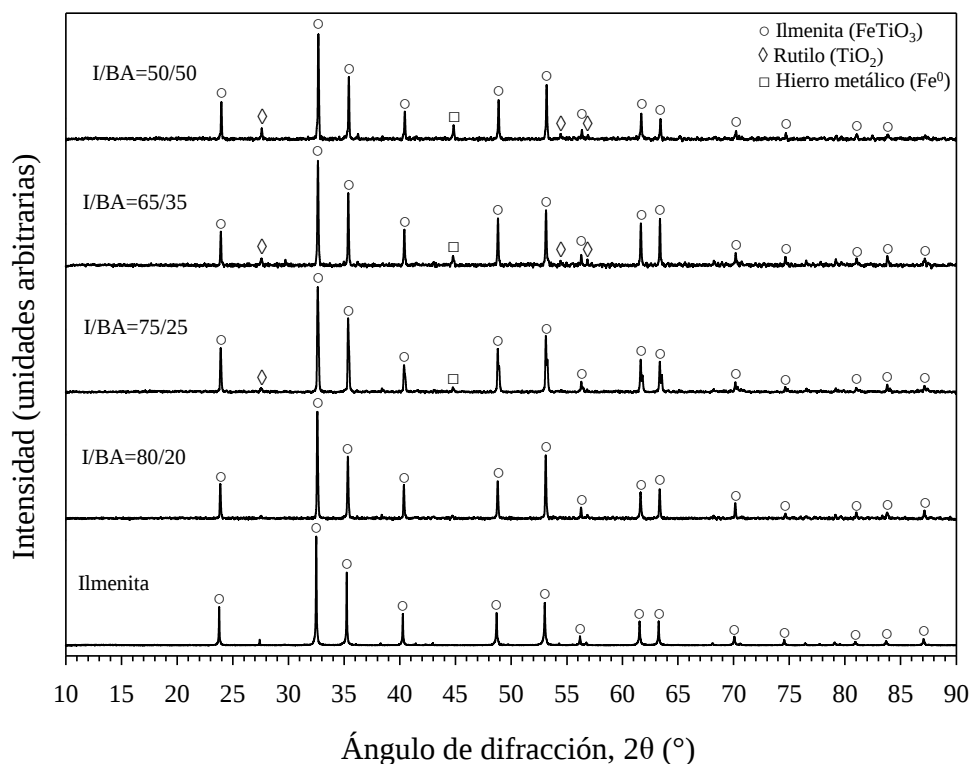


Figura 4.9. Patrones de difracción del reactivo de ilmenita y los productos de reducción obtenidos con las diferentes relaciones I/BA a 800 °C empleando el esquema de calentamiento directo. Tiempo de residencia de 30 minutos.

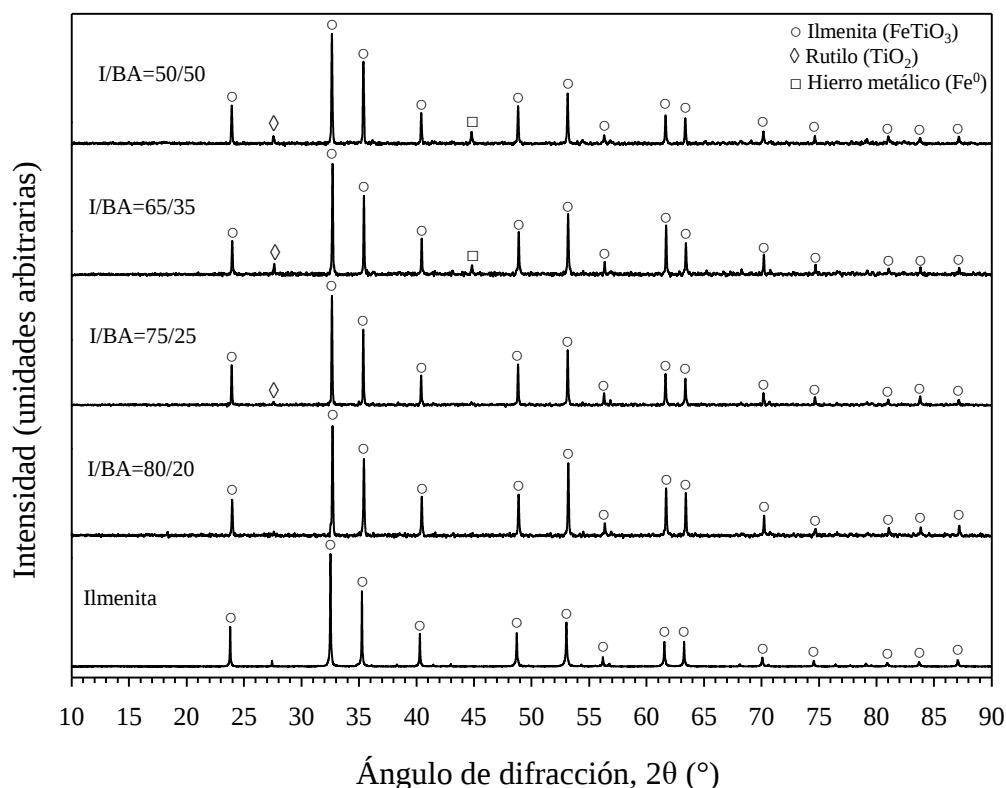


Figura 4.10. Patrones de difracción del reactivo de ilmenita y los productos de reducción obtenidos con las diferentes relaciones I/BA a 800 °C empleando precalentamiento a 300 °C. Tiempo de residencia de 30 minutos.

En ambas series predominan completamente los picos de ilmenita y siendo de intensidad importante aun cuando I/BA=50/50. Se puede notar que para la relación I/BA de 75/25, una señal débil de hierro metálico, Fe^0 (PDF 00-006-0696) a 45° y una de rutilo, TiO_2 (PDF 00-001-1292) a 27.5° están presentes. Estos picos van aumentando ligeramente de intensidad conforme se aumenta la proporción de bagazo de agave en la mezcla reactiva. Sin embargo, otros picos de rutilo a 54.2° y 56.8° se observan solo en los difractogramas de I/BA 65/35 y 50/50 usando calentamiento directo. A pesar de que a mayor cantidad de biomasa se suministra más carbón para reaccionar con la ilmenita, la temperatura de 800 °C solo permitió una reducción limitada. Lo obtenido resultó ser similar en ambos esquemas de calentamiento.

En la Figura 4.11 y Figura 4.12 se muestran los difractogramas de los productos de reducción obtenidos a 900 °C para las diferentes proporciones I/BA, con calentamiento directo y con

precalentamiento a 300 °C, respectivamente. En ambos casos el pico característico de hierro a 45° existe para todas las relaciones I/BA probadas, y se va haciendo más intenso conforme se aumenta la cantidad de biomasa en el proceso de reducción. Lo mismo ocurre con los picos de rutilo en 27.5°, 36°, 41.1°, 54.2°, 56.8°, 69° y 82.4°. La intensidad de los picos de ilmenita sigue siendo importante aun cuando la relación I/BA es de 50/50. Para esta relación I/BA con calentamiento directo, el pico principal del hierro metálico es más intenso que cualquier otro, lo que no sucede en el otro esquema de calentamiento. A 900 °C la reducción es parcial, aunque mayor a la obtenida con 800 °C. Los resultados obtenidos utilizando ambos esquemas de calentamiento son muy similares entre sí.

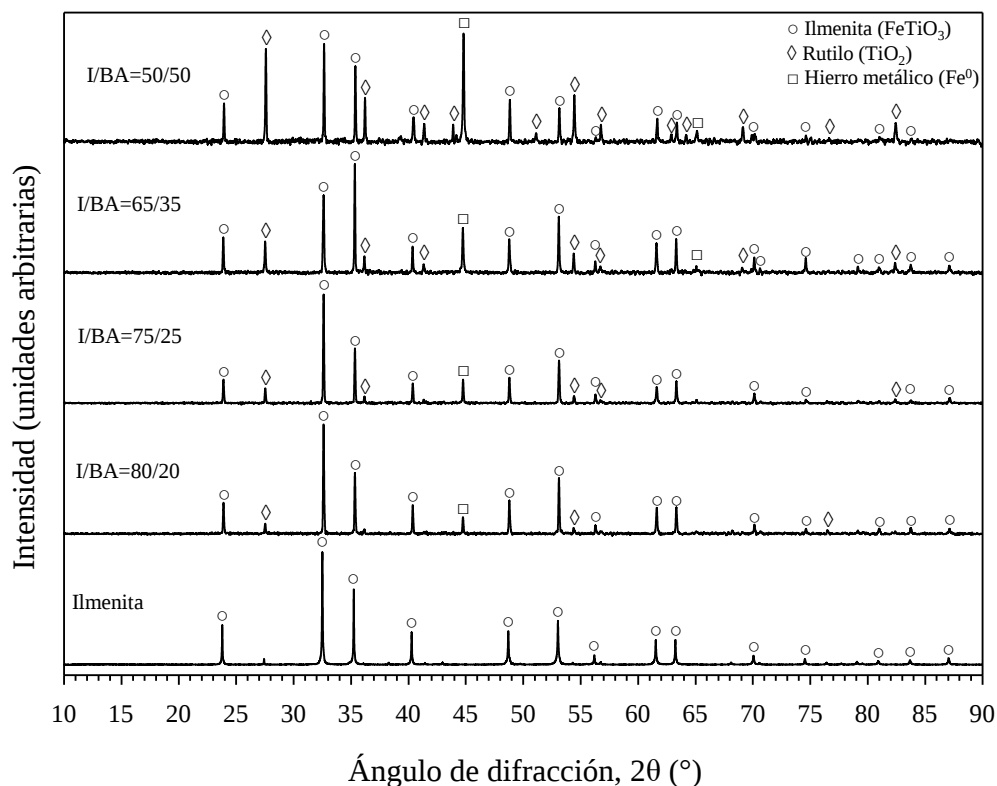


Figura 4.11. Patrones de difracción del reactivo de ilmenita y los productos de reducción obtenidos con las diferentes relaciones I/BA a 900 °C empleando calentamiento directo. Tiempo de residencia de 30 minutos.

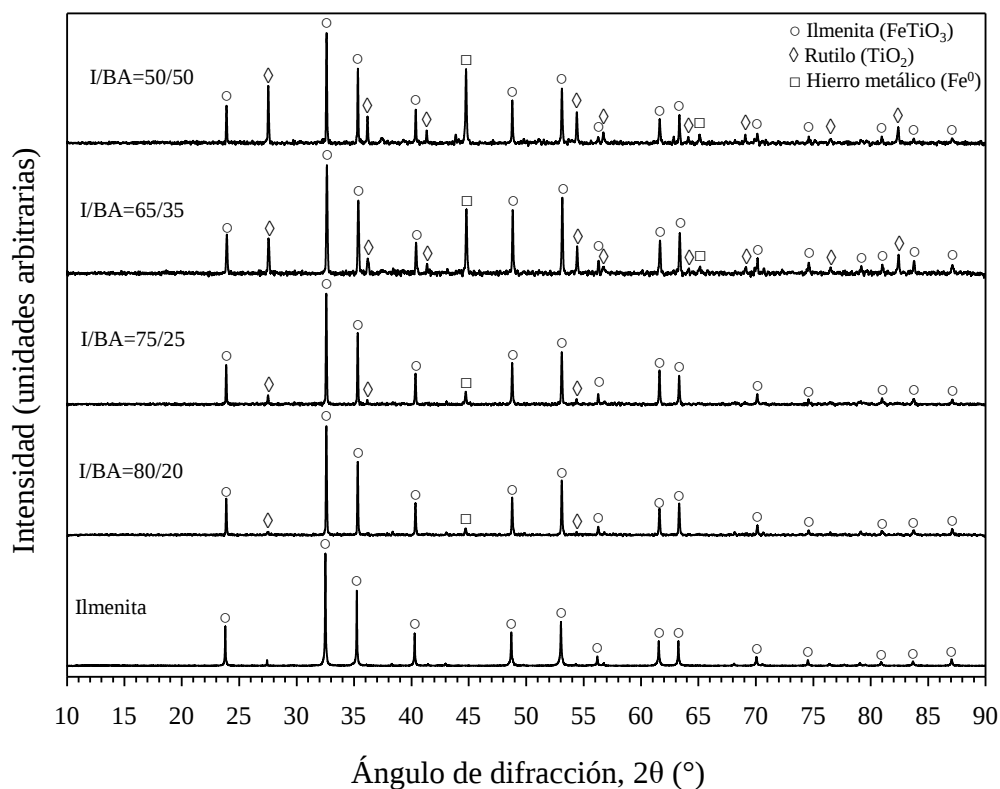


Figura 4.12. Patrones de difracción del reactivo de ilmenita y los productos de reducción obtenidos con las diferentes relaciones I/BA a 900 °C empleando precalentamiento a 300 °C. Tiempo de residencia de 30 minutos.

En la Figura 4.13 y Figura 4.14 se pueden ver los difractogramas obtenidos al analizar las muestras reducidas a 1100 °C. En ambos casos el pico de hierro a 45° predomina en todos los difractogramas, mientras que los picos de ilmenita disminuyen en intensidad conforme se aumenta la concentración de bagazo de agave en el proceso de reducción, hasta ser casi imperceptibles en relaciones I/BA de 65/35 y 50/50. El pico de rutilo a 27.5° es evidente a relaciones I/BA de 80/20, 75/25 y 65/35. La caracterización de la muestra de reducción de ilmenita con 50% de bagazo de agave a 1100 °C mostró la formación de la fase pseudobrookita, Fe_2TiO_5 (PDF 00-009-0182), que resulta indeseable para el proceso ya que se busca obtener únicamente hierro metálico y rutilo como productos de la reducción. Cuando se usa el esquema de calentamiento directo, la fase de pseudobrookita también está presente en la muestra reducida con I/BA de 65/35. Wang y Yuan [13] y Wang y col. [54] encontraron evidencia de la formación

de pseudobrookita a 1200 °C, en sus estudios de reducción de un concentrado de ilmenita con grafito, empleando un aparato de análisis termogravimétrico (ATG) con atmósfera de gas Ar.

Utilizando el esquema de calentamiento directo, se detectó la fase de Magneli Ti_3O_5 (PDF 00-027-0905), que se produce por la reducción del rutilo. Las fases de Magneli obedecen a la estructura química $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$, para n entre 3 y 10 [55, 56]. La formación de esta fase, al igual que la pseudobrookita, no es deseable como producto de la reducción. Algunos investigadores que han estudiado la reducción carbotérmica de ilmenita, encontraron óxidos de titanio como Ti_3O_5 y Ti_2O_3 [14, 57, 58].

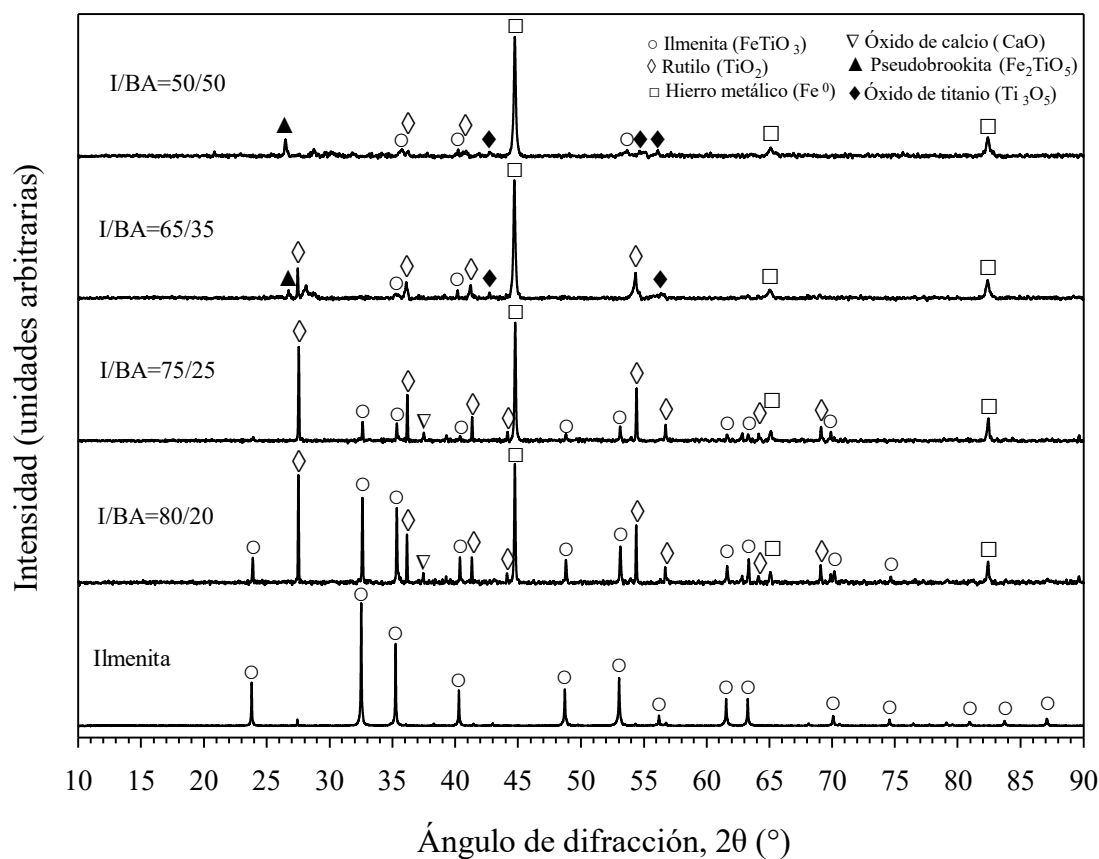


Figura 4.13. Patrones de difracción del reactivo de ilmenita y los productos de reducción obtenidos con las diferentes relaciones I/BA a 1100 °C empleando el esquema de calentamiento directo. Tiempo de residencia de 30 minutos.

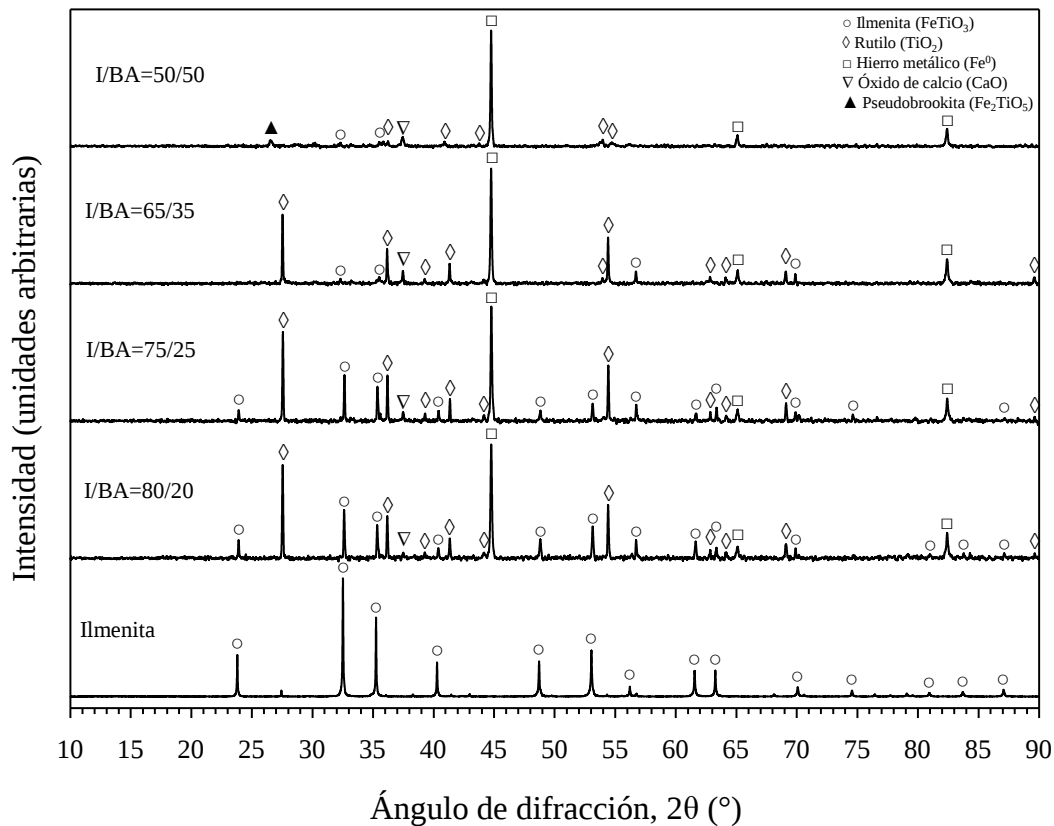


Figura 4.14. Patrones de difracción del reactivo de ilmenita y los productos de reducción obtenidos con las diferentes relaciones I/BA a 1100 °C empleando precalentamiento a 300 °C.

Tiempo de residencia de 30 minutos.

