

## Tesis de Posgrado

# Fijación de un método de laboratorio para determinar el valor industrial de la bauxita

Braga, Héctor José

1946

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

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

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

**Cita tipo APA:**

Braga, Héctor José. (1946). Fijación de un método de laboratorio para determinar el valor industrial de la bauxita. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0426\\_Braga.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0426_Braga.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Braga, Héctor José. "Fijación de un método de laboratorio para determinar el valor industrial de la bauxita". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1946. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0426\\_Braga.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0426_Braga.pdf)

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS y NATURALES

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

ESCUELA DE QUIMICA

FIJACION DE UN METODO DE LABORATORIO PARA DETERMINAR  
EL VALOR INDUSTRIAL DE LA BAUXITA

*Tesis* 426

Tesis presentada para optar al título de  
DOCTOR EN QUIMICA

por

HECTOR JOSE BRAGA

-----

1946

FOOTAGE

A FOR NIOS

**A MI PADRINO DE TESIS DOCTOR EDUARDO D. GARCIA,**

**RECONOCIDO POR SU ASESORAMIENTO**

**Señor Decano:**

**Señores Consejeros:**

**Señores Profesores:**

Pongo a vuestra consideración el modesto trabajo intitulado "Fijación de un método de laboratorio para determinar el valor industrial de la bauxita", para optar al título de Doctor en Química.

En la presente Tesis se ha estudiado experimentalmente la acción del ácido sulfúrico a distintas concentraciones sobre muestras de bauxita natural y calcinada, fijando un método que permita determinar con suficiente aproximación la alúmina aprovechable, conforme a la composición de la bauxita, en el proceso de elaboración industrial que se utiliza de ordinario tratando la bauxita con ácido sulfúrico, sin ayuda de calor auxiliar..

Ello se ha hecho en base a la acción que ejerce el ácido diluido a concentración conveniente, para llegar así a obtener un método de laboratorio que permita, en un tiempo fijo de ataque, determinar el aprovechamiento de óxidos que proporcionará una bauxita dada.

Con los resultados obtenidos en el método analítico común no es posible llegar a fijar dichas cifras, ya que las condiciones que se aconsejan exceden en temperatura y concentración a las que son aconsejables en el proceso industrial.

**ROCKS**  
**MINERALES DE ALUMINIO**

Antes de entrar a considerar el estudio de la bauxita como materia prima para la elaboración del sulfato de aluminio, haremos una breve reseña de algunos de los numerosos compuestos de aluminio que se encuentran en la naturaleza, constituyendo este metal, aproximadamente, el 8% de la corteza terrestre, lo cual equivaldría a un 15% expresado en óxido de aluminio. En la siguiente tabla se puede observar el contenido de aluminio en algunas de las rocas más comunes.

<u>Nombre de la roca</u>	<u>Aluminio calculado como óxido de aluminio</u> %
Granito .....	11 a 16
Fonolita y sienita .....	16 a 23
Andesita, diorita y monzonita .....	14 " 18
Nasalto .....	12 " 21
Labradorita .....	26 " 32
Piroxenita y peridotita .....	2 " 9
Rocas ígneas(promedio) .....	15,34
Pizarra " .....	15,40
Piedra arenisca " .....	4,77
Calcáreos " .....	0,81

Los principales minerales que contienen relativa cantidad de aluminio, en el orden de su abundancia en la corteza terrestre, son los siguientes:

<u>Nombre del mineral</u>	<u>Aluminio calculado como</u> <u>óxido de aluminio</u> %
<u>Feldespatos:</u>	
Orteoclasa, $K_2O, Al_2O_3, 6 SiO_2$ .....	18,4
Albita, $Na_2O, Al_2O_3, 6 SiO_2$ .....	19,5
Anortita, $CaO, Al_2O_3, 23SiO_2$ .....	36,7
<u>Micas:</u>	
Muscovita $K_2O, 3Al_2O_3, 6 SiO_2, 2 H_2O$	28,5
Biotita, composic. variable, aproximad.	15,0
<u>Minerales arcillosos:</u>	
Caolín, $Al_2O_3, 2 SiO_2, 2 H_2O$ .....	39,5
Halloisita, $Al_2O_3, 2 SiO_2, 2 H_2O$ .....	36,9
Alofano, $Al_2O_3, SiO_2, 5 H_2O$ .....	40,5
Leucita, $K_2O, Al_2O_3, 4 SiO_2$ .....	23,5
Nefelita, $3Na_2O, K_2O, 4Al_2O_3, 9SiO_2$ ...	33,2
Analcita, $Na_2O, Al_2O_3, 4SiO_2, 2H_2O$ ....	23,2
Escapolita, (silicato de Al, Ca, Na) aprox.	30,0
Espodumeno, $Li_2O, Al_2O_3, 4SiO_2$ .....	27,4
Pirofillita, $Al_2O_3, 4 SiO_2, H_2O$ .....	28,3
Cianita, $Al_2O_3, SiO_2$ .....	63,2
Silimanita, $Al_2O_3, SiO_2$ .....	63,2
Andalusita, $Al_2O_3, SiO_2$ .....	63,2
Dumortierita, $4Al_2O_3, 3 SiO_2$ .....	variable
Estauroлита, $2FeO, 5Al_2O_3, 4SiO_2, H_2O$ .	55,9
Corindón, $Al_2O_3$	100,0
Amulita, $K_2O, 3Al_2O_3, 4SO_3, 6H_2O$ .....	37,0
Pickeringuita, $(SO_4)_3Al_2, MgO, 2 H_2O$ ...	variable
Espinelo, $MgO, Al_2O_3$ .....	71,8