Los difractogramas para la reducción a 1200 °C bajo los dos esquemas de calentamiento, se indican en la Figura 4.15 y Figura 4.16. En ambos casos, los picos de hierro a 45°, 65° y 82° tienen presencia en cualquier condición I/BA evaluada. Al igual que a 1100 °C, la fase de pseudobrookita fue identificada, aunque en este caso desde la relación I/BA de 80/20. En relaciones I/BA de 65/35 y 50/50 además se identificó otra fase reducida de rutilo, Ti_6O_{11} (PDF 04-007-0442). Cuando se usa el calentamiento directo, los picos de rutilo son visibles para relaciones I/BA de 80/20, 75/25 y 65/35, mientras que cuando se usa precalentamiento a 300 °C solo se identifican en relaciones I/BA de 82/20 y 75/25. A partir del resultado anterior, se debe evitar la reducción a 1200 °C para no transformar el hierro y el rutilo en otras especies como la pseudobrookita, o generar las fases reducidas de rutilo.

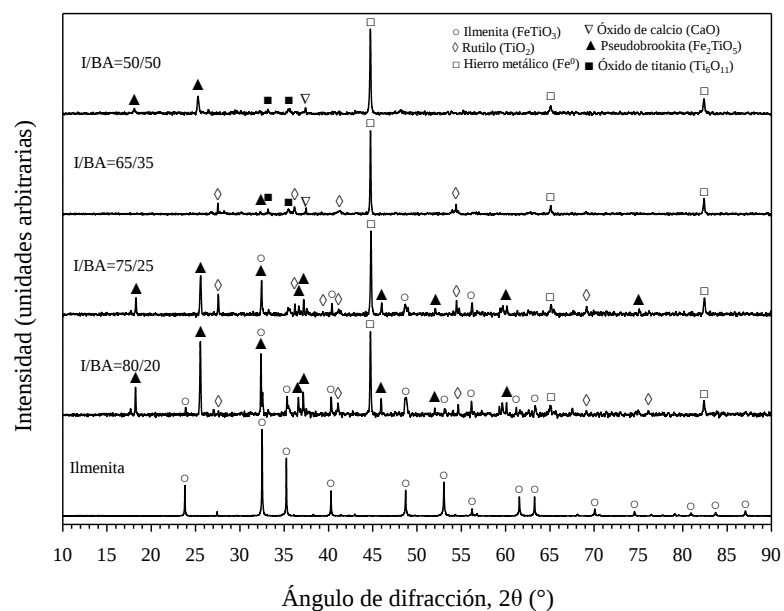


Figura 4.15. Patrones de difracción del reactivo de ilmenita y los productos de reducción obtenidos con las diferentes relaciones I/BA a 1200 $^{\circ}\text{C}$ empleando el esquema de calentamiento directo. Tiempo de residencia de 30 minutos.

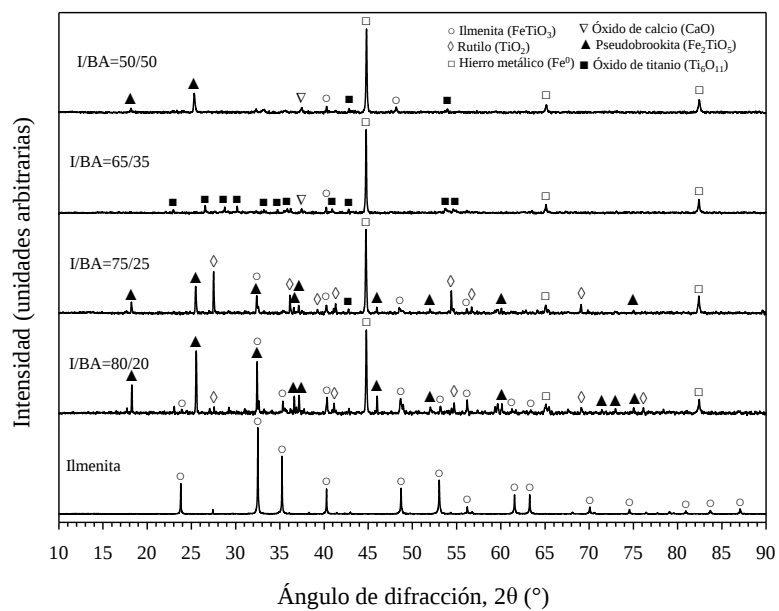


Figura 4.16. Patrones de difracción del reactivo de ilmenita y los productos de reducción obtenidos con las diferentes relaciones I/BA a 1200 $^{\circ}\text{C}$ empleando precalentamiento a 300 $^{\circ}\text{C}$. Tiempo de residencia de 30 minutos.

La serie de difractogramas obtenidos indican que la reducción de ilmenita con bagazo de agave se ve favorecida con el incremento de la temperatura y de la concentración de la biomasa. En general se observó un comportamiento de reducción parecido para ambos esquemas de calentamiento utilizados, por lo que precalentamiento a 300 °C no representa una mejora a la reducción de ilmenita por bagazo de agave.

Por otro lado, en los difractogramas presentados anteriormente, se identificó óxido de calcio, CaO (PDF 00-001-1160) siendo un pico de baja intensidad, utilizando cualquiera de los dos esquemas de calentamiento. Esta fase se produce por la descomposición térmica del oxalato de calcio contenido en el bagazo de agave, según las reacciones (40) y (41):



A partir de la cuantificación de hierro metálico en las muestras reducidas con bagazo de agave (los dos esquemas de calentamiento), se obtuvo el porcentaje de metalización. Los porcentajes de metalización como función de la temperatura y la concentración de bagazo de agave, usando el esquema de calentamiento directo, se muestra en el gráfico de la Figura 4.17. Se observa un comportamiento de incremento en el porcentaje de metalización conforme aumenta la temperatura y la cantidad de bagazo de agave. A 800 °C la reducción es baja, con porcentajes de metalización inferiores a 3.5% para cualquier relación I/BA. A 900 °C se obtiene como máximo un 28% de metalización, empleando una relación I/BA de 50/50. El porcentaje de metalización máximo fue de 74% y se logró en condiciones I/BA de 65/35 a 1100 °C. Bajo estas condiciones se obtienen los productos de hierro metálico y rutilo deseados. Sin embargo, a partir de 1000 °C, un contenido de biomasa superior al 35% no representa una mejora en la reducción de ilmenita y como consecuencia en el grado de metalización. Por el contrario, a un contenido de 50% de biomasa, se observa una disminución en el porcentaje de metalización que se relaciona con la formación de pseudobrookita como fue identificado por DRX.

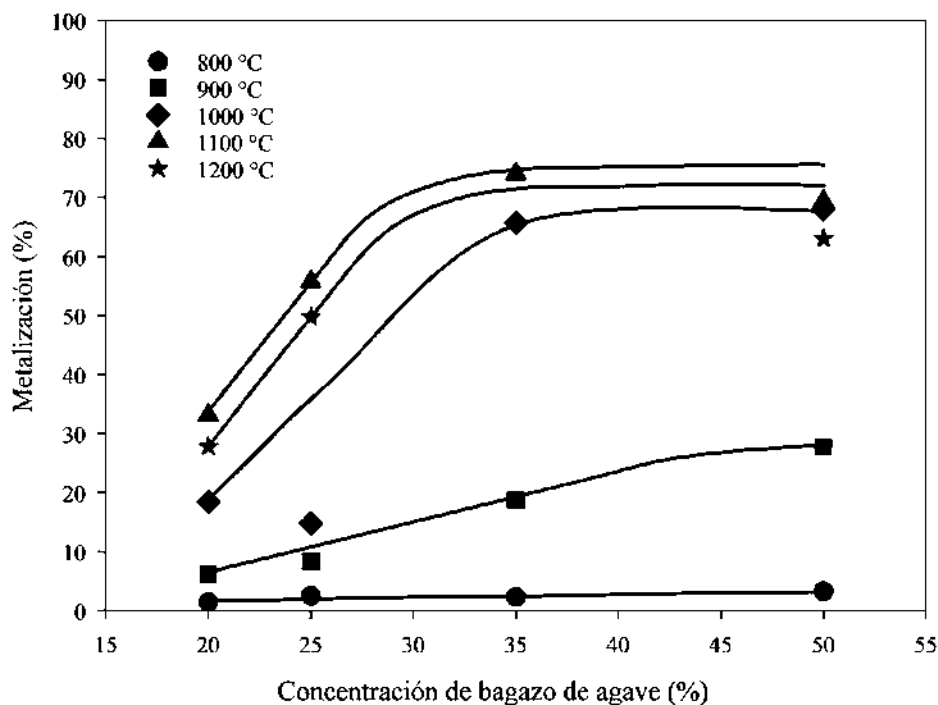


Figura 4.17. Porcentajes de metalización como función de la temperatura y la concentración de bagazo de agave. Esquema de calentamiento directo.

Dada la cantidad de muestra disponible y para asegurar la reproducibilidad de los experimentos, se realizaron nuevos experimentos en las condiciones que así lo requirieran. Se tomó en cuenta que las muestras reducidas no fueran homogéneas, por lo que se homogeneizaron moliendo el producto en un mortero hasta obtener un polvo muy fino, antes de ser sometidas a reacción con la solución de CuSO_4 . La Figura 4.18 es un gráfico de porcentajes de metalización para las diferentes temperaturas de reducción, que incluye barras de error que describen la desviación estándar.

La variabilidad en las mediciones de Fe se corrigió al homogeneizar los productos de la reducción. La desviación estándar de las medidas no supera 2.76%. Este gráfico de metalización resulta ser muy similar al que se describió anteriormente, lo que indica consistencia y reproducibilidad de los datos.

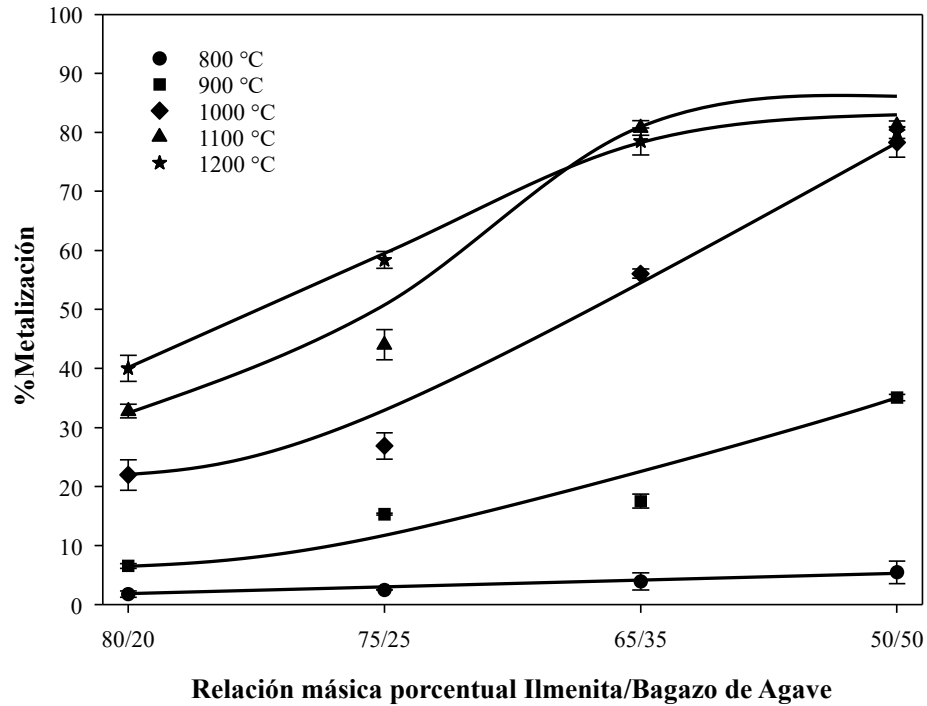


Figura 4.18. Porcentajes de metalización como función de la temperatura y la concentración de bagazo de agave. Tiempo de residencia 30 minutos.

De manera similar, en la Figura 4.19 se presenta un gráfico con los porcentajes de metalización a las diferentes temperaturas y relaciones I/BA examinadas, empleando precalentamiento a 300 °C. El comportamiento de las series de datos es similar al mostrado en la Figura 4.17, la reducción se ve beneficiada con el aumento de la temperatura y la proporción de bagazo de agave en la mezcla con ilmenita. En este caso, los puntos correspondientes a la relación I/BA de 50/50 también mostraron un ligero descenso debido a la formación de pseudobrookita. El porcentaje de metalización máximo se obtuvo a 1200 °C con I/BA de 50/50, alcanzando 76%, muy parecido al obtenido con calentamiento directo (74%, 1100 °C, I/BA=65/35), sin embargo, esta condición de temperatura de 1200 °C y concentración de bagazo de agave de 50/50 promueve además la reducción de rutilo.

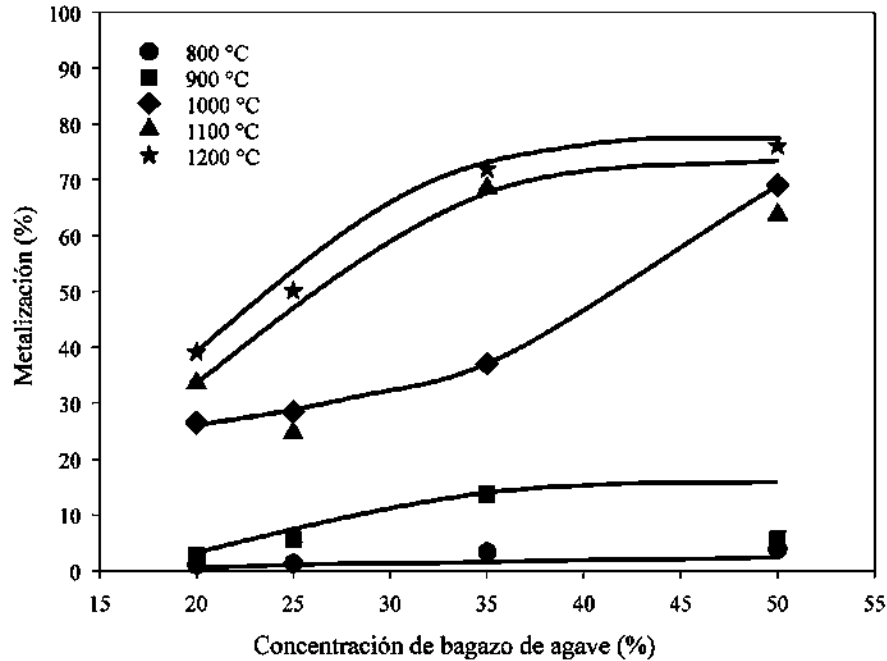


Figura 4.19. Porcentajes de metalización como función de la temperatura y la concentración de bagazo de agave. Precalentamiento a 300 °C.

En la Figura 4.20 se pueden observar tres difractogramas correspondientes a las muestras reducidas a 1100 °C, empleando relaciones I/BA de 50/50, 35/65 y 25/75, que representan un exceso de bagazo de agave.

En los tres difractogramas predominan los picos de hierro metálico. Desde la relación de 50/50 ya se forman especies como la pseudobrookita y las fases reducidas de rutilo, Ti_6O_{11} y Ti_4O_7 , aunque todavía están presentes algunas señales propias del rutilo. Con 65% de bagazo de agave se hace evidente la formación de pseudobrookita por la señal producida a 25.2° , que no aparece en el difractograma de I/BA=50/50, sin embargo, los picos de rutilo ya no figuran, lo que sugiere que en estas condiciones de reducción el rutilo se ha reducido para formar Ti_6O_{11} y Ti_4O_7 . Con una relación I/BA=25/75, aparecen picos de una fase de titanio aún más reducida, Ti_3O_5 .

La reducción del rutilo se promueve con el incremento de la concentración de bagazo de agave, aunque debe notarse que con un exceso de bagazo de 75% se obtiene la fase Ti_3O_5 , que no se obtiene en los experimentos previos y que está más reducida que Ti_4O_7 .

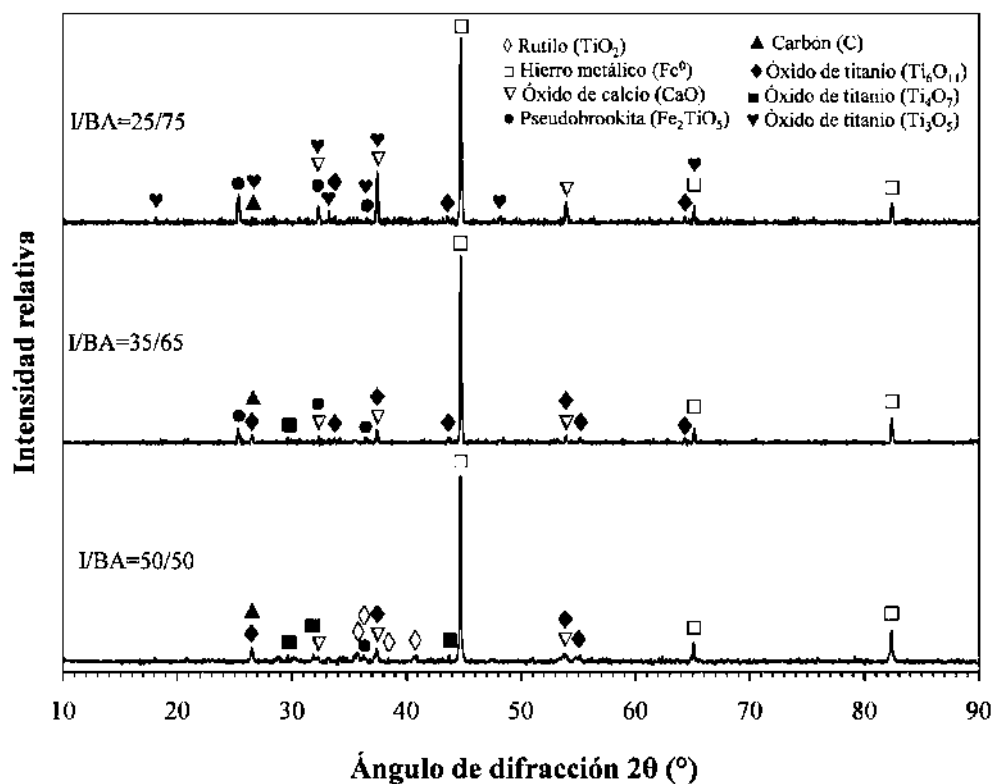


Figura 4.20. Patrones de difracción de los productos reducidos con exceso de BA. Relaciones I/BA de 50/50, 35/65 y 25/75. Tiempo de residencia de 30 minutos.

La Figura 4.21 es un gráfico que presenta los porcentajes de metalización obtenidos con las diferentes relaciones I/BA probadas.

Se alcanza un máximo de metalización de 81.2% con la relación I/BA de 50/50, con I/BA=65/35 se logra 80.8% de metalización, además, bajo esta condición solo se forman las especies deseadas de hierro metálico y rutilo, por lo que resulta más conveniente que usar I/BA=50/50.

La metalización en relaciones I/BA de 35/65 y 25/75 experimenta un ligero descenso, alcanzando valores de 76% y 75.3%, respectivamente. Esto se debe a que bajo condiciones de exceso de bagazo de agave se propicia la formación de pseudobrookita (Fe_2TiO_5), como se vio en DRX, haciendo que parte del hierro permanezca en estado oxidado y se consuma para formar esta especie.

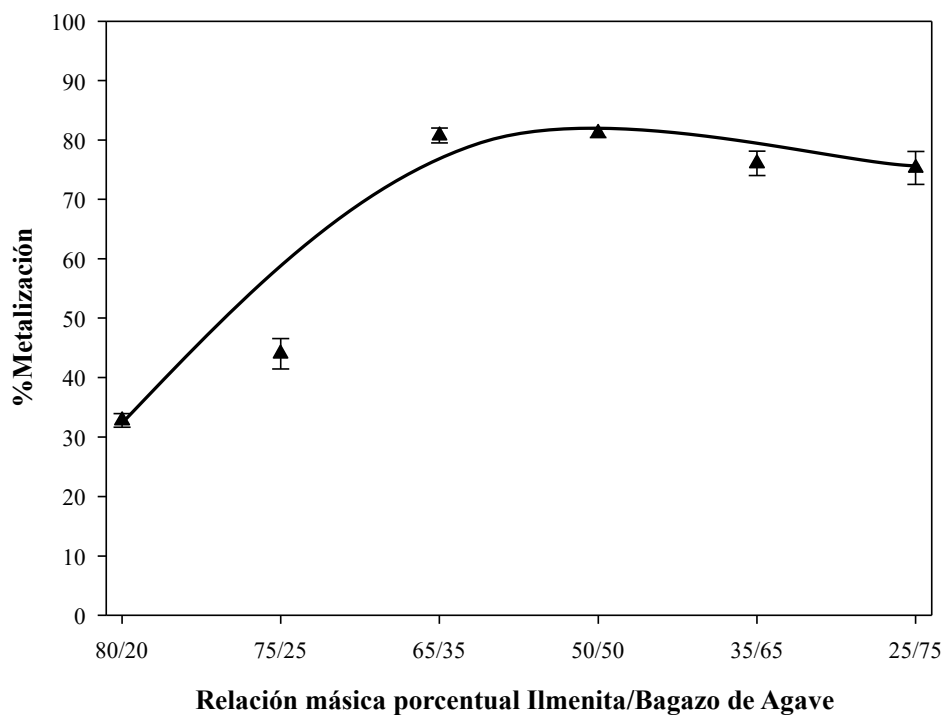


Figura 4.21. Porcentajes de metalización como función de la concentración de bagazo de agave (exceso de BA). Reducción a 1100 °C por 30 minutos.