<u>Minerales arcillosos</u>	<u>Aluminio calculado como óxido de aluminio</u> %
Hercinita, FeO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	58,6
Wavelita, 4PO <sub>4</sub> Al, 9H <sub>2</sub> O, 2(OH) <sub>3</sub> Al .....	38,0
Criolita, 3FNa, F <sub>3</sub> Al .....	24,3
Entre los hidratos de aluminio se pueden citar:	
Gibbsita, Bayerita o Hidrargilita, Al(OH) <sub>3</sub>	65,4
Bauxita, Al <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> O .....	73,9
Diásporo, Al <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	85,0

Juntamente con estos óxidos hidratados de aluminio, bien definidos, se encuentran en la naturaleza otros más o menos hidratados de fórmula no definida.(1)

El diásporo la bauxita y la gibbsita pueden obtenerse artificialmente, Si se reduce mediante hidrógeno gaseoso, a una presión de 250-370 atmósferas y a 320-360° C, una solución nítrica de nitrato de aluminio, se obtienen cristales transparentes de diásporo, que responden a la fórmula Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,H<sub>2</sub>O. Mitscherlich calentando alúmina amorfa con agua a 260-305° C, a presión, obtuvo un producto cuya composición concuerda con la del diásporo (2). P. de St.Giles obtiene una sustancia amorfa de fórmula Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,2H<sub>2</sub>O (bauxita), hirviendo alúmina gelatinosa en agua, durante varios días, y secando el producto resultante a 100° C. Crum asigna la fórmula Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,2H<sub>2</sub>O, al precipitado obtenido por digestión a 100° C, durante 30-36 horas, de una solución de acetato de aluminio.

Al precipitado de hidróxido de aluminio amorfo obtenido en frío y luego desecado a 100° C se le asigna la fórmula Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,3H<sub>2</sub>O, correspondiente al mineral gibbsita. Esta puede obtenerse también en forma de pequeños cristales blancos, haciendo pasar lentamente una co-



rriente de anhídrido carbónico a una solución hirviente de aluminato de potasio. El radiograma de la gibbsita artificial es el mismo que el de la gibbsita natural.

Bohm ha comparado también los óxidos hidratados de aluminio naturales con los logrados por precipitación en el laboratorio, mediante el método de los espectros de difracción obtenidos con los rayos X. Señala que el hidróxido de aluminio que se precipita lentamente en frío, de una solución de aluminato de sodio, posee la fórmula  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$  o  $(OH)_3Al$  y es idéntico a la gibbsita o hidrargilita natural. Precipitando con amoníaco, en caliente; se separa un compuesto de fórmula  $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$  el cual por envejecimiento da un nuevo hidróxido cristalizado, estable a  $200^\circ C$ , de fórmula  $Al_2O_3 \cdot H_2O$ .

### Bauxita

De los minerales enumerados que se hallan en la naturaleza es la bauxita el más importante desde el punto de vista de la extracción del aluminio, no sólo por su riqueza en alúmina y fácil ataque- con producción de poco residuo-, sino también por su relativa abundancia y lo económico de su laboreo.

La bauxita fué descubierta por P. Berthier, en 1821, en Francia, en la localidad de Les Baux (de ahí deriva su nombre). La sustancia analizada por Berthier tenía la siguiente composición:  $Al_2O_3$  52%;  $Fe_2O_3$  27,6%;  $H_2O$  20,4% y vestigios de  $Cr_2O_3$ , entendiéndose que el óxido de aluminio se presentaba en la forma dihidratada:  $Al_2O_3 \cdot 2 H_2O$ .

Sin embargo como el contenido de agua de combinación en la bauxita oscila entre el 10 y 37 %, puede considerársela desde este punto de vista como mezclas en diferentes proporciones del trihidrato

y del monohidrato, conforme a la composición teórica siguiente:

Diásporo ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )	Bauxita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )	Hidrargilita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )
$\text{H}_2\text{O} \%$ : 14,99	26,07	34,59

La bauxita contiene impurezas principalmente constituidas por óxido férrico, hematita y varios óxidos hidratados de hierro como la goethita y la xantosiderita, como también anhídrido silíceo y titánico. En menor cantidad pueden encontrarse magnetita, siderita, carbonatos de calcio y magnesio, sulfuro de hierro y fosfato de aluminio (probablemente como wavelita) y vestigios de vanadio, manganeso, cromo y zirconio (3).

De lo que precede podría definirse a la bauxita como un mineral de aluminio más o menos impurificado, en que el aluminio se halla presente en gran proporción al estado de óxido hidratado.

Por lo general la bauxita se encuentra en yacimientos secundarios, presentando variados aspectos en su color y estructura(4), pudiendo ser compacta o terrosa y muy a menudo con una estructura oolítica o pisolítica. Su color es variable debido a las variaciones del contenido en óxidos de hierro, distinguiéndose en la práctica las siguientes variedades: a) Bauxita blanca; b) Bauxita gris; c) Bauxita gris silícea (con elevado tenor de sílice) y d) Bauxita roja. Su dureza oscila entre 1 y 3, siendo su peso específico 2,55, mientras que para la gibbsita es de 2,3 y el del diásporo de 3,3 a 3,5. (5).

#### Formación de la bauxita

La bauxita deriva generalmente de un proceso de laterización. El término laterita (later-ladrillo, en latín) se aplicó por vez pri-

mera en 1807, por F. Buchanan, para los productos de alteración ricos en alúmina libre y óxido de hierro, de color rojo ladrillo existentes en Malabar y Kanara, territorios al sud de la India. Se presentan en depósitos superficiales que son blandos cuando están cubiertos, pero endurecen lentamente expuestos al aire. Este endurecimiento es atribuido a la lenta hidratación de los óxidos de aluminio y de hierro y de los silicatos de aluminio.

Se denomina laterización al proceso de alteración de las rocas, en las que por eliminación paulatina de  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  y gran parte de la sílice, da lugar a la formación de un producto rico en óxido de aluminio hidratado. Son numerosos y complejos los fenómenos químicos y fisicoquímicos que intervienen en tales alteraciones, pues varían de una zona de laterización a otra, según sea la acción de las aguas subterráneas o drenaje, la roca madre, el clima de la región, el tiempo, etc. Asimismo el problema se hace más arduo en los casos muy frecuentes de zonas de alteración renovada.

En esta acción destructiva de los minerales intervienen esencialmente el agua, el anhídrido carbónico y las sustancias húmicas. Los dos primeros actúan sobre los feldespatos alcalinos y los hidrolizan formándose entonces silicatos hidratados de aluminio (caolín), debido a la completa eliminación de las bases, parcial de la sílice y la absorción del agua. Por acción de estos mismos agentes, los feldespatos cálcico-sódicos originan los alofanos. También se alteran los minerales ferromagnesianos (píroxenos y anfíboles), formándose silicatos hidratados de aluminio.

En los productos de alteración de la roca madre se encuentran casi siempre magnetita, ilmenita, etc., que son minerales apenas ata-

cados por el agua y el anhídrido carbónico.

En los minerales de la roca madre se halla el hierro, en su mayor parte al estado ferroso, pasando luego al férrico, se hidrata y emigra al estado coloidal a niveles superiores donde precipita en su mayor parte como limonita ( $2 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ) y en pequeña proporción como hidrohematita ( $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) o turjita, etc. Estos dos últimos compuestos conjuntamente con la hematita (originada por la deshidratación total de la limonita), dan el color rojo a los suelos lateríticos. La sílice proveniente de la alteración de los feldespatos, también emigra al estado coloidal, separándose luego como ópalo, calcedonia y cuarzo.

HARRISSOWITZ denomina sialitas a las rocas de alteración constituidas por los silicatos secundarios citados y alitas cuando han perdido totalmente la sílice de constitución, pasando al estado de hidratos, de los cuales el más importante es la hidrargilita en su estado cristalino. Estos minerales, que generalmente se encuentran al estado de geles, cuando son ricos en hidratos de aluminio o con poco hierro reciben el nombre de bauxitas y constituyen como ya se ha dicho las minas más importantes de aluminio.

Las rocas que originan la laterita pueden ser ígneas y algunas metamórficas. Entre las primeras son las básicas, pobres en sílice, las más apropiadas para esa transformación; no obstante se conocen algunas lateritas derivadas de rocas ígneas ácidas. En Poços de Caldas (Brasil) existen lateritas ligadas a la fonolita; al basalto en Vogelsberg (Alemania), India y Francia; a la sienita en Kansas (Estados Unidos); al gneis en Ettakot (India), Australia, etc.

En casi todas las épocas geológicas se han formado las lateri-

tas, pues se observan algunas fósiles del carbonífero en Estados Unidos, Alemania, Rusia, etc.; terciarias en Bohemia, Cuba, Rusia, etc.; cretácicas en Estados Unidos, Alemania, etc.; también cuaternarias y se cree que las haya recientes.

Para que la alteración sea intensa son necesarios, según algunos investigadores, fluctuaciones grandes de clima, como ocurre en la India. Otros creen que una temperatura elevada y un período de sequía evita la formación de sustancias húmicas, que son las que solubilizan los óxidos y resilifican los hidróxidos que se originan.

De acuerdo a los estudios de lateritas realizados por Harrassowits en la India y Guinea, en donde se presentan los perfiles más completos, pudiendo observarse con facilidad los distintos grados de alteración de la roca madre, se puede fijar un perfil ideal de laterización que comprendería cuatro horizontes:

- 1) Costra férrica. Constituida por hidratos de hierro y a veces hidratos de aluminio.
- 2) Zona de enriquecimiento: concentraciones de hidratos de hierro y aluminio.
- 3) Zona de alteración inmediata: masa arcillosa blanca, blanca grisácea. Se observan todavía restos de roca madre inalterada e poco alterada.
- 4) Roca madre tal cual.

Para clasificar el proceso de laterización de una roca, Lacroix y Harrassowits establecen como base la riqueza en hidratos de aluminio y de hierro en los productos superiores de laterización, libre de insolubles en soluciones clorhídricas, formulando el siguiente cuadro:

////

Allita-Laterita	100-90%	Hidratos de aluminio y hierro				
Siallita-Laterita	90-50"	"	"	"	"	"
Siallita lateralizada	50-10"	"	"	"	"	"
Siallita	10 "	"	"	"	"	"

Se ha establecido que para las lateritas la relación  $\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$  es menor de 1,33 y para los suelos laterilizados de 1,33 a 2,00 (6)

La formación de la bauxita es, en realidad, una modalidad del proceso de laterización descrito. De las diversas hipótesis formuladas para explicar la génesis de la bauxita, las dos principales son las siguientes:

- 1) Sedimentación química
- 2) Acción de los agentes exteriores.

Se admite por la primera hipótesis que debido a un proceso hidrotermal, las aguas llevaban en solución compuestos hidratados de aluminio que cristalizaban en grandes depósitos excavados. Estos fenómenos de cristalización se deberían sobre todo a la reducción de presión o de temperatura, o por ambas causas a la vez.