4.2.2 Efecto del tiempo de residencia

La Figura 4.22 muestra los patrones de difracción de la ilmenita y los productos de reducción obtenidos a 1100 °C, usando una relación I/BA de 50/50 y tiempos de residencia de 15, 30, 45 y 60 minutos.

La reducción de ilmenita por 15 minutos produce hierro metálico, rutilo y una especie reducida de rutilo, Ti_9O_{17} . Si la reducción se extiende a 30 minutos, el Ti^{4+} seguirá reduciéndose para formar Ti_6O_{11} . Con 45 minutos de tiempo de residencia se obtiene una mezcla de Ti_6O_{11} y Ti_4O_7 , siendo este último óxido una fase de titanio más reducida que las dos antes mencionadas. En el difractograma correspondiente a 60 minutos de tiempo de residencia, predominan los picos de hierro metálico y Ti_4O_7 , y solo se aprecia un pico de rutilo de muy baja intensidad a 40.6°.

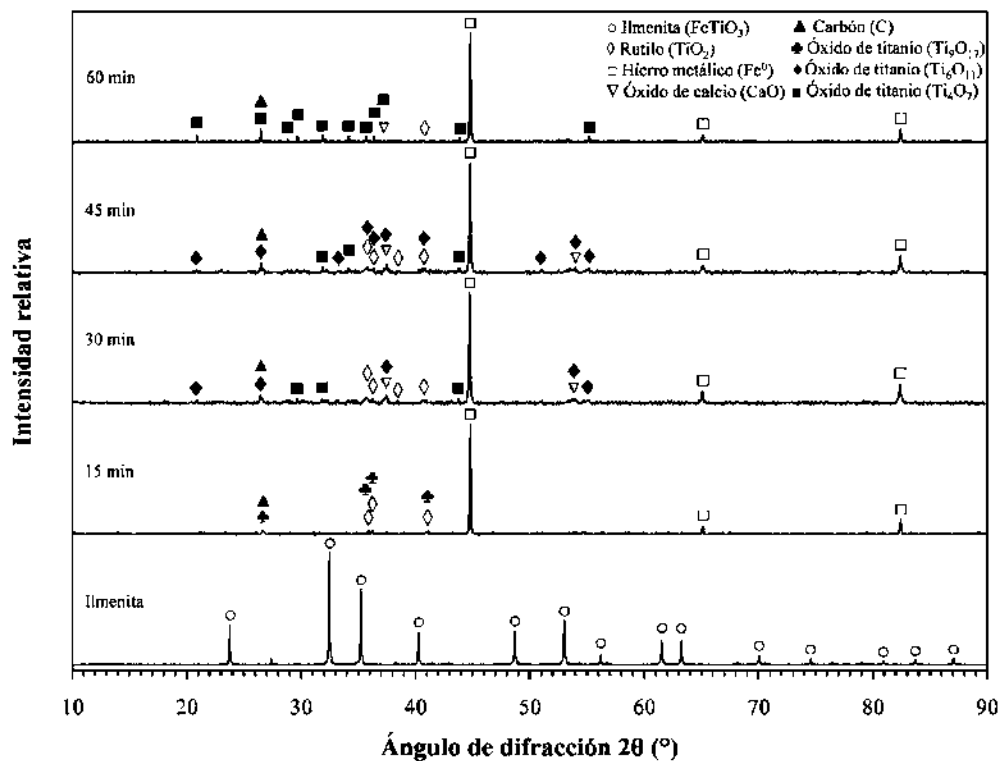


Figura 4.22. Patrones de difracción de las muestras reducidas con bagazo de agave a 1100 °C usando una relación I/BA de 50/50 en diferentes tiempos de residencia.

Las fases de C y CaO detectadas provienen del carbón que no reaccionó con la ilmenita y del oxalato de calcio (CaC_2O_4) del bagazo de agave transformado por acción de la temperatura.

En la Figura 4.23 se puede apreciar un gráfico con los porcentajes de metalización obtenidos al variar el tiempo de residencia en la reducción, utilizando relaciones I/BA de 80/20 y 50/50. La medición de Fe se realizó por triplicado y se incluyeron barras de error que describen la desviación estándar de los datos, el marcador indica el promedio de la medida.

El 20% de bagazo de agave en la mezcla reactiva metaliza a lo sumo 43.3% de Fe, en un tiempo de 60 minutos, mientras que, con 15 minutos de reacción, se metaliza 29.2% de Fe. Para la relación I/BA de 50/50 hay una diferencia sustancial en la eficiencia de metalización, cuando se reduce con 15 o 30 minutos. En el primer tiempo de residencia se obtiene un rendimiento 56.9%, mientras que en el segundo la metalización es de 81.2%. Con 60 minutos de tiempo de residencia

se puede aumentar ligeramente el rendimiento de metalización, pudiendo alcanzar 85%, aunque no resulta conveniente extender el tiempo de reducción para el poco beneficio en porcentaje de metalización.

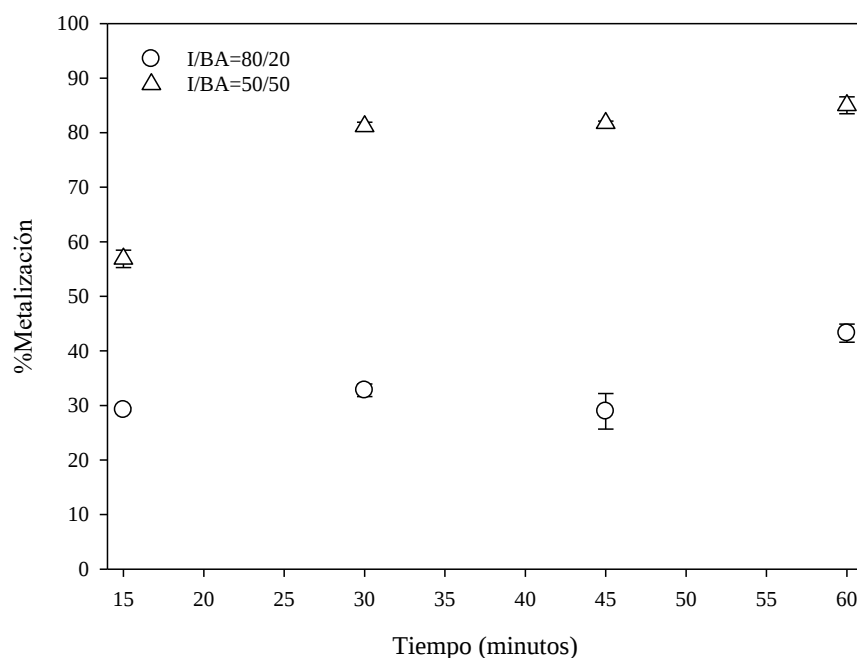


Figura 4.23. Porcentajes de metalización a diferentes tiempos de residencia. Temperatura de 1100 °C, relación I/BA de 80/20 y 50/50, flujo de Ar de 480 mL/min.

En contraste, Dewan y col. [10] obtienen un máximo porcentaje de reducción de 20%, a temperatura de 1100 °C y con un tiempo de residencia de 300 minutos en atmósfera de Ar fluyendo a 1 NL/min. Los autores usaron una relación ilmenita/grafito con 10% mol de grafito adicional a la cantidad estequiométrica de C necesario para reducir los óxidos titanio, hierro y manganeso, presentes en su concentrado de ilmenita. En este trabajo de reducción de ilmenita con bagazo de agave, la relación I/BA de 80/20 corresponde a la relación estequiométrica, y se alcanzan porcentajes de metalización de 43% en un tiempo de 60 minutos.

4.2.3 Efecto del flujo de argón

En la Figura 4.24 se presenta una comparación de los difractogramas obtenidos de las muestras reducidas a 1100 °C durante 30 minutos, con flujos de Ar de 0 mL/min, 105 mL/min y 480 mL/min, para la relación I/BA de 65/35.

En el difractograma con flujo de Ar de 0 mL/min, se puede ver que la reducción es pobre. El pico más intenso a 32.5° corresponde a la ilmenita, además, la mayoría de las señales en el difractograma son de esta fase. También se pueden ver picos de rutilo de intensidad moderada y picos de hierro metálico de baja intensidad.

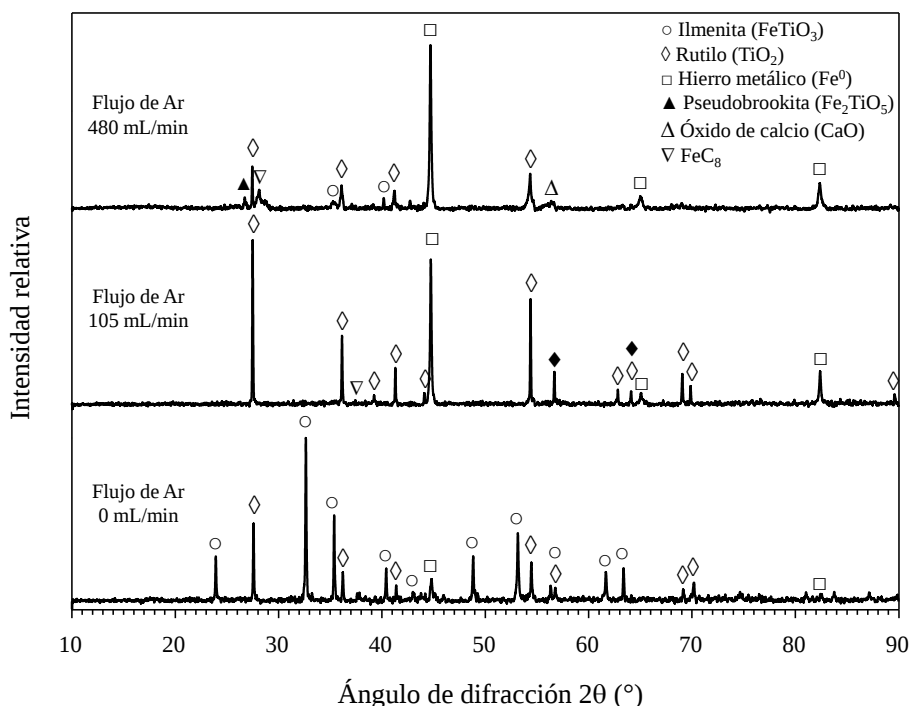


Figura 4.24. Difractogramas de ilmenita reducida con flujos de Ar de: 0, 105, 480 mL/min.

Temperatura de 1100 °C durante 30 minutos, relación I/BA de 65/35.

En el difractograma con flujo de Ar de 105 mL/min y 480 mL/min, se observa que predominan las señales de hierro metálico y rutilo, indicando un grado de reducción superior. También se identificaron pequeñas señales de FeC₈ y óxido de calcio (CaO), producido por la

descomposición térmica del oxalato de calcio monohidratado ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) presente en el bagazo de agave. Los difractogramas correspondientes a estos dos flujos de argón son muy similares, en términos de la variedad de especies que conforman el producto reducido.

En la Figura 4.25 se presenta una comparación de los difractogramas obtenidos de las muestras reducidas a 1100 °C durante 30 minutos, con flujos de Ar de 0 mL/min, 105 mL/min y 480 mL/min, para la relación I/BA de 50/50.

El comportamiento observado es similar al obtenido para la relación I/BA de 65/35, en la reducción con flujo de Ar de 0 mL/min predominan y son más intensos los picos de ilmenita, mientras que los picos de rutilo y hierro metálico son de intensidad más débil. Sin embargo, el pico de hierro metálico a 45° es un poco más intenso con esta relación I/BA de 50/50 que con la de 65/35.

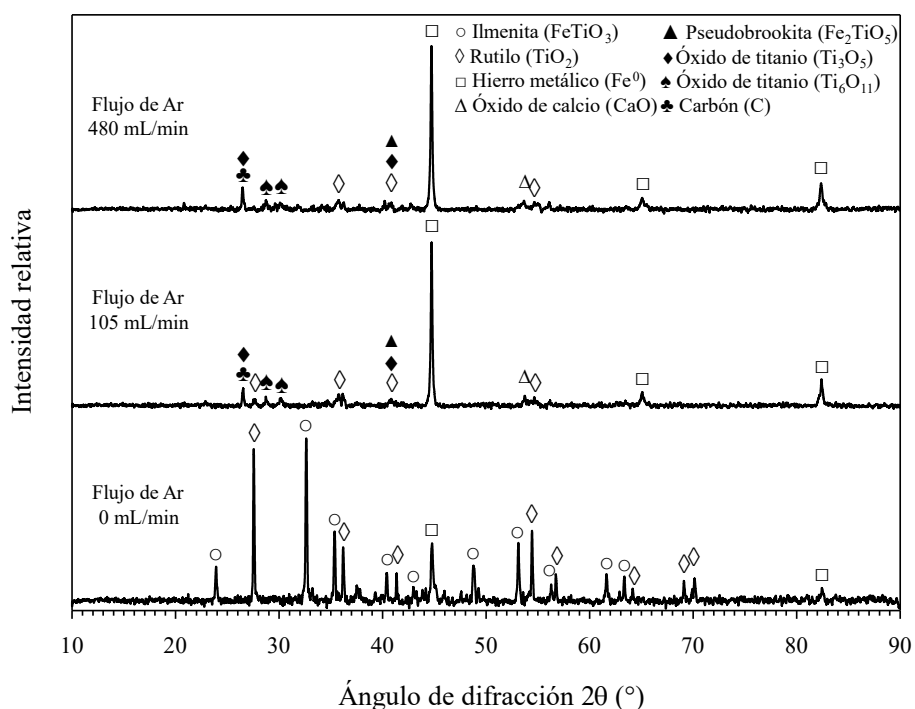


Figura 4.25. Difractogramas de ilmenita reducida con flujos de Ar de: 0, 105, 480 mL/min. Temperatura de 1100 °C durante 30 minutos, relación I/BA de 50./50.

Los difractogramas obtenidos del producto reducido con flujos de Ar de 105 mL/min y 480 mL/min son muy similares entre sí. Como en el caso con relación I/BA de 65/35, se demuestra una reducción eficiente. Predominan los picos de hierro metálico y rutilo, y los picos de ilmenita ya no están presentes en los difractogramas. Además, se identificaron señales débiles de pseudobrookita, carbón, óxido de calcio y especies de rutilo reducido, como Ti_6O_{11} y Ti_3O_5 , consecuencia de la alta concentración de bagazo de agave en la mezcla. De esta caracterización por DRX se puede decir que se forman los mismos productos independientemente de un flujo de Ar de 105 mL/min o uno de 480 mL/min.

Flujos de Ar adicionales fueron analizados, las muestras fueron cuantificadas por Espectroscopía de Absorción Atómica para determinar la cantidad de hierro metálico producido en la reducción. En la Figura 4.26 se muestra un gráfico con los porcentajes de metalización de las muestras reducidas con diferentes flujos de Ar, para relaciones I/BA de 65/35 y 50/50.

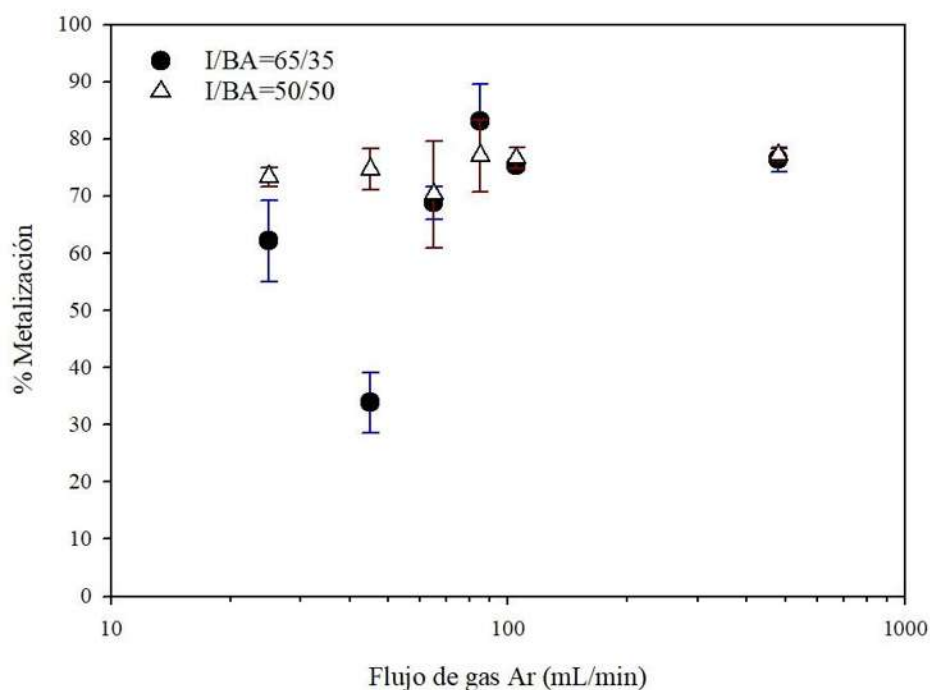


Figura 4.26. Rendimiento de metalización en función del flujo de gas Ar. Reducción a 1100 °C durante 30 minutos, relación I/BA de 65/35 y 50/50.

Cuando se reduce con flujo de Ar de 0 mL/min, la eficiencia de metalización es muy pobre, con porcentajes menores a 12%, tanto para la relación I/BA de 65/35 como para la de 50/50. En la reducción con relación I/BA de 65/35 se obtiene una metalización máxima de 83%, con un flujo de Ar de 85 mL/min, mientras que para la relación I/BA de 50/50, se obtiene un máximo de 77% también con flujo de 85 mL/min. Desde el flujo más pequeño probado (25 mL/min) ya se obtienen rendimientos cercanos al máximo, de 62% para la relación I/BA de 65/35 y 73% para la relación I/BA de 50/50.

Los porcentajes de metalización son ligeramente superiores para la relación I/BA de 50/50, sin embargo, bajo esta condición, el producto de reducción contiene carbón de exceso que no reaccionó, óxido de calcio del bagazo de agave, pseudobrookita y especies reducidas de rutilo. No obstante, una relación I/BA de 65/35 asegura un mejor aprovechamiento del material.

Para las dos relaciones I/BA probadas, los porcentajes de metalización con flujo de Ar de 105 mL/min son ligeramente menores que aquellos obtenidos con flujo de Ar de 480 mL/min. En la práctica se puede decir que, se obtienen los mismos resultados de rendimiento de metalización en ambas condiciones de flujo de gas inerte.

4.2.4 Efecto del tamaño de partícula

El tamaño de partícula de bagazo de agave fue evaluado con el objetivo de mejorar el rendimiento de metalización. Para analizar esta variable se seleccionó un tamaño de partícula comprendido entre 53 μm y 180 μm y otro $<53 \mu\text{m}$. La Figura 4.27 exhibe los porcentajes de metalización obtenidos al reducir ilmenita con bagazo de agave a 1100 °C, empleando relaciones I/BA de 65/35 y 50/50.

Para I/BA=65/35 con tamaño de partícula $>53 \mu\text{m}$ se logró una metalización de 80.8% y con tamaño de partícula $<53 \mu\text{m}$ se alcanzó un rendimiento de metalización de 76.3%. Para I/BA=50/50 con tamaño de partícula $>53 \mu\text{m}$ se tiene una metalización de 81.2% y con tamaño de partícula $<53 \mu\text{m}$ se metalizó 77.1% del hierro.

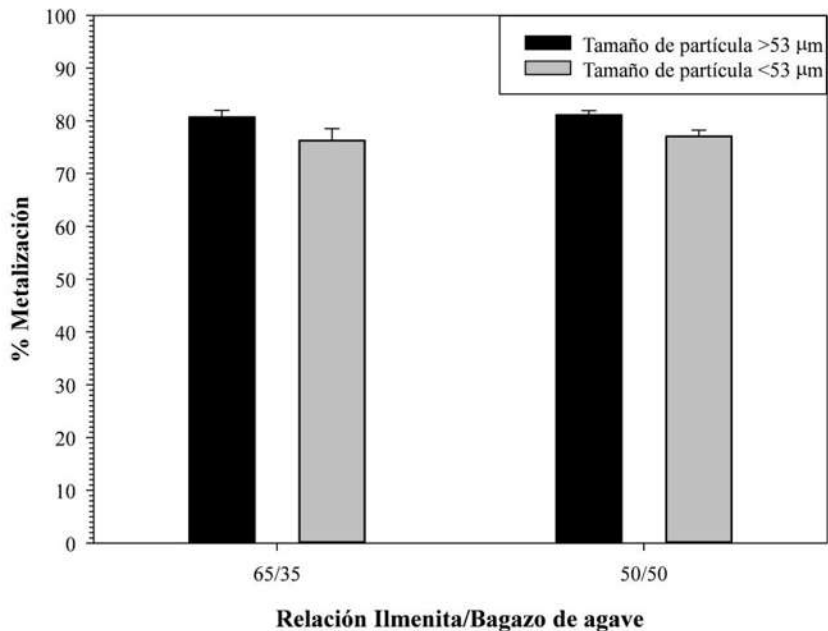


Figura 4.27. Porcentajes de metalización utilizando diferentes tamaños de partícula de bagazo de agave. Temperatura de 1100 °C, relación I/BA de 65/35 y 50/50, tiempo de residencia de 30 minutos.