C.W. Hayes en los estudios que efectuó en los depósitos de bauxita al norte de Georgia, llega a la conclusión de que siendo las aguas profundas ricas en ácido sulfúrico (resultante de la oxidación de las piritas), éste actuaba sobre los silicatos de aluminio de las rocas, formándose sílice libre y sulfato de aluminio. Posteriormente por hidrólisis de este último se obtenían nuevas masas de hidróxido de aluminio. Otros autores explican la formación final del sesquióxido hidratado de aluminio por otra serie de reacciones químicas.

Pero esta hipótesis no explica la génesis de grandes depósitos

////

superficiales de bauxita.

La existencia de grandes masas de bauxita que cubren grandes extensiones, supone otro proceso de formación: la acción de los agentes externos. Así se ha observado que las rocas más diversas, si se hallan en condiciones climáticas y topográficas favorables, pueden alterarse formando depósitos de bauxita de aspecto diferente. El cuadro siguiente nos hace ver las variedades de roca madre que pueden dar origen a la bauxita, arcilla bauxítica y arcilla diaspórica.

<u>Roca madre</u>	<u>Mineral resultante</u>	<u>Clasif. del vacimiento</u>
Arcilla arenosa	Arcilla bauxítica	Bolsas
Arcilla	Arcilla diaspórica	Bolsas
Calcáreo	Bauxita	Bolsas
Dolomita	Arcilla bauxítica	Bolsas
Calcáreo	Bauxita	Lentes
Dolomita	Bauxita	Lentes
Calcáreo y dolomita	Bauxita	Lentes
Arcilla	Bauxita	Lentes
Basalto	Bauxita	Nódulos
Sienita	Bauxita	Depos.superficiales
Esquistos	Bauxita	Depos.superficiales
Diabasa	Bauxita fosforosa	Depos.superficiales
Granito y diabasa	Bauxita	Depos.superficiales

La denominación de arcillas bauxíticas que figura en el cuadro anterior, se da a ciertas rocas de laterización incipiente con un tenor de alúmina superior a la kaolinita o halloisita. Se presenta amorfa o cristalizada y su riqueza en óxido de aluminio no es ma-

por del 50%, siendo muy usada en la fabricación de productos refractarios y abrasivos. Conforme a la forma mineralógica que presenta, se clasifica en arcilla diaspórica, gibbsítica y cliachítica.

Se admite que la bauxita se ha ido formando desde el principio de la era paleozoica hasta nuestros días. En Tikhvin (noroeste de Rusia) existen las bauxitas más antiguas conocidas, probablemente formadas en el período carbonífero.

### Estadística

Los últimos datos obtenidos de la producción mundial de bauxita dan para el año 1937 un total de 3.600.000 de toneladas, cifra algo inferior a la real pues faltan datos de algunas naciones. (7)

Corresponde el primer lugar a Francia que produjo alrededor de 688.000 toneladas, siguiéndole en orden decreciente las siguientes naciones:

Hungría	510.000 toneladas
Estados Unidos	427.000 "
Guayana holandesa	392.300 "
Italia	386.500 "
Yugoslavia	354.200 "
Rusia	250.000 "
Guayana inglesa	200.000 "
Grecia	110.000 "
Rumania	16.700 "
Brasil	10.000 "



### Yacimientos de bauxita

Francia. En el sud, en los distritos de Var, Bocas del Ródano, Herault y Ariège. (Fig. 1). Una parte de esa bauxita era refinada en Francia para la obtención de alúmina e hidróxido de aluminio; la otra parte se exportaba directamente a Inglaterra, Alemania y Estados Unidos.

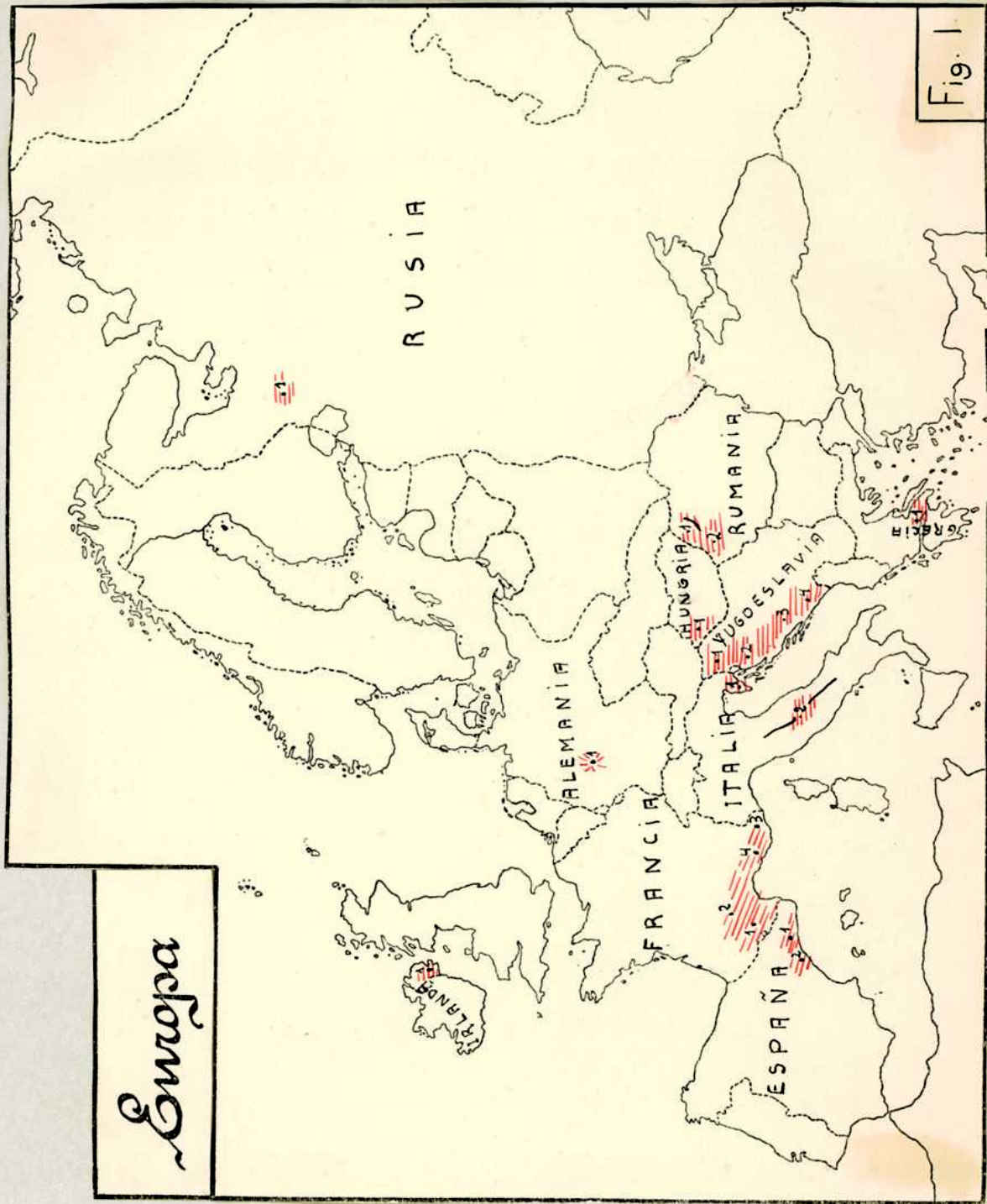
La bauxita francesa presenta grandes variaciones en sus características físicas y químicas, no sólo en depósitos distintos, sino también en un mismo yacimiento. Se encuentran algunas duras y pesadas; otras relativamente blandas y terrosas. Las hay rojo oscuras y rojo claras, con composiciones variables (8), como puede observarse en el cuadro que se adjunta.