Se puede ver que los porcentajes de metalización son muy similares en cada relación I/BA, independientemente del tamaño de partícula usado, por lo que una disminución del tamaño de partícula no contribuye a mejorar la reducción.

4.2.5 Reducción de ilmenita con carbón activado

Para comparar el desempeño del bagazo de agave en la reducción de ilmenita, fueron realizados experimentos usando carbón activado como reductor. En la Figura 4.28 se presentan los difractogramas correspondientes a los productos obtenidos de la reducción de ilmenita con el reactivo de carbón vegetal activado a 800 °C, con las diferentes relaciones I/CA (equivalentes a BA), usando el esquema de calentamiento directo.

Se observa que los picos de ilmenita predominan completamente para todas las relaciones I/CA probadas a esta temperatura de 800 °C. No se aprecia un cambio notable en los difractogramas

por el incremento de la concentración de carbón activado. A 800 °C el carbón activado no tiene efecto sobre la ilmenita, sin embargo, cuando se utiliza bagazo de agave como agente reductor a esta temperatura (Figura 4.9 y Figura 4.10), el pico de hierro a 45° empieza a ser visible desde la relación I/BA de 75/25. Para esta temperatura, el bagazo de agave demuestra ser superior al carbón vegetal activado, debido a la producción de otros compuestos reductores como H₂ y CO en la descomposición de la biomasa y el contenido de azúcares reductores en las fibras del bagazo.

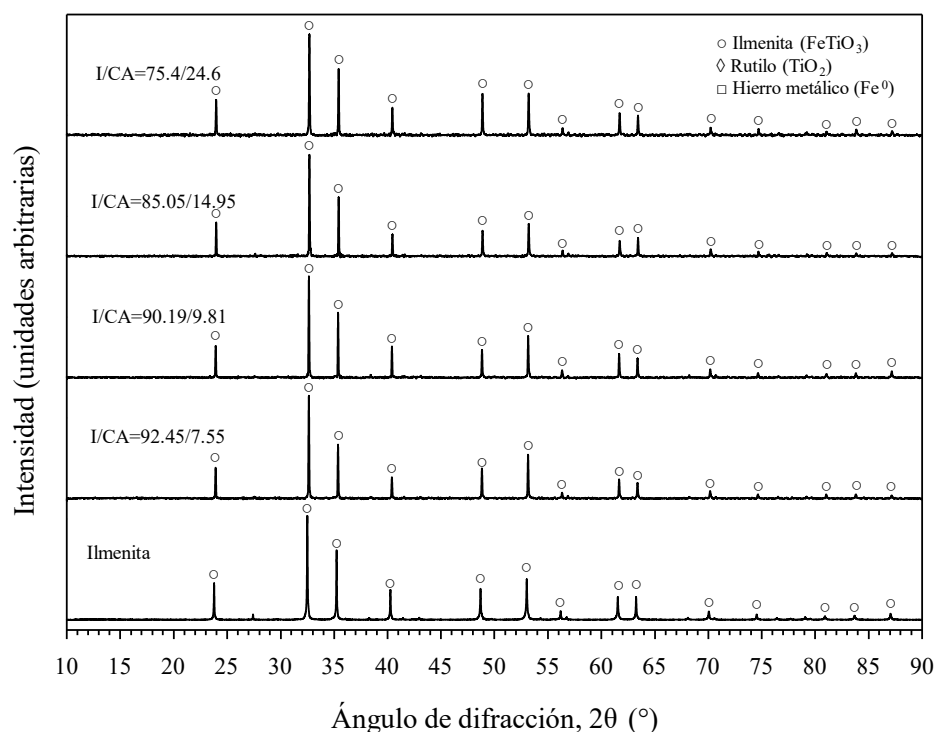


Figura 4.28. Patrones de difracción del reactivo de ilmenita y los productos de reducción obtenidos con las diferentes relaciones I/CA a 800 °C empleando el esquema de calentamiento directo. Tiempo de residencia de 30 minutos.

En la Figura 4.29 se pueden apreciar los difractogramas obtenidos de las muestras reducidas a 1000 °C usando CA. Los picos que identifican al hierro metálico y al rutilo están presentes en cualquier relación I/CA, se puede ver como aumentan de intensidad conforme se eleva la concentración de carbón activado en la mezcla reaccionante, mientras que los picos de ilmenita

progresivamente disminuyen. Aun cuando se usa una relación I/CA de 75.4/24.6, el pico de ilmenita a 32.7° tienen una intensidad significativa, por lo que, la temperatura de 1000 °C permite la reducción parcial de la ilmenita, obteniendo únicamente hierro metálico y rutilo como productos.

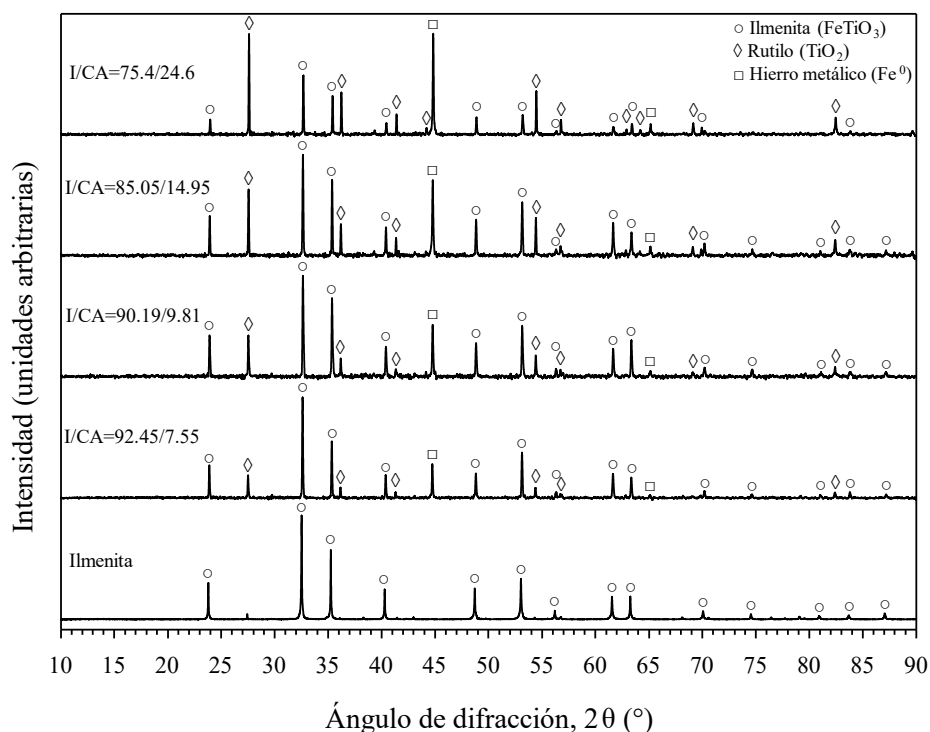


Figura 4.29. Patrones de difracción del reactivo de ilmenita y los productos de reducción obtenidos con las diferentes relaciones I/CA a 1000 °C empleando el esquema de calentamiento directo. Tiempo de residencia de 30 minutos.

En la Figura 4.30 se exponen los difractogramas de las muestras reducidas a 1100 °C con CA. Los picos de hierro metálico y rutilo están completamente presentes en cualquiera de las relaciones I/CA ensayadas. Las señales de ilmenita desaparecen en relaciones I/CA de 85.05/14.95 y 75.4/24.6, no obstante, se detectó una fase de Magneli, Ti_8O_{15} (PDF 01-085-1060), diferente a la encontrada en los experimentos con bagazo de agave (Ti_3O_5) bajo las mismas condiciones. El rutilo producido por la descomposición de la ilmenita puede reducirse con carbón

activado o bagazo de agave, sin embargo, al ser Ti_3O_5 una especie más reducida que el Ti_8O_{15} , se puede inferir que el bagazo de agave tiene un poder reductor superior.

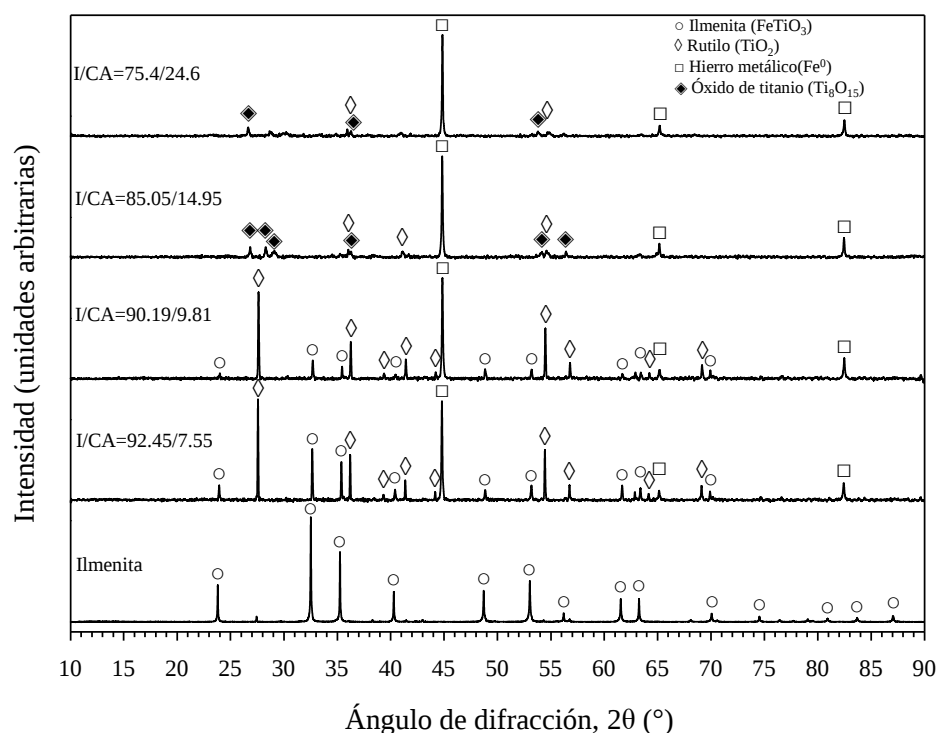


Figura 4.30. Patrones de difracción del reactivo de ilmenita y los productos de reducción obtenidos con las diferentes relaciones I/CA a 1100 °C empleando el esquema de calentamiento directo. Tiempo de residencia de 30 minutos.

La Figura 4.31 exhibe los porcentajes de metalización en función de la temperatura y la concentración de carbón activado utilizada en los experimentos de reducción de ilmenita. A 800 °C se obtiene un rendimiento de metalización menor a 1.5%, lo que es inferior al alcanzado con bagazo de agave. A 1000 °C, 45% de metalización es lo máximo que puede obtenerse, usando 24.6% de carbón activado. A 1100 °C con relación I/CA de 85.05/14.95 y 75.4/24.6, los porcentajes de metalización son de 74% y 81% respectivamente. Sin embargo, la evidencia de los difractogramas sugiere que el rutilo sufre una transformación para formar la fase de Magneli Ti_8O_{15} . En temperaturas de 800 °C y 1000 °C, el bagazo de agave demostró ser más efectivo que el reactivo de carbón activado en cuanto a metalización. Además de que se forman fases de titanio más reducidas con bagazo de agave (Ti_3O_5) que con carbón activado (Ti_6O_{11}), dando

prueba de su poder reductor. A 1100 °C las eficiencias de metalización obtenidas con el carbón activado son ligeramente mayores a aquellas que se consiguieron con bagazo de agave. Los porcentajes de metalización concuerdan bien con los patrones de difracción antes mostrados.

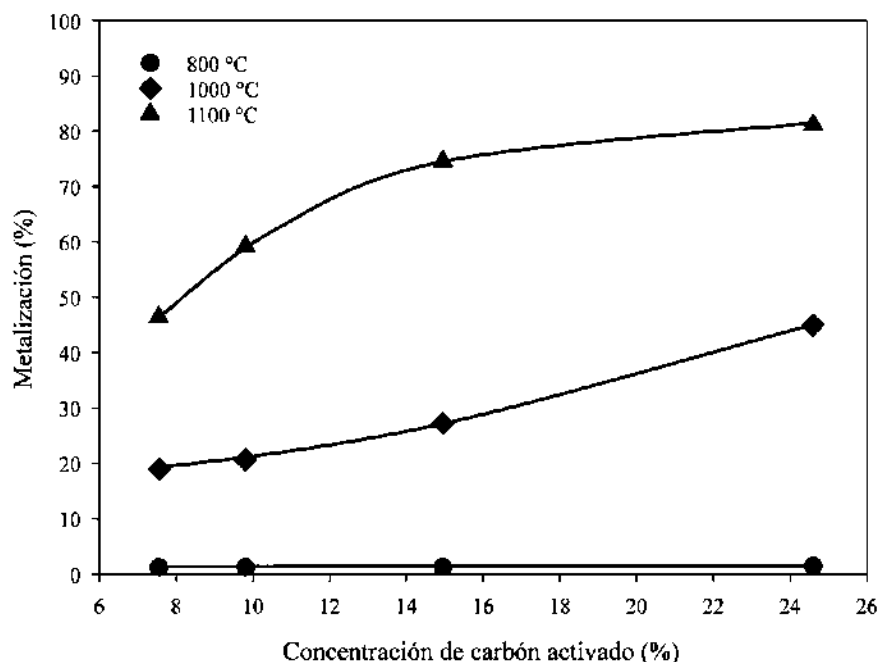


Figura 4.31. Porcentajes de metalización como función de la temperatura y la concentración de carbón activado. Esquema de calentamiento directo.

4.2.6 Caracterización de las muestras reducidas por MEB y FTIR

Se caracterizaron por Microscopía Electrónica de Barrido la ilmenita, el bagazo de agave y los productos de reducción obtenidos a 900 °C, 1000 °C, 1100 °C y 1200 °C usando una relación I/BA de 50/50 con calentamiento directo, las micrografías se presentan en la Figura 4.32.

Las fibras del bagazo de agave (Figura 4.32a) son rugosas y tiene espacios en los que las partículas más pequeñas de ilmenita pueden introducirse. Las partículas de ilmenita (Figura 4.32b) tienen forma angular y carecen de simetría, aunque con el aumento de la temperatura van adquiriendo una forma más redondeada. La porosidad característica del hierro reducido empieza

a ser evidente en temperaturas de 1000 a 1200 °C (Figura 4.32d, e y f). A 900 °C (Figura 4.32c), la reducción es limitada y las acumulaciones de hierro metálico se distribuyen sobre ciertas zonas en la superficie de las partículas de ilmenita. La evidencia indica que la reducción de ilmenita se mejora con el incremento de la temperatura.

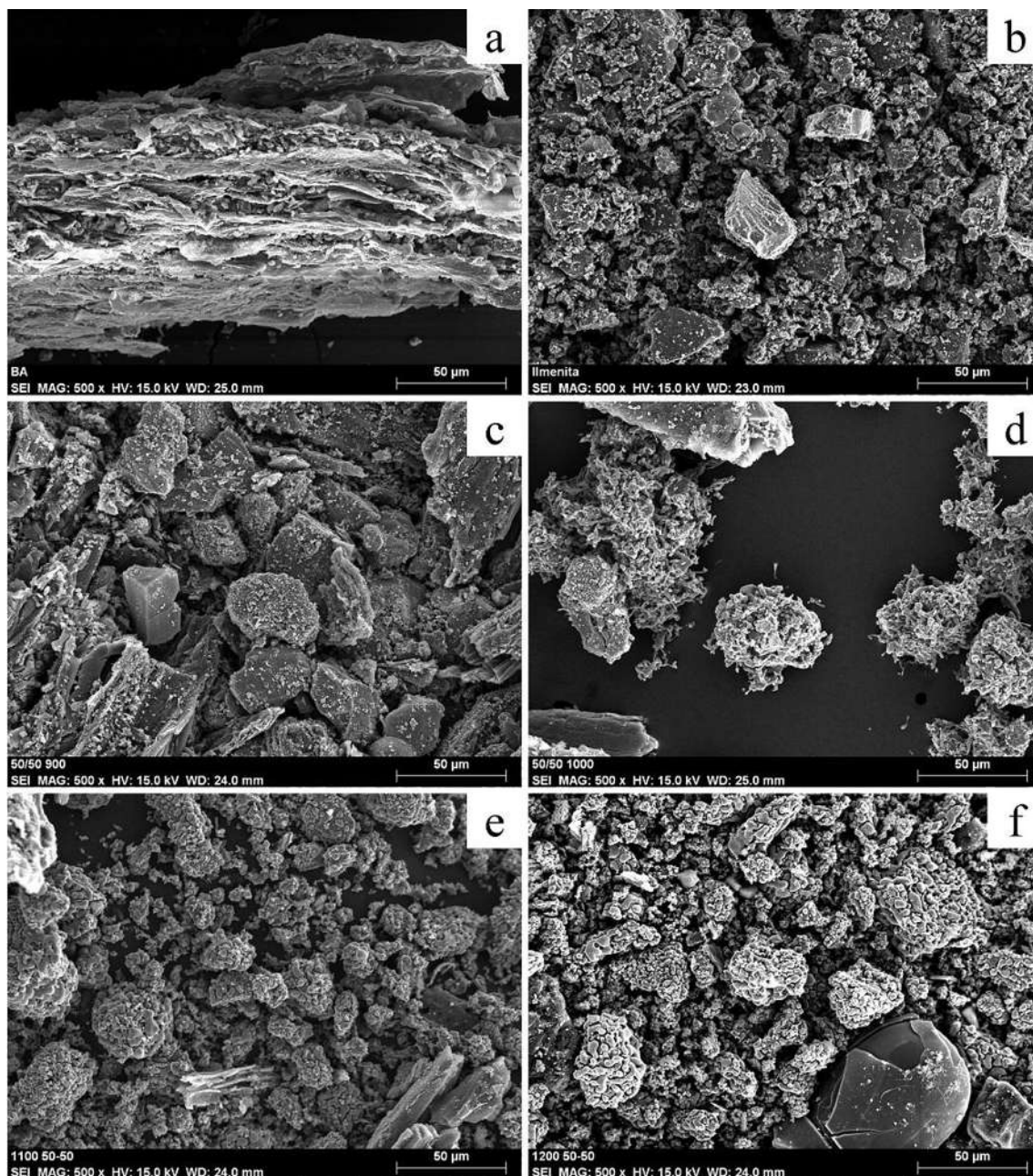


Figura 4.32. Micrografías de a) Bagazo de agave, b) Ilmenita, c), d), e) y f) para 900 °C, 1000 °C, 1100 °C y 1200 °C respectivamente.

Análisis previos de DRX al reactivo de carbón vegetal y al residuo carbonáceo del bagazo de agave demuestran una naturaleza amorfa, es decir, el carbono contenido en estos productos no puede ser identificado mediante esta técnica. Se realizó entonces un estudio de espectroscopía de luz infrarroja, analizando el carbón activado y las muestras reducidas a temperaturas de 1100 °C y 1200 °C, para relaciones I/BA de 82/20 y 50/50, a fin de encontrar bandas de absorción que coincidan entre sí. La asignación de las bandas encontradas se realizó basado en la literatura [87, 88]. Este resultado se muestra en la Figura 4.33.

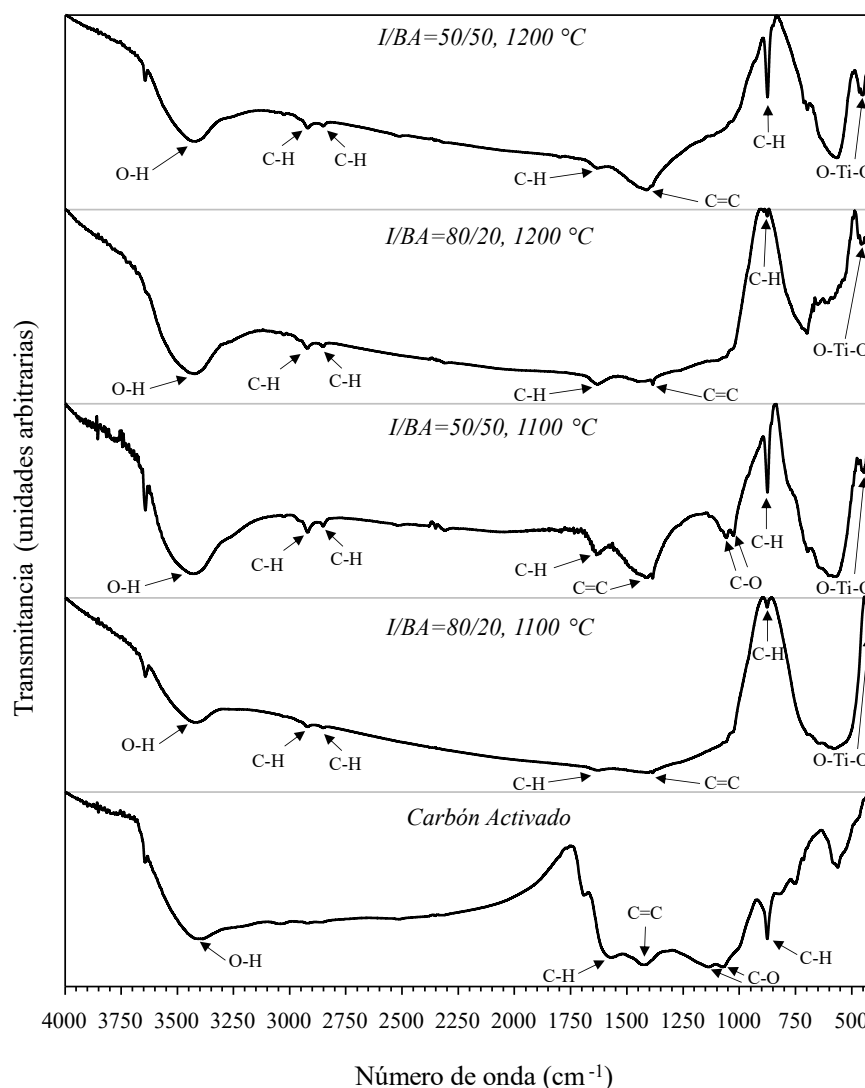


Figura 4.33. Espectros de infrarrojo del reactivo de carbón activado y los productos de reducción obtenidos a 1100 °C y 1200 °C con relaciones I/BA de 80/20 y 50/50.

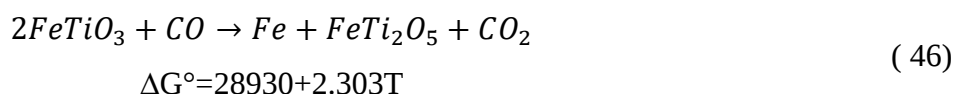
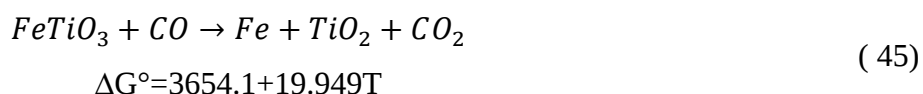
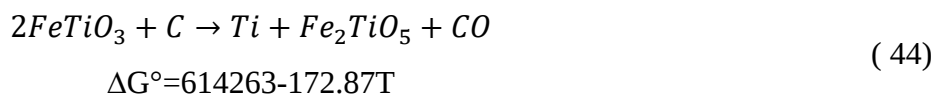
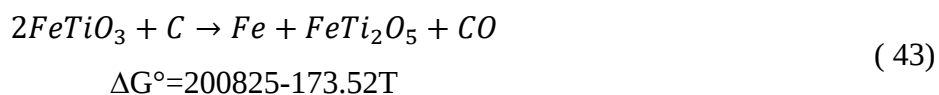
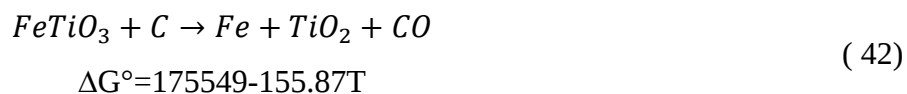
El reactivo de carbón vegetal activado muestra una banda de absorción en 3400 cm^{-1} correspondiente al estiramiento del enlace O-H, mientras que las encontradas a 1450 cm^{-1} y 875 cm^{-1} corresponden al estiramiento y doblez del enlace C-H, respectivamente. A 1580 cm^{-1} se encuentra una banda atribuida al estiramiento de C=C, mientras que las observadas a 1070 cm^{-1} y 1190 cm^{-1} indican el estiramiento del enlace C-O.

Los espectros de infrarrojo obtenidos de las muestras reducidas son similares al espectro del carbón vegetal activado, mostrando además otras bandas a 2850 cm^{-1} y 2935 cm^{-1} que se asignan al estiramiento del enlace C-H. La banda a 875 cm^{-1} es más intensa en las muestras reducidas con 50% de bagazo de agave, debido al carbón que se produjo y no reaccionó con la ilmenita. Esta evidencia sugiere que el bagazo de agave produce una forma similar al carbón activado durante el proceso de reducción, ahorrando así una etapa de proceso de producción de carbón para la reducción.

En los espectros de infrarrojo de la ilmenita reducida se produce una banda en 462 cm^{-1} , esta corresponde al estiramiento del enlace O-Ti-O del rutilo obtenido en el proceso de reducción.

4.3 Análisis termodinámico

Debe considerarse la pirólisis de la biomasa para analizar el mecanismo de reducción de ilmenita por el bagazo de agave. Cholico-González y col. [24] presentaron la caracterización y composición del bagazo de agave. La descomposición térmica de la biomasa puede generar C, CO, CO₂, y H₂, compuestos producidos por la transformación de la celulosa, hemicelulosa y lignina que componen al bagazo de agave. Los componentes mayoritarios producidos son C, CO y CO₂, mientras que la cantidad de H₂ producido es limitado, debido al bajo contenido de este en la biomasa. Por otra parte, la ilmenita es una solución sólida formada por óxido ferroso (FeO) y dióxido de titanio (TiO₂). Considerando que se puede reducir FeO o FeTiO₃, y que la biomasa provee de C y CO, se pueden obtener las reacciones de reducción a través del software termodinámico FactSage. A continuación, se condensan las posibles reacciones y la ecuación $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - \Delta S^\circ T$ para cada reacción.



En la Figura 4.34 se puede ver que las reacciones (44), (45), (46) y (49) presentan valores positivos de ΔG° . La reducción de ilmenita con el CO generado no presenta valores negativos de ΔG° y se vuelve más positivo conforme aumenta la temperatura, por lo tanto, la reacción (45) no puede llevarse a cabo en las condiciones experimentales propuestas. Entonces, los resultados

experimentales pueden ser explicados por el papel que desempeña el C en el proceso de reducción. Las reacciones (42) y (43) que implican la reducción de FeTiO_3 con C, pueden llevarse a cabo. La reacción de reducción de ilmenita con C, para formar Fe y TiO_2 es factible por encima de 1130 K (857 °C). Esto explica el bajo rendimiento de reducción a 1073 K (800 °C). Para la reacción (43), se obtienen valores negativos de ΔG° a temperaturas mayores a 1170 K (897 °C), aunque esta reacción es menos espontánea que la reacción (42). En la reacción (43) se implica la formación de Fe y FeTi_2O_5 como productos de reducción, sin embargo, la fase de FeTi_2O_5 no se encontró en los difractogramas analizados. De acuerdo con el diagrama, la reacción (43) puede verse favorecida antes que la reacción (42), invirtiendo las líneas para temperaturas mayores a 1430 K (1157 °C).

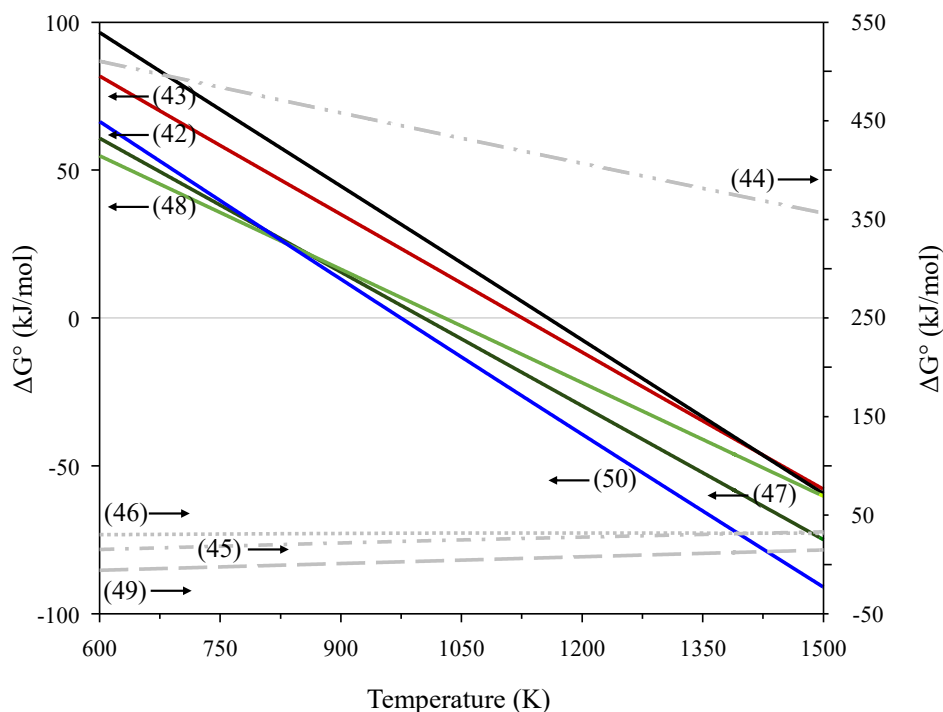


Figura 4.34. Diagrama de Ellingham para las reacciones de reducción de FeO y FeTiO_3 con C y CO. ΔG° de las reacciones (44), (45), (46) y (49) corresponden al eje secundario.

Para la reducción de FeO con C y CO, correspondientes a las reacciones (47) y (48), se puede notar que ambas reacciones son más espontáneas que la reacción (42). A pesar de eso, no se tiene evidencia de la formación de FeO en el sistema estudiado. Como se mencionó, el C y CO_2 son

productos de la pirólisis del bagazo de agave, estos dos productos pueden hacer que se lleve a cabo la reacción de Boudouard (50). La reacción de Boudouard se ve altamente favorecida en temperaturas mayores a 1000 K (727 °C), llevando a la formación de CO. Esto representa el consumo del agente reductor C y puede tener un impacto en el rendimiento final de metalización.

De estos datos termodinámicos y de los resultados experimentales, se puede decir que la reducción de la ilmenita depende en gran medida de la cantidad de carbón generado por la biomasa de agave durante el proceso que se lleva a cabo predominantemente por la reacción (42). Es importante subrayar que la biomasa puede pirolizarse en la misma etapa que la reducción, evitando la necesidad de implementar una etapa separada destinada a la producción y manejo del carbón reductor. A pesar de que el CO no puede reducir la ilmenita, este produce porosidad durante el proceso de reducción, incrementando el área superficial, lo cual beneficia el proceso de separación de Fe y TiO₂ por lixiviación ácida.

Los resultados experimentales y los datos termodinámicos sustentan la posibilidad de reducir ilmenita con carbón producido por pirólisis de bagazo de agave. La espontaneidad de la reacción comienza a ~800 °C y se intensifica conforme se incrementa la temperatura dentro del horno. El análisis de estos resultados deriva en la selección de las condiciones óptimas para operar el sistema de reducción y establecer los parámetros iniciales de la separación por lixiviación. Se determinó que a 1100 °C se obtienen los productos deseados de Fe⁰ y TiO₂. Se optó por una rampa de calentamiento directo para evitar un consumo de energía superior. Todos los experimentos de reducción se realizaron empleando una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. La relación I/BA considerada óptima fue la de 65/35, puesto que a concentraciones de BA mayores se ve implicada la reducción del TiO₂ y la formación de especies indeseadas. Para el tiempo de reducción se estableció que 30 minutos en la temperatura deseada son suficientes para obtener el equilibrio, tiempos de reducción mayores no ofrecen beneficio en el rendimiento de metalización. El flujo de gas Ar se considera en exceso y se usó a razón de 480 mL/min con el fin de disminuir la presión parcial de oxígeno dentro del horno y evitar su posible entrada por zonas que no son completamente herméticas en juntas y sellos. Bajo estas condiciones experimentales se obtiene una eficiencia de reducción de Fe >74%.

4.4 Lixiviación

Este apartado trata sobre la disolución de los componentes presentes en el reactivo de ilmenita, antes y después de ser sometida al tratamiento de reducción carbotérmica.

4.4.1 Diagramas de Pourbaix y de especiación

En la Figura 4.35 se puede apreciar un Diagrama de Pourbaix para el sistema Fe-Ti-H₂O. El diagrama representa las zonas de predominio y estabilidad del hierro y el titanio en agua.

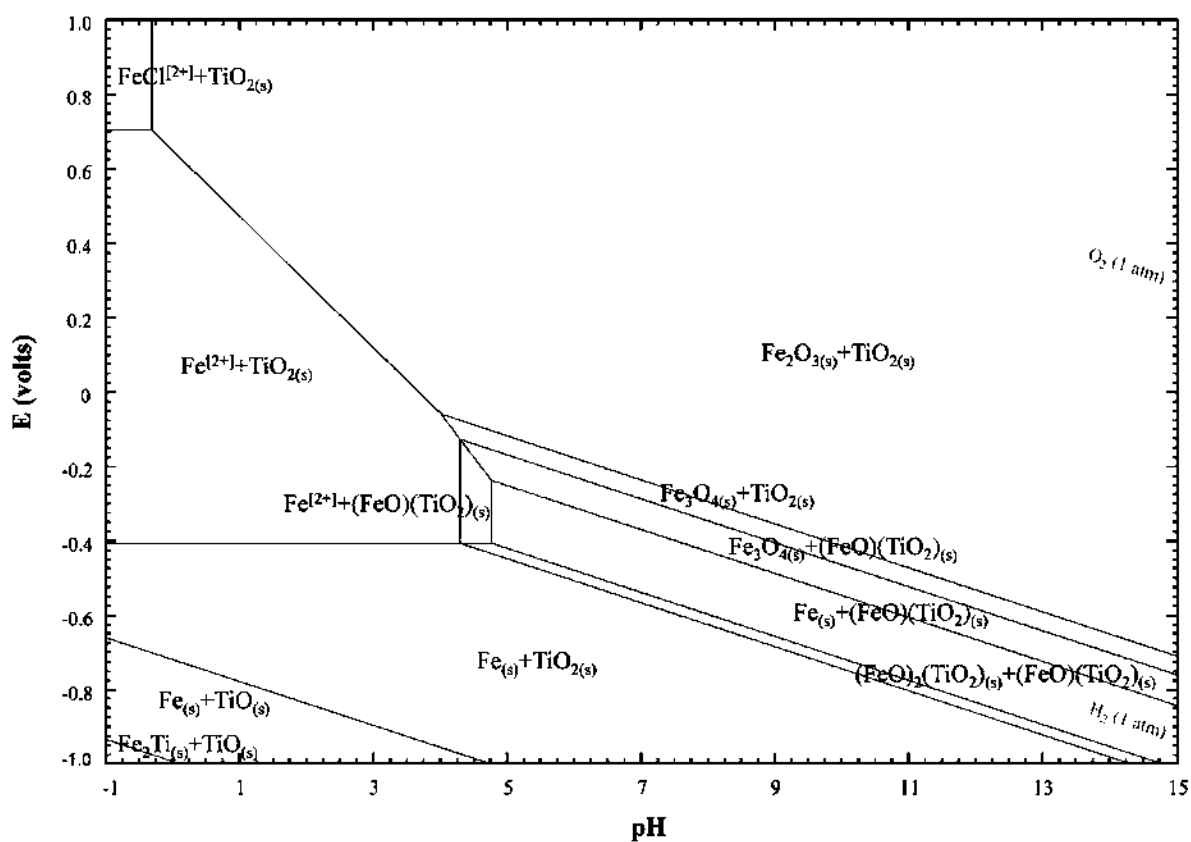


Figura 4.35. Diagrama de Pourbaix para un sistema acuoso de Fe-Ti-H₂O a 25 °C. [Ti] y [Fe]=0.56 M, [Cl⁻]=0.5 M.

Como se observa, a un pH ácido menor a 4 y un potencial mayor a -0.4 V, el titanio está presente en forma de TiO_2 sólido, mientras que el hierro permanece solubilizado con estado de oxidación $2+$ en potenciales menores a 0.7 V. Si el pH es superior a 4, en potenciales superiores a -0.4 V, se dará paso a la formación de especies insolubles de Fe, como por ejemplo: Fe^0 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeTiO_3 y $(\text{FeO})_2 \cdot \text{TiO}_2$. Por lo que, el hierro presente en el lixiviado deberá ser mantenido en un pH ácido menor a 4 para mantenerlo disuelto.

Al incrementar el valor del potencial en $\text{pH} < 0$, se promueve la formación de FeCl^{2+} , oxidando el Fe a su valencia $3+$, sin tener efecto sobre la disolución del rutilo. Al disminuir el potencial electroquímico, se favorece la reducción de Ti^{4+} a Ti^{2+} , formando la fase sólida insoluble de TiO , por lo que no resulta conveniente utilizar un medio acuoso con potenciales bajos, puesto que se procura la no transformación y disolución del TiO_2 .

El medio de HCl propuesto para los experimentos de lixiviación provee iones cloruro (Cl^-), que pueden formar complejos (aniónicos, catiónicos o neutros) con el hierro solubilizado. En la Figura 4.36 se presenta un diagrama de distribución de especies para Fe(II) en medio cloruro. El diagrama se construyó con las constantes de equilibrio reportadas por Lee [86], para las reacciones de formación de FeCl^+ y FeCl_2 mostradas a continuación:



A una concentración 1×10^{-4} M de cloruros ($\text{Log}[\text{Cl}^-] = -4$), predomina la especie Fe^{2+} en la solución acuosa, mientras que la especie FeCl^+ está presente en muy bajas concentraciones molares. Conforme se incrementa la concentración de cloruros hasta llegar a 0.1 M ($\text{Log}[\text{Cl}^-] = -1$) la especie FeCl^+ ha alcanzado su punto máximo de composición, de aproximadamente 0.8 fracción mol, mientras que la especie Fe^{2+} ha decaído hasta alcanzar aproximadamente 0.1 fracción mol. Bajo esta condición de concentración de cloruros coexiste también la especie neutra

FeCl_2 , con aproximadamente 0.1 de fracción mol. Al incrementar la concentración de cloruros a 10 M ($\text{Log}[\text{Cl}^-]=1$), la especie FeCl_2 predomina en la solución y solo está presente una pequeña porción de la especie FeCl^+ .

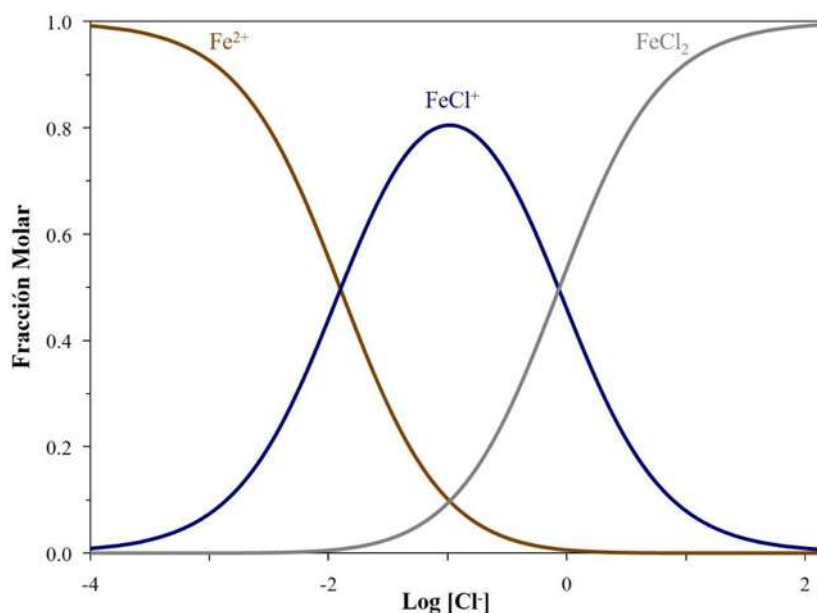
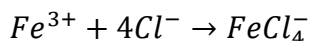


Figura 4.36. Diagrama de distribución de las especies de Fe^{2+} en función de la concentración de cloruros.

En la Figura 4.37 se puede apreciar un diagrama de distribución de especies con cuatro líneas de colores, cada una de ellas correspondiente a una especie de Fe(III) . Para la construcción del diagrama se consideró un $\text{pH}=0.3$. Las reacciones de complejación involucradas se enlistan a continuación junto con el logaritmo de su constante de equilibrio K .



$$\text{Log } K=1.13$$



$$\text{Log } K=-0.92$$

(56)

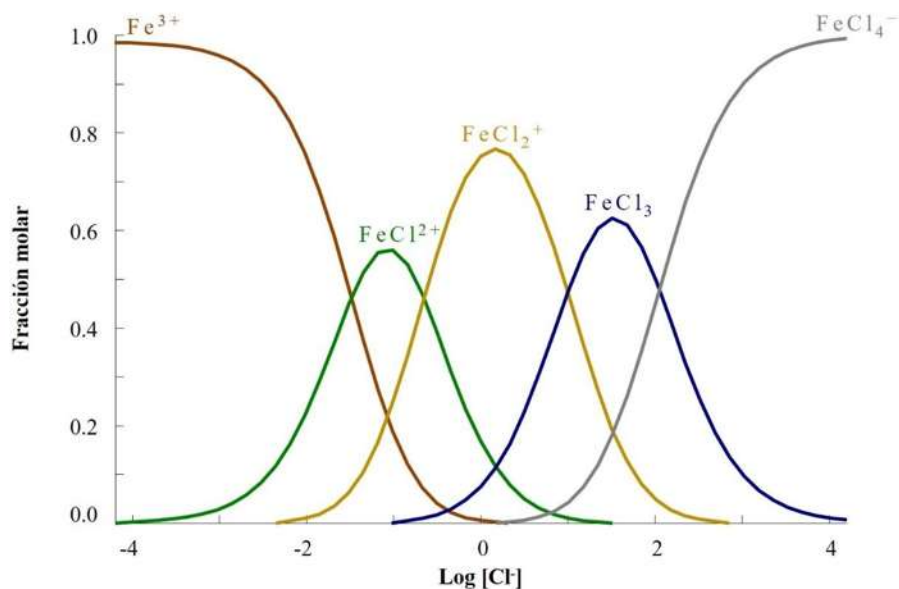


Figura 4.37. Diagrama de distribución de las especies de Fe^{3+} en función de la concentración de cloruros. $\text{pH}=0.3$.