Hungría. La bauxita de este país fué descubierta en el año 1921, hallándose las minas más importantes en la región de Gant en los montes Vertes, de donde se exportaba el mineral a Alemania. Se presenta en general de color amarillo, pardo rojizo o gris.

Estados Unidos. La bauxita se presenta en general de color blanco o gris, debido al bajo tenor en óxido férrico, en tanto que la europea es comúnmente rojo oscura y con elevada riqueza en óxido de hierro. Las minas más importantes se encuentran en Georgia, Tennessee, Alabama y Arkansas. (Fig. 2)

Guayana holandesa. Los principales depósitos de bauxita se hallan a lo largo de los ríos Cottica, Suriname y Coermetibo. (Fig. 3). La mayor parte se exportaba a los Estados Unidos y Canadá para la manufactura del aluminio.

Italia. Los yacimientos más importantes de bauxita se encuentran en



Europa

Fig. 1

# Estados Unidos



Fig. 2

la península de Istria y en los Apeninos centrales. Los depósitos de Istria son similares a los de Yugoslavia, presentándose en forma de numerosos bolsones y lentes. En la bauxita de aquella región se destacan dos tipos: el de color rojo oscuro (similar al de Dalmacia) y el rojo claro, que, a veces, se hallan entremezclados en un mismo depósito. La bauxita de Istria no se exportaba, utilizándose en la manufactura de abrasivos, en tanto que la de los Apeninos se exportaba a Alemania.

Yugoslavia. Los depósitos de bauxita más importantes se hallan en Dalmacia, cerca de la costa del Adriático, Croacia y a lo largo de la costa de Montenegro. La bauxita de cada región presenta composiciones características, siendo en general de color rojo oscuro (9). Este mineral se utilizaba en Europa, pero desde 1928 se inició la exportación de grandes cantidades a Estados Unidos para la manufactura del aluminio.

Rusia. El yacimiento de bauxita más importante de Rusia se halla en el distrito de Tikhvin. Algunas minas presentan una bauxita caracterizada por el alto valor en carbonato de calcio y cuarzo libre.

Guayana inglesa. La bauxita se encuentra en yacimientos cercanos a los ríos Demerara y Berbice, en forma de cumbres y pequeñas colinas que se levantan en la baja y pantanosa planicie de la región de la costa. Casi todo el mineral se exportaba a Estados Unidos y Canadá. La composición de la bauxita se aproxima a la de la Guayana holandesa, si bien posee una menor riqueza en óxido férrico, como puede observarse en el cuadro adjunto.