A una concentración 1×10^{-4} M de cloruros ($\text{Log}[\text{Cl}^-]=-4$), la especie Fe^{3+} predomina en la solución acuosa, mientras que la especie FeCl^{2+} presenta una fracción molar muy baja. Conforme la concentración de cloruros aumenta hasta llegar a 0.01 M ($\text{Log}[\text{Cl}^-]=-2$) esta especie ha alcanzado su punto máximo de composición, de aproximadamente 0.55 fracción mol, mientras que la especie Fe^{3+} ha decaído hasta alcanzar aproximadamente 0.2 fracción mol. Bajo esta condición de concentración de cloruros, coexiste también la especie FeCl_2^+ con aproximadamente 0.2 de fracción mol. Al incrementar la concentración de cloruros a 1 M ($\text{Log}[\text{Cl}^-]=0$), la especie Fe^{3+} ya no existe y solo está presente una pequeña porción de la especie neutra FeCl_3 y la especie catiónica FeCl_2^+ . Con esta concentración de cloruros, la especie FeCl_2^+ alcanza su máxima composición molar de aproximadamente 0.8. A 10 M de cloruros ($\text{Log}[\text{Cl}^-]=1$) predomina la especie catiónica FeCl_2^+ y la especie neutra FeCl_3 , conteniendo una pequeña cantidad de la

especie aniónica FeCl_4^- . En este punto, las especies Fe^{3+} y FeCl^{2+} ya no están presentes en la solución acuosa. Si la concentración de cloruros se sigue aumentando, la composición de las especies variará, favoreciendo la formación de FeCl_3 y FeCl_4^- .

La concentración de cloruros en el medio puede ser modificada por la adición de sales, como en lo reportado por Zhao y col. [65] con NH_4Cl (discutido en la sección introductoria), con lo que es posible formar las especies mencionadas anteriormente sin la necesidad de un medio extremadamente ácido.

4.4.2 Lixiviación directa de ilmenita.

Se analizó el efecto del tiempo y la concentración de HCl en la lixiviación de Fe y Ti de polvo de ilmenita grado reactivo. Para este proceso se emplearon concentraciones de HCl de 0.1 M, 1.96 M y 5.94 M, mientras que el tiempo fue evaluado en un rango de 5 min a 120 min. Se estableció una relación Sólido/Líquido de 10 g/L y una velocidad de agitación de 360 rpm. Los experimentos se realizaron a temperatura ambiente (25 °C).

4.4.2.1 Efecto del tiempo y la concentración de HCl en la lixiviación de Fe

En la Figura 4.38 se muestra un gráfico que expresa el porcentaje de lixiviación de Fe como función del tiempo. En el gráfico se muestran tres series de datos correspondientes a las concentraciones de HCl probadas.

En cada una de las series puede observarse el mismo comportamiento, la disolución de Fe aumenta conforme se incrementa el tiempo de lixiviación. Parece claro que la lixiviación se beneficia de utilizar una concentración de HCl mayor, sin embargo, usando una solución de HCl 1.96 M durante 30 minutos de proceso, se lixivia una porción de Fe (0.88%) ligeramente mayor a la que se disuelve usando HCl 5.94 M por 5 minutos (0.70%). Para un mismo tiempo de lixiviación, el rendimiento mejora con el incremento de la concentración de HCl.

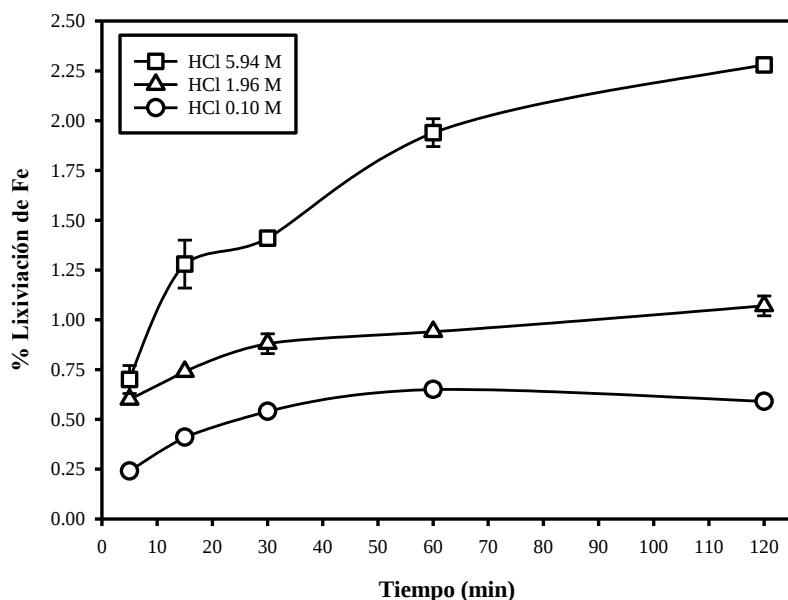


Figura 4.38. Porcentajes de lixiviación de Fe en reactivo de ilmenita como función del tiempo y la concentración de HCl. S/L=10 g/L, 360 rpm, temperatura ambiente.

El mayor porcentaje de lixiviación de Fe fue de 2.28% tras 120 minutos de contacto usando una solución de HCl 5.94 M, mientras que el porcentaje de lixiviación mínimo fue de 0.24% para el ensayo en HCl 0.10 M durante 5 minutos. El porcentaje de lixiviación de Fe en HCl 0.1 M y 1.96 M no supera en ningún caso el 1%, y puede verse que para estas dos concentraciones de HCl se alcanza el equilibrio de lixiviación a los 60 minutos. En el caso de la lixiviación con HCl 5.94 M, se requiere más tiempo para alcanzar el equilibrio, pues se observa incremento considerable de lixiviación de Fe entre 60 min y 120 min, es decir, no se forma la meseta característica que indica que se ha alcanzado el equilibrio.

4.4.2.2 Efecto del tiempo y la concentración de HCl en la lixiviación de Ti

En la Figura 4.39 se puede apreciar un gráfico similar al anterior, en el que se presenta el porcentaje de lixiviación de Ti en función del tiempo y la concentración de HCl. De la misma manera que para Fe, el porcentaje de lixiviación de Ti aumenta conforme se incrementa el tiempo de lixiviación y la concentración de HCl, sin embargo, puede notarse que la disolución de Ti fue menor que la de Fe, alcanzando un porcentaje máximo de lixiviación de Ti de 0.56% usando HCl

5.94 M por un tiempo de 120 minutos. El rendimiento más bajo se obtuvo al lixiviar la ilmenita con HCl 0.10 M durante un tiempo de 5 minutos, obteniendo un porcentaje de lixiviación de Ti de 0.005%.

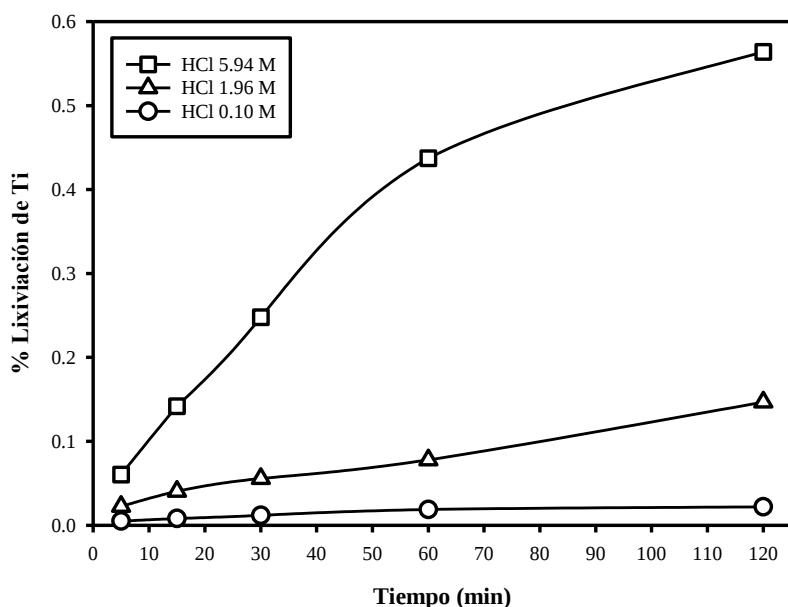


Figura 4.39. Porcentajes de lixiviación de Ti en reactivo de ilmenita como función del tiempo y la concentración de HCl. S/L=10 g/L, 360 rpm, temperatura ambiente.

Es notable que la serie de datos correspondientes a la lixiviación en HCl 1.96 M y 5.94 M, no muestran haber alcanzado el equilibrio, mientras que en la serie de datos para la lixiviación en HCl 0.10 M, el equilibrio se alcanza a los 60 minutos, puesto que el rendimiento en este tiempo es prácticamente el mismo que el obtenido a los 120 minutos, 0.02%.

La disolución de Fe y Ti en la ilmenita por acción de HCl no es factible, ya que los rendimientos de lixiviación son muy bajos y se requieren altas concentraciones de ácido. Es por esta razón que se hace necesario aplicar a la ilmenita un tratamiento previo al proceso de lixiviación.

4.4.2.3 Relación molar de disolución Fe/Ti

En la Figura 4.40 se muestra un gráfico bidimensional que relaciona los gráficos de la Figura 4.38 y la Figura 4.39. De la misma manera que en estas dos últimas figuras, el eje absciso muestra el tiempo de lixiviación. El eje ordenado representa una relación de mol de Fe disuelto/mol de Ti disuelto. En el gráfico se presentan tres series de datos correspondientes a las diferentes concentraciones de HCl probadas.

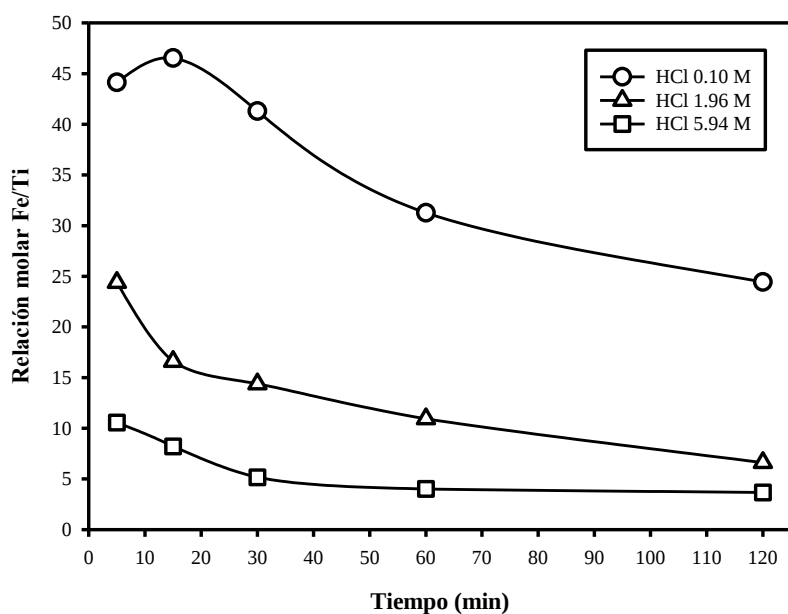


Figura 4.40. Relación de disolución molar Fe/Ti en reactivo de ilmenita como función del tiempo y la concentración de HCl. S/L=10 g/L, 360 rpm, temperatura ambiente.

En primera instancia, puede verse que la disolución de Fe y Ti es dispar, es decir, no se disuelven en las mismas cantidades molares. En cualquier condición de tiempo y concentración de HCl, la disolución molar de Fe es mayor que la de Ti.

En el gráfico también puede verse un descenso en la relación molar de disolución Fe/Ti con el aumento del tiempo para las tres concentraciones de HCl, hasta alcanzar un mínimo de 3.66 para la lixiviación de la ilmenita durante 120 minutos con HCl 5.94 M. Este número adimensional indica que por cada mol de Ti disuelto se disuelven 3.66 mol de Fe. Una relación molar de

disolución Fe/Ti de 46.54 se obtuvo al lixiviar la ilmenita con HCl 0.10 M durante 15 minutos. Bajo estas condiciones, la diferencia de moles de Fe y Ti disueltos es máxima.

Para la serie de datos de HCl 5.94 M, la relación molar de disolución Fe/Ti en 60 min y 120 min no es muy diferente, 4.01 y 3.66 respectivamente, lo que indica que al seguir aumentando el tiempo de lixiviación se conseguirá poca reducción en la diferencia de disolución de Fe y Ti.

La relación molar de disolución Fe/Ti disminuye cuando se aumenta la concentración de HCl, es decir, al usar una solución más ácida, la cantidad de Ti disuelto se aproxima más a la cantidad de Fe disuelto. De estos datos se deduce que Fe se disuelve más fácilmente que Ti en la lixiviación de ilmenita con HCl.

4.4.3 Lixiviación de ilmenita reducida

Se realizaron experimentos de lixiviación con un lote de ilmenita reducida en las condiciones óptimas seleccionadas, que corresponden a una temperatura de reducción de 1100 °C, velocidad de calentamiento de 5 °C/min, relación Ilmenita/Bagazo de Agave de 65/35 y flujo de gas inerte Ar de 480 mL/min. En estas condiciones se logró obtener un producto con 80% de Fe metalizado. Detalles de la estructura cristalina y morfología de la ilmenita reducida usada para estas pruebas puede verse en la Figura 4.13 y en la Figura 4.32 (e), respectivamente.

Se cuantificó Fe y Ti disueltos en los licores de lixiviación de la ilmenita reducida para posteriormente determinar rendimientos. Se evaluó el tiempo de lixiviación en un rango de 5 min a 120 min, utilizando soluciones de HCl con concentraciones de 0.10 M, 1.89 M y 5.75 M. Se estableció una relación Sólido/Líquido de 10 g/L y una velocidad de agitación de 360 rpm. Todos los ensayos fueron realizados a temperatura ambiente (25 °C).

4.4.3.1 Efecto del tiempo y la concentración de HCl en la lixiviación de Fe⁰

La Figura 4.41 es un gráfico que muestra el comportamiento de lixiviación de Fe metálico en la ilmenita reducida como función del tiempo y la concentración de HCl.

Se puede ver que el porcentaje de lixiviación de Fe aumenta con el incremento de la concentración de HCl y el tiempo de contacto entre el sólido y la solución ácida. También es notorio que de 5 min a 15 min hay un incremento sustancial del rendimiento para las tres soluciones de HCl probadas. En HCl 0.10 M, a los 5 minutos se obtiene un porcentaje de Fe lixiviado de 11.60%, mientras que a los 15 minutos se ha lixiviado 45.15% de Fe^0 . En HCl 1.89 M, con 5 minutos de contacto se lixivía 56.2%, mientras que a los 15 minutos se obtiene un rendimiento de 84.24%. Por último, en HCl 5.75 M se obtiene un rendimiento de 86.87% a los 5 minutos y 100% a los 15 minutos. En este último punto se alcanza el equilibrio para esta condición de HCl 5.75 M. El equilibrio de lixiviación se alcanza a los 60 minutos cuando se lixivía la ilmenita reducida con HCl 0.10 M o 1.89 M.

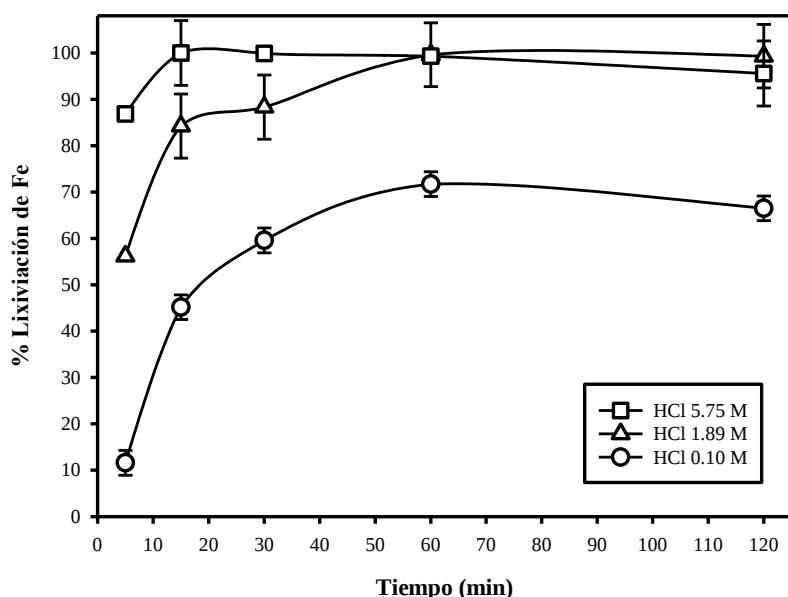


Figura 4.41. Porcentajes de lixiviación de Fe metálico en ilmenita reducida como función del tiempo y la concentración de HCl. S/L=10 g/L, 360 rpm, temperatura ambiente.

Se obtienen altos porcentajes de lixiviación de Fe^0 en la ilmenita reducida, particularmente con las soluciones de HCl 1.89 M y 5.75 M, y tiempos de contacto mayores a 15 min, donde se asegura un rendimiento no menor a 84%.

4.4.3.2 Efecto del tiempo y la concentración de HCl en la lixiviación de Ti

De manera similar a lo anterior, en la Figura 4.42 se muestra un gráfico que ilustra el comportamiento de disolución de Ti en muestras de ilmenita reducida. El gráfico describe como es la lixiviación de Ti en función del tiempo y la concentración de HCl. Al lixiviar la ilmenita reducida con HCl 1.89 M y 5.75 M se observó que el titanio en solución se incrementó conforme se incrementó también el tiempo de contacto entre las fases. La lixiviación en HCl 0.10 M muestra un incremento inicial de la cantidad de Ti disuelto, para luego decaer. En esta condición de concentración de HCl se alcanza el equilibrio a los 60 minutos. Para HCl 1.89 M y 5.75 M se requiere más tiempo para observar la meseta característica que indica poca variación en los porcentajes de lixiviación y por tanto la condición de equilibrio.

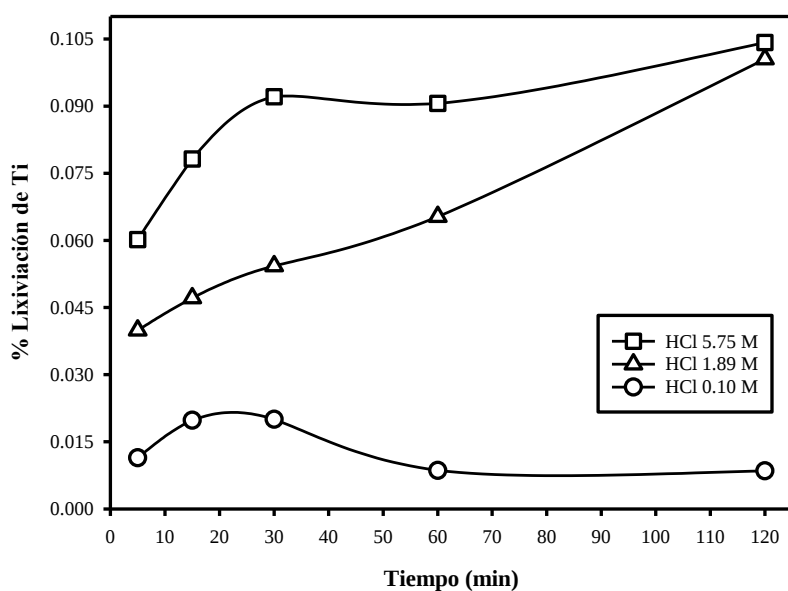


Figura 4.42. Porcentajes de lixiviación de Ti en ilmenita reducida como función del tiempo y la concentración de HCl. S/L=10 g/L, 360 rpm, temperatura ambiente.

En contraste con lo encontrado en los experimentos de lixiviación de ilmenita grado reactivo, los porcentajes de lixiviación de Ti en la ilmenita reducida son hasta 5 veces menores. Esto puede deberse al consumo de HCl para disolver Fe^0 en la ilmenita reducida, haciendo que la solución se debilite y no tenga la misma capacidad de disolución, por tanto, menor es la cantidad de Ti

disuelto. Otro factor que puede influir en el rendimiento de lixiviación de Ti es la presencia de iones de hierro en la solución. En estudios futuros puede valorarse el estudio de la lixiviación de Ti con HCl en presencia de otros iones metálicos, como Fe en este caso.

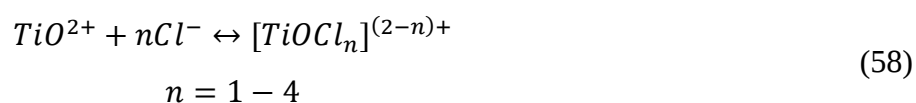
El comportamiento de incremento-decremento de Ti en HCl 0.10 M ya ha sido descrito anteriormente. Mahmoud y col. [7] presentaron este fenómeno como parte de su trabajo de investigación en la lixiviación reductora de mineral de ilmenita empleando temperatura. Los autores alcanzan un rendimiento máximo de lixiviación de Ti de poco menos de 30%, para luego disminuir considerablemente hasta rendimientos menores a 5%. Por otra parte, Zhang y col. [69] encontraron algo similar al investigar el comportamiento de lixiviación en HCl de ilmenita pretratada. Los autores explican que este comportamiento se debe a la hidrólisis del titanio disuelto, que imposibilita la permanencia del titanio en la solución, haciendo que se precipite [7]. La reacción (54) describe este proceso:



En medio acuoso, la especie soluble de titanio $TiOCl_2$ precipitará titanio en forma de óxido y producirá ácido clorhídrico en el proceso.

No solo la especie de $TiOCl_2$ está presente en soluciones ácidas cloruradas, de acuerdo con los estudios de Resonancia Magnética Nuclear, Comba y Merbach [89] indican la formación de especies oligoméricas a bajas concentraciones de protones y concentraciones de Ti(IV) mayores a 0.05 mol/kg.

Cservenyák y col. [90] señalan que los iones de TiO^{2+} predominan en las soluciones ácidas de Ti(IV) en ausencia de TiO_2 . Sin embargo, ocurren reacciones de complejación en soluciones con cloruros, de acuerdo con la reacción (55):



Los autores predicen la existencia de las especies $TiOCl^+$ y $TiOCl_2$ predominantes en pH inferior a 0 y concentración de cloruros entre 1 M y 5 M. En otras condiciones, puede darse la formación de monómeros protonados y especies oligoméricas, según las reacciones (56) (57) y (58):



En los ensayos de la presente investigación no se obtuvo en ningún caso un porcentaje de lixiviación de Ti mayor a 0.1%. Comparando estos rendimientos con aquellos obtenidos para Fe, se puede ver que existe una gran diferencia. Mientras que para Fe se obtienen rendimientos altos, la disolución de Ti es muy pobre. Esto indica una separación satisfactoria de dichos metales.

El sólido remanente de la lixiviación es rico en TiO_2 . Contiene también una pequeña porción de ilmenita que no se redujo en el proceso previo y carbón remanente que no reaccionó con la ilmenita.

4.4.3.3 Efecto de la relación Sólido/Líquido

Se establecieron los parámetros óptimos de operación para el proceso de lixiviación de ilmenita reducida. Estos corresponden a una concentración de HCl de 2 M y un tiempo de 60 minutos. Se utilizó la misma velocidad de agitación que en pruebas previas (360 rpm) y la temperatura también se mantuvo constante (25 °C). En la Figura 4.43 se presenta un gráfico que describe los diferentes porcentajes de lixiviación de Fe que se obtuvieron con diferentes relaciones S/L.

Al usar una relación S/L de 10 g/L se disuelve casi totalmente el hierro metálico contenido en la muestra de ilmenita reducida, obteniendo un porcentaje de lixiviación de Fe de 99.6%. Al utilizar una relación S/L de 100 g/L se obtuvo 100% de lixiviación. Teóricamente esta cifra debería ser menor que la primera, se esperaba que al aumentar la relación S/L, el rendimiento se viera

mermado. Sin embargo, estas dos cifras son muy similares, por lo que podría decirse que se obtiene el mismo rendimiento de lixiviación de Fe^0 para ambas relaciones S/L.

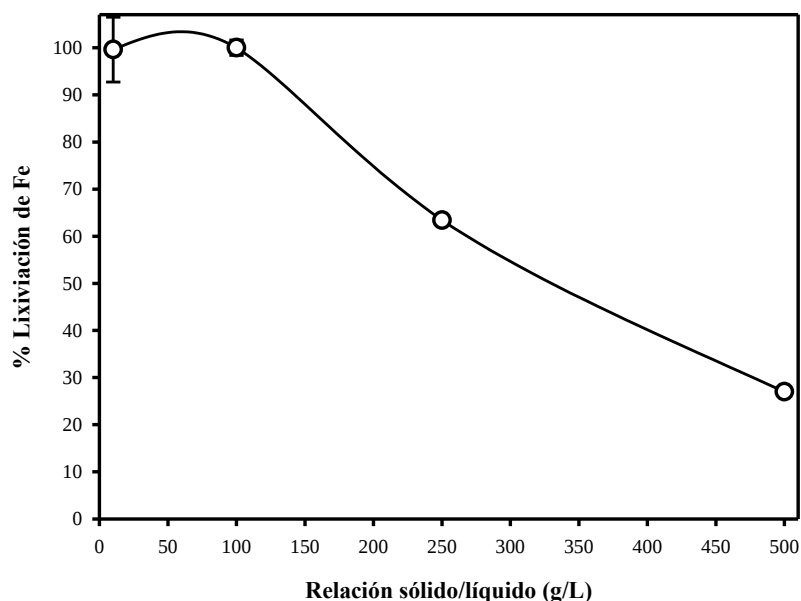


Figura 4.43. Porcentajes de lixiviación de Fe como función de la relación sólido/líquido.

[HCl]=2 M, 60 min, 360 rpm, temperatura ambiente.

La lixiviación de ilmenita reducida con una relación S/L de 250 g/L dio por resultado un rendimiento de 63.4% y 27% para la lixiviación con relación S/L de 500 g/L.

Del mismo modo, se obtuvo un gráfico para Ti (Figura 4.44) que relaciona el porcentaje de lixiviación con las diferentes relaciones sólido/líquido que se probaron. Se puede ver que el porcentaje de lixiviación de Ti disminuye conforme se aumenta la relación sólido/líquido, mostrando el mismo comportamiento que Fe. En ningún caso se supera el 0.1% de lixiviación de Ti. En relaciones sólido/líquido de 10 g/L y 100 g/L se obtiene una buena separación de los dos metales, puesto que se disuelve la mayor parte del hierro, dejando al titanio en la fase insoluble.

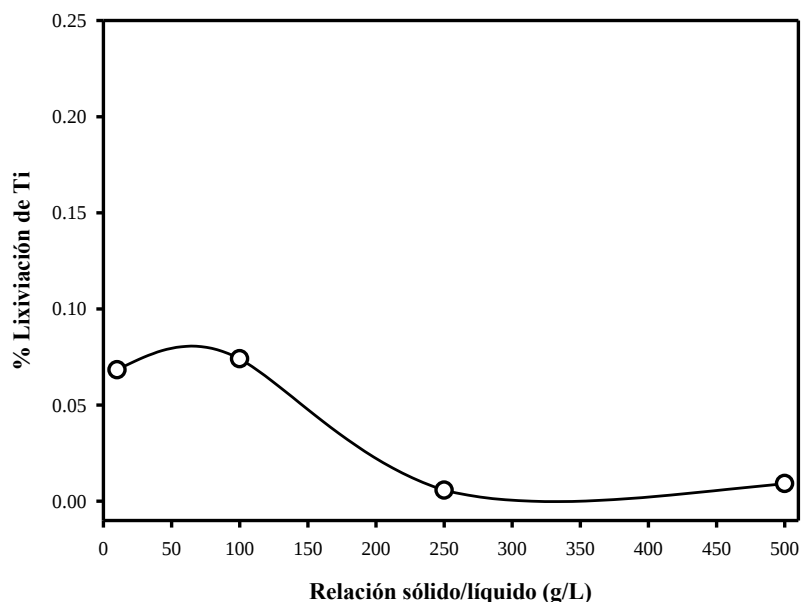


Figura 4.44. Porcentajes de lixiviación de Ti como función de la relación sólido/líquido. [HCl]=2 M, 60 min, 360 rpm, temperatura ambiente.

Se determinó que la relación S/L de 100 g/L es la óptima, pues se puede procesar la mayor cantidad de material sólido conservando un excelente rendimiento de lixiviación de Fe^0 cercano a 100% y poca pérdida de Ti en la solución.

4.4.3.4 Efecto de la temperatura

Se realizaron experimentos de lixiviación de ilmenita reducida utilizando diferentes temperaturas, para observar el efecto sobre los porcentajes de lixiviación de Fe y Ti. Los experimentos se realizaron empleando una concentración de HCl de 0.1 M, un tiempo de 30 minutos, una velocidad de agitación de 360 rpm y una relación sólido/líquido de 10 g/L. En la Figura 4.45 se muestra el gráfico correspondiente a la lixiviación de Fe. Se puede ver que la lixiviación mejora con el incremento de la temperatura. A temperatura ambiente (25 °C) se obtiene un porcentaje de lixiviación de 59.6%. A temperaturas de 35 °C y 50 °C se obtiene el máximo rendimiento de 100% para después decaer ligeramente, aunque la temperatura de 50 °C no es conveniente, pues se estaría desperdiciando energía en elevar la temperatura y obtener el mismo rendimiento que a 35 °C.

De igual manera, en la Figura 4.46 se presenta el gráfico correspondiente a la lixiviación de Ti.

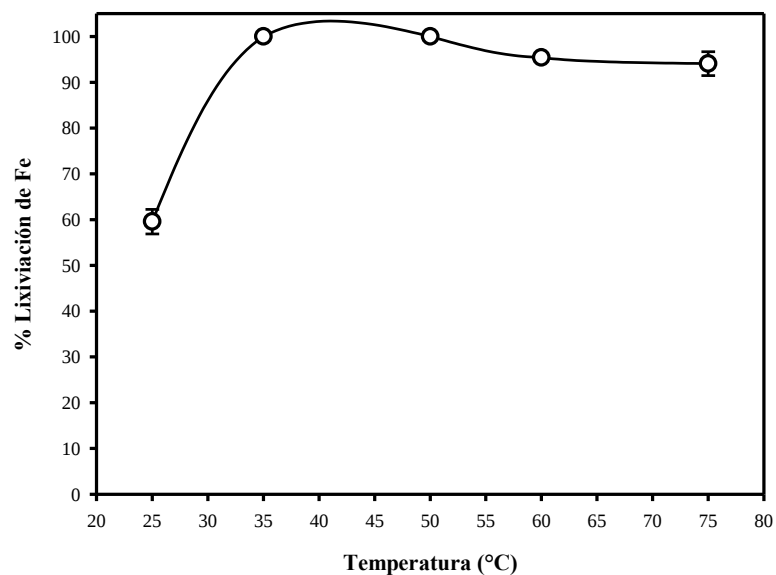


Figura 4.45. Porcentajes de lixiviación de Fe como función de la temperatura. [HCl]=0.1 M, 30 minutos, 360 rpm, S/L=10 g/L.

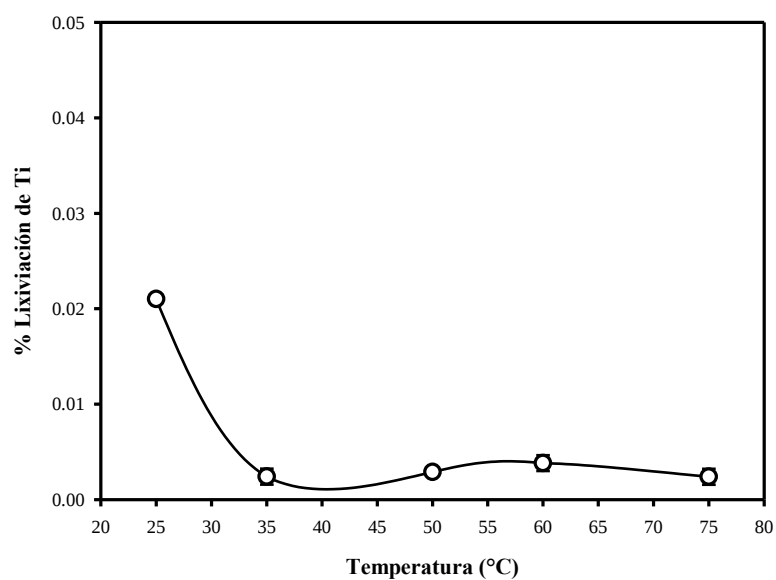


Figura 4.46. Porcentajes de lixiviación de Ti como función de la temperatura. [HCl]=0.1 M, 30 minutos, 360 rpm, S/L=10 g/L.

Al contrario que la lixiviación de Fe, la lixiviación de Ti exhibe un comportamiento de disminución si la temperatura se incrementa a 35 °C. Luego hay un ligero incremento en el rendimiento a 50 °C y 60 °C, para luego volver a caer ligeramente a 75 °C. Este comportamiento de incremento-decremento, al igual que en las pruebas de efecto del tiempo, es debido a la hidrólisis del titanio disuelto por la utilización de una baja concentración de HCl de 0.1 M.

De los dos gráficos anteriores se puede deducir que a 35 °C se obtiene una buena separación de los dos metales, puesto que se lixivia todo el hierro metálico y menos de 0.01% del titanio se transfiere a la solución ácida, haciendo que prácticamente todo el titanio quede en la fase sólida.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

Este proyecto de investigación aborda el estudio de la reducción carbotérmica de ilmenita usando bagazo de agave como agente reductor y la separación del hierro metálico por disolución en HCl. Se evaluaron diferentes parámetros que afectan el rendimiento de ambos procesos y se caracterizaron los materiales por diferentes técnicas espectrométricas, obteniéndose las siguientes conclusiones:

La partículas de ilmenita de 60 μm son las mas abundantes y se presentan con una frecuencia de 25%. El d_{80} del reactivo de ilmenita es de 102 μm . El 6% de las partículas tienen un tamaño mayor a 150 μm , que es el tamaño máximo indicado en el reactivo de ilmenita. El reactivo de ilmenita se puede digerir completamente con una mezcla de H_2SO_4 , HNO_3 , HCl y H_2O_2 concentrados, empleando una temperatura de 350 °C y agitación durante 4 horas. El reactivo de ilmenita contiene impurezas de TiO_2 en fase rutilo. La pureza del reactivo de ilmenita fue de 94.72%, contra 99.9% indicado por el fabricante.

La fibras de bagazo de agave sufren deformación durante el proceso de reducción de tamaño, esto les confiere mayor área superficial y con esto mayor reactividad. La pérdida de masa del bagazo de agave durante la pirólisis aumenta conforme se incrementa la temperatura de 300 a 500 °C para después volver a disminuir en 600 °C, a esta temperatura el porcentaje de residuo es muy cercano al contenido de 31% de carbón fijo en la biomasa. El reactivo de carbón vegetal es un material amorfo que exhibe picos cristalinos correspondientes a calcita (CaCO_3), como parte de los minerales absorbidos por la materia vegetal en su periodo de vida.

La reducción de ilmenita se puede llevar a cabo usando un residuo como el bagazo de agave como fuente de reductores para obtener Fe metálico y rutilo. La reducción se mejora al incrementar la temperatura y el contenido de BA, siendo una temperatura de 1100°C y una relación I/BA de 65/35 las condiciones adecuadas donde se obtiene un rendimiento de metalización de 74%. La reducción a 1200 °C promueve la formación de pseudobrookita y especies reducidas de rutilo. Los resultados obtenidos con los dos esquemas de calentamiento evaluados no mostraron diferencia significativa en la reducción. La reducción del rutilo se

promueve al integrar en la mezcla reactiva una cantidad considerable de bagazo de agave, como fue probado con las relaciones I/BA de 35/65 y 25/75. A 1100 °C con relación I/BA de 50/50, la reducción del rutilo es mayor conforme se incrementa el tiempo de residencia, de acuerdo con la siguiente secuencia: $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ti}_9\text{O}_{17} \rightarrow \text{Ti}_6\text{O}_{11} \rightarrow \text{Ti}_4\text{O}_7 \rightarrow \text{Ti}_3\text{O}_5$.

La atmósfera de gas Ar disminuye la concentración de aire oxidante para favorecer el progreso de la reducción de ilmenita. Se observa reducción deficiente al no utilizar atmósfera inerte. En términos de metalización y especies presentes en el producto reducido, no hay diferencia en la reducción al usar un flujo de Ar de 105 mL/min o 480 mL/min. Se obtiene un porcentaje de metalización máximo de 83% para la relación I/BA de 65/35, con un flujo de Ar de 85 mL/min.

Un tamaño de partícula de bagazo de agave inferior a 53 μm no provee beneficio en el porcentaje de metalización. Usar un tamaño de partícula entre 53 μm y 180 μm resulta adecuado para el proceso de reducción. Una comparación entre el bagazo de agave y el carbón activado como reductores de ilmenita mostró que el porcentaje de metalización es similar. La reducción de ilmenita con carbón activado produce la fase de Magneli indeseable Ti_8O_{15} a 1100 °C con relaciones I/CA de 85.05/14.95 y 75.4/24.6.

Por FTIR se evidenció que la pirólisis del bagazo de agave produce una especie de carbón similar a la de carbón activado, principal responsable de la reducción de ilmenita. Las micrografías muestran que las partículas de ilmenita se vuelven esféricas y porosas por efecto del proceso reductor. Con base en el análisis termodinámico, se determinó que la reducción carbotérmica de ilmenita con bagazo de agave depende del C generado por la biomasa, llevando a la formación de Fe y TiO_2 en una sola etapa, sin pretratamiento del bagazo de agave. Los resultados demuestran que el bagazo de agave puede sustituir a las fuentes convencionales de carbono y contribuir a la utilización de residuos para un proceso más sostenible.

Se debe procurar la lixiviación del mineral reducido en una solución acuosa de $\text{pH} < 4$, condición que permite solubilizar el hierro metálico y mantener al rutilo en estado sólido, es decir, una condición que permite la separación de Fe y Ti. El diagrama de Pourbaix y los diagramas de equilibrio químico ofrecen una aproximación de las condiciones adecuadas para llevar a cabo el

proceso de lixiviación. La adición de cloruros al medio lixivante generará una serie de especies aniónicas, catiónicas y neutras que se consideran para las pruebas de lixiviación. La disolución de Fe y Ti en el reactivo de ilmenita y en la ilmenita reducida aumenta con el incremento del tiempo y la [HCl]. Fe y Ti en el reactivo de ilmenita resulta difícil de lixiviar en condiciones de temperatura ambiente y presión atmosférica, aún con alta [HCl]. Lixiviación máxima de Fe y Ti de 2.28% y 0.56% respectivamente. En el reactivo de ilmenita Fe se disuelve en mayor cantidad molar que Ti para todas las condiciones de tiempo y [HCl] probadas. La lixiviación de ilmenita reducida con HCl 1.89 M por 60 minutos permite separar el hierro metálico producido por acción del BA. En la lixiviación con HCl 5.8 M de ilmenita reducida se obtiene un producto rico en TiO_2 , con bajo contenido de Fe^0 . El titanio se disuelve e hidroliza cuando se usa una [HCl] de 0.10 M en la lixiviación de ilmenita reducida. El porcentaje de lixiviación de Fe metálico en la ilmenita reducida disminuye conforme se aumenta la relación S/L. En la ilmenita reducida, la lixiviación de Fe aumenta conforme se incrementa la temperatura, no es así con Ti, que experimenta una disminución en la disolución con el aumento de la temperatura, debido a la hidrólisis del metal consecuencia de la baja concentración de HCl usada (0.1 M). Se determinó que las condiciones óptimas de lixiviación corresponden al uso de una solución de HCl 2 M durante 60 minutos a temperatura ambiente, con una relación sólido/líquido de 100 g/L.

5.1 Recomendaciones

- Evaluación del proceso de reducción y lixiviación con un mineral natural de ilmenita, implementando las condiciones óptimas de operación establecidas para el sistema actual de reducción de ilmenita grado reactivo.
- Uso de presiones diferentes a la atmosférica para observar el comportamiento de reducción y lixiviación.
- Evaluación del efecto de la velocidad de calentamiento en el rendimiento de metalización para el proceso de reducción.
- Uso de otros gases para generar la atmósfera inerte en el proceso de reducción.
- Estudio del efecto que tiene la presencia de otros iones en la lixiviación de ilmenita reducida.
- Evaluación del efecto de la velocidad de agitación en el proceso de lixiviación.

- Evaluación del proceso de lixiviación en un aparato con calentamiento asistido por microondas.

5.2 Trabajo futuro

Debido al gran interés de reducir el impacto ambiental en los procesos metalúrgicos, se propone como trabajo futuro, continuar con la evaluación del proceso de reducción con bagazo de agave para diferentes minerales ferrosos. A su vez, se sugiere que se evalúe el poder reductor de otras materias vegetales de desecho, como las fibras de coco o caña.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Nguyen T H, Lee M S. *A review on the recovery of titanium dioxide from Ilmenite ores by direct leaching technologies*. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**. 1-17, 2018.
- [2] Zhang W, Zhu Z, Cheng C Y. *A literature review of titanium metallurgical processes*. **Hydrometallurgy**. 108(3), 177-188, 2011.
- [3] Hiraki T, Maruyama Y, Suzuki Y, Itoh S, Nagasaka T. *Up-grading of natural ilmenite ore by combining oxidation and acid leaching*. **International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials**. 25(7), 729-736, 2018.
- [4] Han K. *New Trends and Challenges in Leaching Process*. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**. 8, 57-72, 1992.
- [5] Jia L, Liang B, Lü L, Yuan S, Zheng L, Wang X, Li C. *Beneficiation of titania by sulfuric acid pressure leaching of Panzhihua ilmenite*. **Hydrometallurgy**. 150, 92-98, 2014.
- [6] El-Hazek N, Lasheen T A, El-Sheikh R, Zaki S A. *Hydrometallurgical criteria for TiO_2 leaching from Rosetta ilmenite by hydrochloric acid*. **Hydrometallurgy**. 87(1), 45-50, 2007.
- [7] Mahmoud M H H, Afifi A A I, Ibrahim I A. *Reductive leaching of ilmenite ore in hydrochloric acid for preparation of synthetic rutile*. **Hydrometallurgy**. 73(1), 99-109, 2004.
- [8] Lasheen T A I. *Chemical beneficiation of Rosetta ilmenite by direct reduction leaching*. **Hydrometallurgy**. 76(1), 123-129, 2005.
- [9] Sarker M K, Rashid A K M B, Kurny A S W. *Kinetics of leaching of oxidized and reduced ilmenite in dilute hydrochloric acid solutions*. **International Journal of Mineral Processing**. 80(2), 223-228, 2006.
- [10] Dewan M A R, Zhang G, Ostrovski O. *Carbothermal Reduction of a Primary Ilmenite Concentrate in Different Gas Atmospheres*. **Metallurgical and Materials Transactions B**. 41(1), 182-192, 2009.
- [11] Kucukkaragoz C S, Eric R H. *Solid state reduction of a natural ilmenite*. **Minerals Engineering**. 19(3), 334-337, 2006.
- [12] Tshilombo K. *Reduction of Ilmenite with Coal in the Presence of Nitrogen*. **Materials and Manufacturing Processes**. 27(11), 1251-1256, 2012.