# Guananas

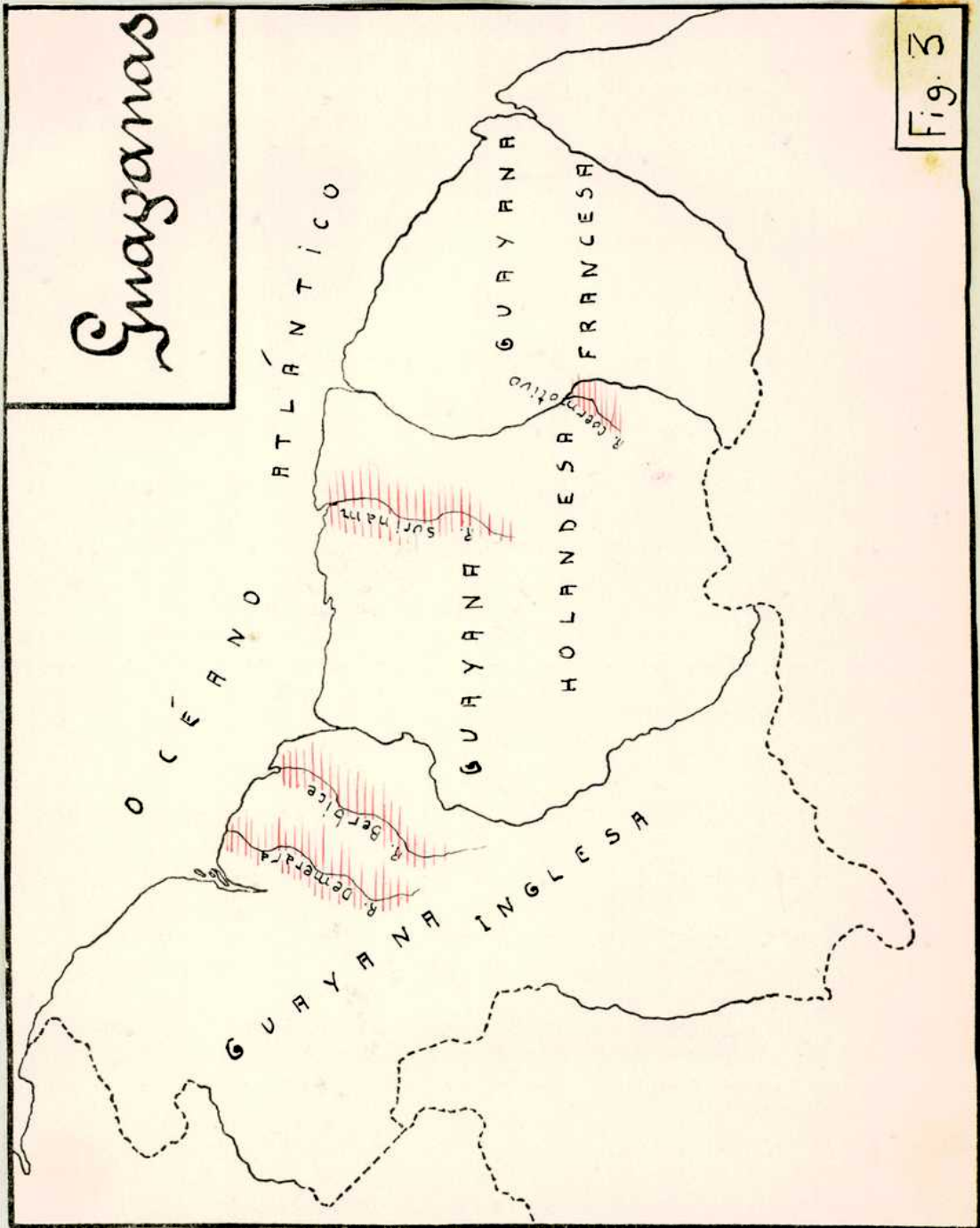


Fig. 3

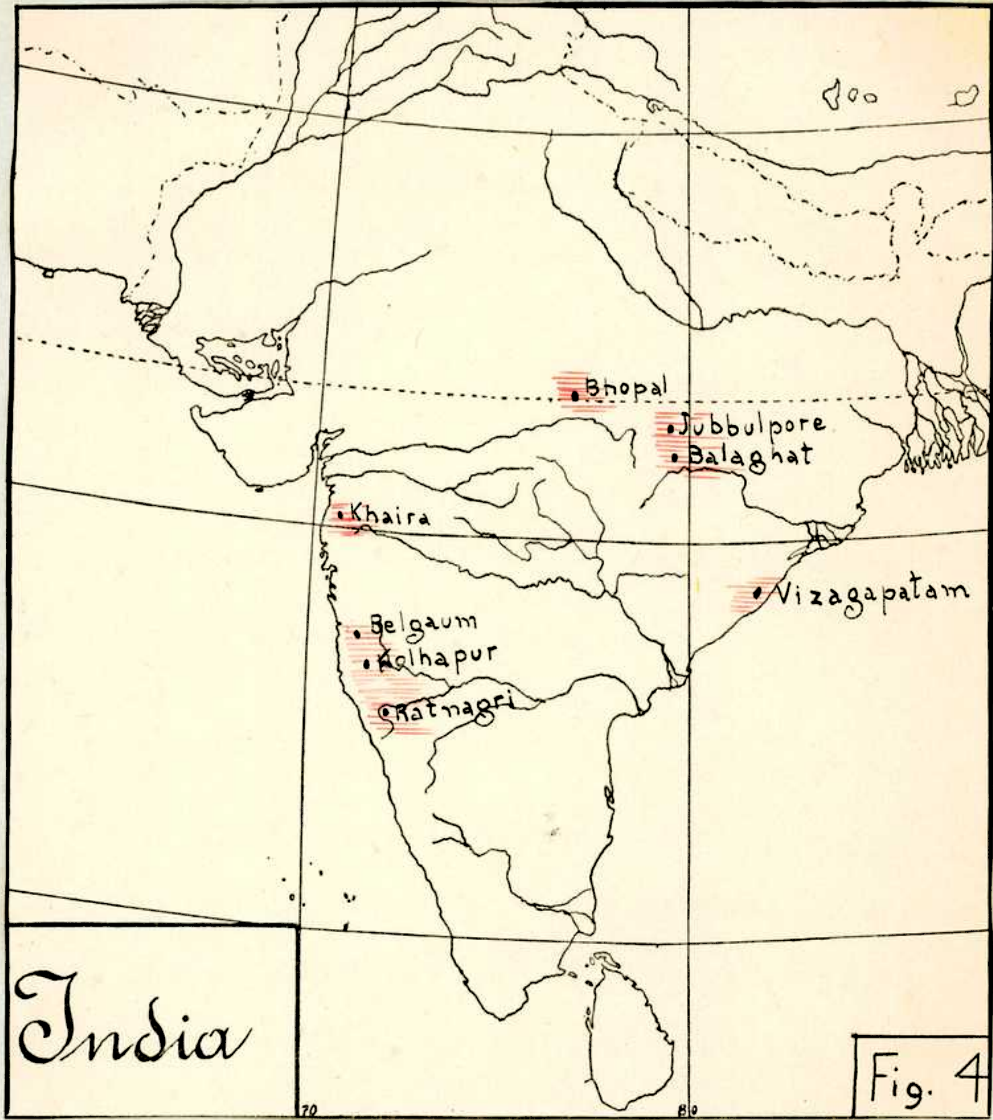
Grecia. En el distrito de Distomen, al norte del golfo de Corinto, la bauxita se presenta en capas y bolsas. Bordeando el golfo mencionado existen capas del mineral de aproximadamente  $100 \text{ km}^2$  de superficie.