- [13] Wang Y, Yuan Z. *Reductive kinetics of the reaction between a natural ilmenite and carbon*. **International Journal of Mineral Processing**. 81(3), 133-140, 2006.
- [14] Gou H-P, Zhang G-H, Chou K-C. *Phase Evolution During the Carbothermic Reduction Process of Ilmenite Concentrate*. **Metallurgical and Materials Transactions B**. 46(1), 48-56, 2015.
- [15] Huang R, Liu P, Qian X, Zhang J. *Comprehensive utilization of Panzhihua ilmenite concentrate by vacuum carbothermic reduction*. **Vacuum**. 134, 20-24, 2016.
- [16] Poggi D, Charette G G, Rigaud M. *Reduction of Ilmenite and Ilmenite Ores*. En; **Titanium Science and Technology**. Jaffee R I and Burte H M. ed. Boston, MA. Springer US. 247-259. 1973.
- [17] Hu T, Sun T, Kou J, Geng C, Wang X, Chen C. *Recovering titanium and iron by co-reduction roasting of seaside titanomagnetite and blast furnace dust*. **International Journal of Mineral Processing**. 165, 28-33, 2017.
- [18] Strezov V. *Iron ore reduction using sawdust: Experimental analysis and kinetic modelling*. **Renewable Energy**. 31(12), 1892-1905, 2006.
- [19] Liu X, Zhang H, Li S, Li D, Huang D. *Research on reduction of Fe_2O_3 by biomass sawdust*. **Journal of Shanghai Jiaotong University (Science)**. 22(3), 280-285, 2017.
- [20] Kan T, Strezov V, Evans T J. *Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters*. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. 57, 1126-1140, 2016.
- [21] Ortiz L N, Cholico-González D, Sánchez M M A, Morales E R, Rao W F, Escudero G R, León P C A. *Efficient Metallization of Magnetite Concentrate by Reduction with Agave Bagasse as Source of Reducing Agents*. 15, 2019. Manuscrito sometido.
- [22] El-Guindy M I, Davenport W G. *Kinetics and mechanism of Ilmenite reduction with graphite*. **Metallurgical Transactions**. 1(6), 1729-1734, 1970.
- [23] Mousa E, Wang C, Riesbeck J, Larsson M. *Biomass applications in iron and steel industry: An overview of challenges and opportunities*. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. 65, 1247-1266, 2016.
- [24] Cholico-González D, Lara N O, Miranda M A S, Estrella R M, García R E, Patiño C A L. *Efficient metallization of magnetite concentrate by reduction with agave bagasse as a source of*

reducing agents. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials. 28(4), 603-611, 2021.

[25] Kestur G S, Flores-Sahagun T H S, Dos Santos L P, Dos Santos J, Mazzaro I, Mikowski A. *Characterization of blue agave bagasse fibers of Mexico. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing.* 45, 153-161, 2013.

[26] Cedeño M C. *Tequila Production. Critical Reviews in Biotechnology.* 15(1), 1-11, 1995.

[27] Montoya-Rosales J d J, Olmos-Hernández D K, Palomo-Briones R, Montiel-Corona V, Mari A G, Razo-Flores E. *Improvement of continuous hydrogen production using individual and binary enzymatic hydrolysates of agave bagasse in suspended-culture and biofilm reactors. Bioresource Technology.* 283, 251-260, 2019.

[28] Bessadok A, Marais S, Roudesli S, Lixon C, Métayer M. *Influence of chemical modifications on water-sorption and mechanical properties of Agave fibres. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing.* 39(1), 29-45, 2008.

[29] Iñiguez-Covarrubias G, Lange S E, Rowell R M. *Utilization of byproducts from the tequila industry: part 1: agave bagasse as a raw material for animal feeding and fiberboard production. Bioresource Technology.* 77(1), 25-32, 2001.

[30] Parascanu M M, Sandoval-Salas F, Soreanu G, Valverde J L, Sanchez-Silva L. *Valorization of Mexican biomasses through pyrolysis, combustion and gasification processes. Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 71, 509-522, 2017.

[31] Liu Y-r, Zhang J-l, Liu Z-j, Xing X-d. *Phase transformation behavior of titanium during carbothermic reduction of titanomagnetite ironsand. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials.* 23(7), 760-768, 2016.

[32] Gambogi J. *Titanium, 2007 minerals yearbook. US Geological Survey, US Government Printing Office, Washington DC.* 195, 2009.

[33] Gázquez M J, Bolívar J P, Garcia-Tenorio R, Vaca F. *A review of the production cycle of titanium dioxide pigment. Materials Sciences and Applications.* 5(07), 441, 2014.

[34] Awwad N S, Ibrahim H A. *Kinetic extraction of titanium (IV) from chloride solution containing Fe(III), Cr(III) and V(V) using the single drop technique. Journal of Environmental Chemical Engineering.* 1(1), 65-72, 2013.

- [35] Razavi R, Hosseini S M A, Ranjbar M. *Production of Nanosized Synthetic Rutile from Ilmenite Concentrate by Sonochemical HCl and H₂SO₄ Leaching*. **Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering**. 33(2), 29-36, 2014.
- [36] Haverkamp R G, Kruger D, Rajashekar R. *The digestion of New Zealand ilmenite by hydrochloric acid*. **Hydrometallurgy**. 163, 198-203, 2016.
- [37] Adipuri A, Li Y, Zhang G, Ostrovski O. *Chlorination of reduced ilmenite concentrates and synthetic rutile*. **International Journal of Mineral Processing**. 100(3), 166-171, 2011.
- [38] Kothari N C. *Recent developments in processing ilmenite for titanium*. **International Journal of Mineral Processing**. 1(4), 287-305, 1974.
- [39] Kalinnikov V T, Nikolaev A. *Titanium-rare Metal Minerals of the Kola Peninsula - A Source of Both Conventional and New Materials*. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review: An International Journal**. 22, 453-462, 2010.
- [40] Ward J H W, Kirkland L E, Keller D, April R A. *Terrestrial Rock Varnish: A Key to Understanding the Surface Composition of Mars*. 2001.
- [41] Baba A, Adekola F, Arodola O, Ibrahim L, Bale R, Ghosh M, Sheik A. *Simultaneous recovery of total iron and titanium from ilmenite ore by hydrometallurgical processing*. **Metall. Mater. Eng.** 18, 2012.
- [42] Lee K J, Maqbool M S, Kumar P A, Song K H, Ha H P. *Production from ilmenite of TiO₂-supported catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH₃*. **Research on Chemical Intermediates**. 39(7), 3265-3277, 2013.
- [43] Filippou D, Hudon G. *Iron removal and recovery in the titanium dioxide feedstock and pigment industries*. **JOM**. 61(10), 36-42, 2009.
- [44] Dang J, Zhang G-h, Chou K-c. *Kinetics and mechanism of hydrogen reduction of ilmenite powders*. **Journal of Alloys and Compounds**. 619, 443-451, 2015.
- [45] Zhang L, Li G-q, Zhang W. *Synthesis of rutile from high titania slag by pyrometallurgical route*. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**. 21(10), 2317-2322, 2011.
- [46] Zhang W, Zhu Z, Cheng C Y. *A literature review of titanium solvent extraction in chloride media*. **Hydrometallurgy**. 105, 304-313, 2011.
- [47] Guo Y, Liu S, Jiang T, Qiu G, Chen F. *A process for producing synthetic rutile from Panzhihua titanium slag*. **Hydrometallurgy**. 147-148, 134-141, 2014.

- [48] Pourabdoli M, Raygan S, Abdizadeh H, Hanaei K. *Production of high titania slag by Electro-Slag Crucible Melting (ESCM) process*. **International Journal of Mineral Processing**. 78(3), 175-181, 2006.
- [49] Gupta A K, Aula M, Pihlasalo J, Mäkelä P, Huttula M, Fabritius T. *Preparation of Synthetic Titania Slag Relevant to the Industrial Smelting Process Using an Induction Furnace*. **Applied Sciences**. 11(3), 2021.
- [50] Verhulst D, Sabacky B, Spitler T, Prochazka J. *New developments in the Altair TiO₂ hydrochloride pigment process*. 2003.
- [51] Trujillo D, Managon L. *Titanium dioxide recovery from ilmenite contained in ferrotitaniferous sands from Mompiche Ecuador*. **Journal of Geological Resource and Engineering**. 4, 175-183, 2016.
- [52] Chen Y, Hwang T, Marsh M, Williams J S. *Mechanically activated carbothermic reduction of ilmenite*. **Metallurgical and Materials Transactions A**. 28(5), 1115-1121, 1997.
- [53] Blyth K M, Ogden M I, Phillips D N, Pritchard D, van Bronswijk W. *Reduction of Ilmenite with Charcoal*. **Journal of Chemical Education**. 82(3), 456, 2005.
- [54] Wang Y-m, Yuan Z-f, Guo Z-c, Tan Q-q, Li Z-y, Jiang W-z. *Reduction mechanism of natural ilmenite with graphite*. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**. 18(4), 962-968, 2008.
- [55] Walsh F C, Wills R G A. *The continuing development of Magnéli phase titanium sub-oxides and Ebonex® electrodes*. **Electrochimica Acta**. 55(22), 6342-6351, 2010.
- [56] White G V, Mackenzie K J D, Brown I W M, Bowden M E, Johnston J H. *Carbothermal synthesis of titanium nitride*. **Journal of Materials Science**. 27(16), 4294-4299, 1992.
- [57] Lv X, Huang R, Wu Q, Xu B, Zhang J. *Non-isothermal reduction kinetics during vacuum carbothermal reduction of ilmenite concentrate*. **Vacuum**. 160, 139-145, 2019.
- [58] Huang R, Liu P, Zhang J, Yue Y. *Effects of Temperature on Vacuum Carbothermic Reduction of Panzhihua Ilmenite Concentrate*. **Metallurgist**. 61(5), 511-516, 2017.
- [59] Lv W, Bai C, Lv X, Hu K, Lv X, Xiang J, Song B. *Carbothermic reduction of ilmenite concentrate in semi-molten state by adding sodium sulfate*. **Powder Technology**. 340, 354-361, 2018.
- [60] van Dyk J P, Vegter N M, Pistorius P C. *Kinetics of ilmenite dissolution in hydrochloric acid*. **Hydrometallurgy**. 65(1), 31-36, 2002.

- [61] Ogasawara T, Veloso de Araújo R V. *Hydrochloric acid leaching of a pre-reduced Brazilian ilmenite concentrate in an autoclave*. **Hydrometallurgy**. 56(2), 203-216, 2000.
- [62] Welham N J, Williams J S. *Carbothermic reduction of Ilmenite (FeTiO₃) and rutile (TiO₂)*. **Metallurgical and Materials Transactions B**. 30(6), 1075-1081, 1999.
- [63] Kelly R M, Rowson N A. *Microwave reduction of oxidised ilmenite concentrates*. **Minerals Engineering**. 8(11), 1427-1438, 1995.
- [64] Sekimoto H, Yahaba S, Chiba S, Yamaguchi K. *New Separation Technique of Titanium and Iron for Titanium Ore Upgrading*. En; **Proceedings of the 13th World Conference on Titanium**. ed. 159-163. 2016.
- [65] Zhao Q, Li M, Zhou L, Zheng M, Zhang T a. *Removal of Metallic Iron from Reduced Ilmenite by Aeration Leaching*. **Metals**. 10(8), 1020, 2020.
- [66] Truong N, Nguyen T, Duong B. *Acetic acid and sodium acetate mixture as an aeration catalyst in the removal of metallic iron in reduced ilmenite*. **Acta Metallurgica Slovaca**. 23, 371, 2017.
- [67] Nguyen T T, Truong T N, Quoc Dang K, Duong B N. *Effect of Processing Parameters on Aeration of Reduced Hatinh Ilmenite*. **Key Engineering Materials**. 682, 314-320, 2016.
- [68] Ibrahim S A, Yunus F, Ariffin K S, Sheikh Abdul Hamid S A R, Ismail S, Jabit N A. *The removal of Fe from the reduced ilmenite via aeration leaching assessing the effect of operating parameters*. **Physicochemical Problems of Mineral Processing**. 57, 2021.
- [69] Zhang L, Hu H, Liao Z, Chen Q, Tan J. *Hydrochloric acid leaching behavior of different treated Panxi ilmenite concentrations*. **Hydrometallurgy**. 107(1), 40-47, 2011.
- [70] Peng Z, Gregurek D, Wenzl C. *Sustainability in Metallurgy*. **JOM**. 67(9), 1931-1932, 2015.
- [71] Luo J, Li G, Rao M, Zhang Y, Peng Z, Zhi Q, Jiang T. *Evaluation of Sintering Behaviors of Saprolitic Nickeliferous Laterite Based on Quaternary Basicity*. **JOM**. 67(9), 1966-1974, 2015.
- [72] Ordiales Fernández M, Fernández González D, Verdeja L, Sancho J. *Potassium Permanganate as an Alternative for Gold Mining Wastewater Treatment*. **JOM: the journal of the Minerals, Metals & Materials Society**. 67, 1975, 2015.
- [73] Tang H, Qi T, Qin Y. *Production of Low-Phosphorus Molten Iron from High-Phosphorus Oolitic Hematite Using Biomass Char*. **JOM**. 67(9), 1956-1965, 2015.

- [74] Munir S, Daood S S, Nimmo W, Cunliffe A M, Gibbs B M. *Thermal analysis and devolatilization kinetics of cotton stalk, sugar cane bagasse and shea meal under nitrogen and air atmospheres*. **Bioresource Technology**. 100(3), 1413-1418, 2009.
- [75] Wei R, Zhang L, Cang D, Li J, Li X, Xu C C. *Current status and potential of biomass utilization in ferrous metallurgical industry*. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. 68, 511-524, 2017.
- [76] Alakangas E. *Properties of wood fuels used in Finland–BIOSOUTH-project*. **Technical Research Centre of Finland Research Report, VTT Processes, Jyväskylä, Finland**. 100, 2005.
- [77] Oliveira T, Assis P, Leal E, Ilídio J. *Study of biomass applied to a cogeneration system: A steelmaking industry case*. **Applied Thermal Engineering**. 80, 2015.
- [78] Vassilev S V, Baxter D, Andersen L K, Vassileva C G, Morgan T J. *An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass*. **Fuel**. 94, 1-33, 2012.
- [79] Setiawan A, Shaw M, Torpy A, Pownceby M I, Harjanto S, Rhamdhani M A. *Solar Carbothermic Reduction of Ilmenite Using Palm Kernel Shell Biomass*. **JOM**. 72(10), 3410-3421, 2020.
- [80] Perez-Pimienta J A, Lopez-Ortega M G, Chavez-Carvayar J A, Varanasi P, Stavila V, Cheng G, Singh S, Simmons B A. *Characterization of agave bagasse as a function of ionic liquid pretreatment*. **Biomass and Bioenergy**. 75, 180-188, 2015.
- [81] Kawaguchi T, Hara M. *Utilization of Biomass for Iron Ore Sintering*. **ISIJ International**. 53(9), 1599-1606, 2013.
- [82] Konishi H, Ichikawa K, Usui T. *Effect of Residual Volatile Matter on Reduction of Iron Oxide in Semi-charcoal Composite Pellets*. **ISIJ International**. 50(3), 386-389, 2010.
- [83] Yunus N A, Ani M H, Salleh H, Abd Rashid R, Akiyama T, Purwanto H. *Reduction of Iron Ore/Empty Fruit Bunch Char Briquette Composite*. **ISIJ International**. 53, 1749-1755, 2013.
- [84] Lu L, Adam M, Kilburn M, Sarath H, Somerville M, Jahanshahi S, Mathieson J. *Substitution of Charcoal for Coke Breeze in Iron Ore Sintering*. **ISIJ International**. 53, 1607-1616, 2013.
- [85] Puigdomenech I. *MEDUSA: Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms*. 2010.
- [86] Lee M-S. *Chemical equilibria in ferrous chloride acid solution*. **Metals and Materials International**. 10(4), 387-392, 2004.

- [87] Zhang L, Tu L-y, Liang Y, Chen Q, Li Z-s, Li C-h, Wang Z-h, Li W. *Coconut-based activated carbon fibers for efficient adsorption of various organic dyes*. **RSC advances**. 8(74), 42280-42291, 2018.
- [88] Rizal U, Das S, Kumar D, Swain B, Swain B. *Synthesis and characterization of TiO₂ nanostructure thin films grown by thermal CVD*. **AIP Conference Proceedings**. 1724, 2016.
- [89] Comba P, Merbach A. *The titanyl question revisited*. **Inorganic Chemistry**. 26(8), 1315-1323, 1987.
- [90] Cservednyák I, Kelsall G H, Wang W. *Reduction of Ti(IV) species in aqueous sulfuric and hydrochloric acids i. Titanium speciation*. **Electrochimica Acta**. 41(4), 563-572, 1996.

Miguel Ángel Martínez Ponce

PROCESO SUSTENTABLE DE REDUCCIÓN CARBOTÉRMICA DE ILMENITA CON BAGAZO DE AGAVE Y SEPARACIÓN POR LIXIV

 Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo

Detalles del documento

Identificador de la entrega

trn:oid::3117:431737485

Fecha de entrega

19 feb 2025, 9:32 a.m. GMT-6

Fecha de descarga

19 feb 2025, 10:02 a.m. GMT-6

Nombre de archivo

PROCESO SUSTENTABLE DE REDUCCIÓN CARBOTÉRMICA DE ILMENITA CON BAGAZO DE AGAVE Ypdf

Tamaño de archivo

8.4 MB

150 Páginas

37,423 Palabras

195,280 Caracteres

Formato de Declaración de Originalidad y Uso de Inteligencia Artificial

Coordinación General de Estudios de Posgrado
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo



A quien corresponda,

Por este medio, quien abajo firma, bajo protesta de decir verdad, declara lo siguiente:

- Que presenta para revisión de originalidad el manuscrito cuyos detalles se especifican abajo.
- Que todas las fuentes consultadas para la elaboración del manuscrito están debidamente identificadas dentro del cuerpo del texto, e incluidas en la lista de referencias.
- Que, en caso de haber usado un sistema de inteligencia artificial, en cualquier etapa del desarrollo de su trabajo, lo ha especificado en la tabla que se encuentra en este documento.
- Que conoce la normativa de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, en particular los Incisos IX y XII del artículo 85, y los artículos 88 y 101 del Estatuto Universitario de la UMSNH, además del transitorio tercero del Reglamento General para los Estudios de Posgrado de la UMSNH.

Datos del manuscrito que se presenta a revisión		
Programa educativo	Doctorado en Ciencias en Metalurgia y Ciencias de los Materiales	
Título del trabajo	PROCESO SOSTENTABLE DE REDUCCIÓN CARBOTÉRMICA DE ILMENTITA CON BAGAZO DE AGAVE Y SEPARACIÓN POR LIXIVIACIÓN ÁCIDA PARA LA OBTENCIÓN DE TiO_2	
	Nombre	Correo electrónico
Autor/es	Miguel Ángel Martínez Ponce	16510948@umich.mx
Director	Roemi Ortiz Lara	roemi.ortiz@umich.mx
Codirector	Diana Fabiola Cholico González	dfcholico27@gmail.com
Coordinador del programa	Alberto Ruiz Marín	alberto.ruiz@umich.mx

Uso de Inteligencia Artificial		
Rubro	Uso (sí/no)	Descripción
Asistencia en la redacción	no	

Formato de Declaración de Originalidad y Uso de Inteligencia Artificial

Coordinación General de Estudios de Posgrado
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo



Uso de Inteligencia Artificial		
Rubro	Uso (sí/no)	Descripción
Traducción al español	no	
Traducción a otra lengua	no	
Revisión y corrección de estilo	no	
Análisis de datos	no	
Búsqueda y organización de información	no	
Formateo de las referencias bibliográficas	no	
Generación de contenido multimedia	no	
Otro	no	

Datos del solicitante	
Nombre y firma	Miguel Ángel Martínez Ponce
Lugar y fecha	Mérida, Michoacán a 19 de febrero de 2025