Rumania. La bauxita es en general de color rojo oscuro o gris. Posee un alto tenor en óxido férrico y bajo en agua de combinación, como puede observarse por la composición media inserta en el cuadro respectivo. Existen importantes yacimientos al este de Rumania, en los valles de Polenn, Sebes, Körös, Jada y Galbina.

Brasil. La bauxita de este país proviene en su mayor parte de yacimientos de la localidad de Cascata, cercana a Poços de Caldas (Estado de Minas Geraes). Ciertos depósitos al norte de la costa del Brasil son ricos en fosfato de aluminio, con una riqueza de 15 al 25 % en  $\text{P}_2\text{O}_5$ . En otros parajes del Brasil (Ouro Preto, San Pablo y Espírito Santo)-Fig.5-existen bauxitas con menor tenor de alúmina y mayor de insoluble en ácido sulfúrico, el que puede llegar a un 6%.

La bauxita brasileña comprende dos tipos: 1) Concreciones y 2) Masas terrosas. Las concreciones se presentan como masas lisas, resistentes, de color pardo rojizo. Se encuentran en los niveles superiores de algunos depósitos, mezcladas íntimamente con masas terrosas. Ofrecen a su vez dos variedades morfológicas. En una se observan vacuolos en el interior de la masa, rodeados de cristales de gibbsita, son las denominadas costras. La otra variedad es más compacta y no presenta solución de continuidad. Este primer tipo de bauxita está considerado como el mejor mineral para la manufactura del aluminio, siendo su composición aproximada:  $60,3 \%$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $4,20 \%$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;  $0,96$

////



TiO<sub>2</sub>; 1,40 SiO<sub>2</sub> y una pérdida por calcinación del 31,40 %.

Los productos terrosos se presentan en depósitos superficiales de considerable amplitud, y, no obstante su variación de color, muestran constancia en su composición.

En Cascata se presentan en mantos de alteración, esto es, grandes masas continuas de bauxita dispuestas sobre las rocas madres nefelíticas. Los yacimientos cercanos a Poços de Caldas muestran una topografía un tanto variada, mostrando colinas elevadas que alcanzan hasta 25 metros sobre el nivel de los cursos de agua de la región.

Los depósitos de bauxita brasileña se supone que se han formado entre el principio de la era cenozoica y el final del plioceno, pudiendo afirmarse que el proceso genético ha sido la laterización de las rocas "in situ".

India. En muchas regiones de la India se presentan minas de bauxita principalmente en los distritos de Belgaum, Kolhapur y Ratnagri (sud de Bombay); en la región norte de Bhopal (India central); en los distritos de Jubbulpore y Balaghat (provincias centrales).

España. Las minas de bauxita se encuentran diseminadas en las provincias de Barcelona y Tarragona. En general los yacimientos de esta nación no han sido objeto de explotación por la calidad inferior del mineral.

En el cuadro siguiente vemos la composición media de la bauxita en los principales países productores.

Por último, podemos expresar mediante los siguientes valores medios, las variaciones de composición de la bauxita (10) en los distintos países citados, en las diversas regiones de un mismo país y

////





aún en un mismo yacimiento:

Alúmina	50 a 75
Oxido férrico	" 2 a 25
Sílice	" 1 a 12
Oxido de titanio	" 1 a 6
Agua de combinación	" 10 a 31

COMPOSICION MEDIA DE LA BAUXITA DE LOS DIFERENTES PAISES

PAISES	YACIMIENTOS	AGUA D. COMBINAC.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
FRANCIA	Herault	-	55	23	3	-
	Ariège	-	57	8	12	-
	Muestra media	12	75	12	1	-
E.E. U.U.	Arkansas	-	58	5	6	-
	Georgia Tennessee Alabama	-	56	2	9	-
	Muestra media	21	51	22	3	3
HUNGRIA	Muestra media	15	59	16	5	3
ITALIA	Muestra media	13	56	24	3	2
GRECIA	Muestra media	14	57	19	5	2
GUAYANA HO- LANDESA	Muestra media	30	59	6,5	2	2,5
GUAYANA IN- GLESA	Muestra media	31	61	2,5	2,7	2,7
ROMANIA	Muestra media	11	60	25	4	3,5
INDIA	Muestra media	27	59	6	3	6
BRASIL	Muestra media	30	61	6	2	1

PREPARACION Y MOLIENDA DE LA BAUXITA

En general la bauxita antes de utilizarse en la elaboración de la alúmina, hidróxido y sulfato de aluminio y otras sales, productos refractarios, abrasivos, cementos aluminosos, etc., sufre distintos procesos mecánicos como ser lavado, trituración, desecación, pulverización y calcinación.

La bauxita destinada a la elaboración del sulfato de aluminio se tritura en fragmentos más o menos grandes, separando los trozos que están en pleno proceso de laterización. Luego se lavan los pedazos elegidos (eliminando así la arcilla que casi siempre contienen) y posteriormente se clasifican por tamaño. El agua de humedad se extrae cuidadosamente con aparatos secadores para evitar la posible pérdida de parte del agua de combinación, dado que el hidrato de aluminio es más atacable por el ácido sulfúrico cuanto mayor es su agua de combinación. En países cálidos se aprovecha el calor solar para desecar la bauxita.

El mineral triturado y seleccionado debe ser pulverizado finamente y tamizado. En la molienda seca se utilizan molinos a rodillo, pero para evitar el uso de aparatos secadores se puede tratar el material con suficiente cantidad de agua y moler por el sistema de bolas e guijarros. La desventaja de la molienda por vía húmeda es la de ser muy lenta.

Usándose molienda seca la humedad de la bauxita no debe pasar de 1-2 %, pues de otra suerte, el polvo se apelmaza y hace el trabajo irregular, difícil y de menor rendimiento. Esto lo ilustra el siguiente cuadro, que se refiere a un producto final que pasa el 80 % por

tamiz de 64,00 mallas por centímetro cuadrado, en molinos Raymond Bros de cinco rodillos.

Humedad %	Rendimiento Kg/hora	Rendimiento 5.500 = 100% %
0	5,500	100
1	5,350	97,27
2	5,250	95,45
3	5,100	92,73
4	5,000	90,90
5	4,800	87,27
6	4,600	83,64
7	4,100	74,55
8	3,700	67,27
9	3,000	54,55

El tipo de molino Raymond es el más utilizado en plantas de molienda de bauxita (American Cyanamid Co., Louisiana Bastrop Chemical Co., Aluminum Company, General Chemical Company, etc.).

#### PRODUCCION DE ALUMINA

La preparación industrial del óxido de aluminio tiene hoy una importancia grande porque constituye la materia prima para la fabricación del aluminio, del sulfato de aluminio y diversas sales. Grandes cantidades de dicho sulfato se consumen en la purificación de las aguas, en las fábricas de papel para el encolado, y se usa también mucho en tintorería y en las fábricas de lanas, además de apli-

////

carse al curtido de las pieles, a la preparación de tejidos impermeables, preparación de ignífugos, etc. (11).

Dada su riqueza es la bauxita el mineral más utilizado en la extracción de aluminio. También se utilizan, aunque en mucha menor escala, la criolita, esquistos arcillosos, alunita, leucita, feldspatos, mica, etc., (12), con diverso resultado comercial.

En la producción comercial de alúmina partiendo de la bauxita y de otros productos aluminosos, se pueden distinguir tres procesos generales de extracción: el alcalino, el ácido y el térmico.

#### MÉTODOS ALCALINOS

Entre los procedimientos alcalinos típicos el más usado es el de J.K. Bayer, que da alúmina muy pura, eliminándose el óxido de hierro, la sílice y el anhídrido titánico. Este proceso consiste en tostar la bauxita a 700° C para deshidratarla, oxidar el óxido ferroso a férrico y destruir la materia orgánica como los ácidos húmicos que se disolverían y acumularían en la solución alcalina usada en la digestión. Ullmann (13) indica que es práctica en ciertas plantas calcinar la bauxita a 350-400° C antes de la molienda. La desventaja de la calcinación consiste en que la bauxita se disuelve menos rápidamente.

Después de la tostación se pulveriza finamente la bauxita a fin de obtener una eficiente extracción de alúmina y se trata en autoclave a unos 160-170° C con una solución de soda cáustica a la presión de 3-4 atmósferas; así se forma aluminato sódico soluble en agua que se filtra para separar el hierro y otras impurezas, agregan-

////

do finalmente a la solución obtenida hidróxido de aluminio puro precipitado en un baño anterior. Todo el hidróxido de aluminio formado y el adicionado se separan por filtro prensa y queda en solución la soda cáustica que luego se vuelve a utilizar.

El hidróxido de aluminio obtenido por el procedimiento Bayer (contiene aproximadamente 40 % de agua), se calcina en hornos rotatorios, a unos 1000° C, para convertirlo en alúmina anhidra y no higroscópica (98-99 %). El agregado de pequeñas cantidades de ácido fluorhídrico o fluoruro de aluminio al hidrato, sirve para que la deshidratación sea más completa, aún a menor temperatura.

Prepárase también alúmina pura mediante el proceso de Deville-Pechiney, que consiste en mezclar la bauxita con un fundente como el carbonato de sodio y calentarla en hornos rotativos a temperaturas de alrededor de 1000° C, produciéndose así una completa reacción de esos compuestos con formación del aluminato de sodio. A temperaturas superiores a 1150° C el aluminato formado puede disociarse formándose alúmina insoluble en ácido clorhídrico normal y parte de la soda se volatiliza. Esta reacción también con el óxido férrico para formar ferrito de sodio, con el anhídrido titánico para formar titanato sódico y con la sílice produce silicato de sodio. En los posteriores lavados el ferrito sódico reacciona con el agua para dar hidróxido férrico insoluble, en tanto que la mayor parte de la sílice precipita como alúmino silicato de sodio. Algunas veces se agrega cal a la mezcla; aquella reacciona con la sílice y forma silicato de calcio insoluble.

Como ya se ha dicho no es la bauxita el único producto que sufre el proceso alcalino de extracción de alúmina. Existe una gran can-

tividad de patentes en las que figuran otros productos aluminosos. Así Piva (14) digiere la leucita a la presión de 20-25 atmósferas con hidróxido de potasio y obtiene una solución de aluminato y silicato potásico. Kendall (15) trata la arcilla calcinada y pulverizada y la digiere durante siete horas en autoclave, con una solución de hidróxido de sodio a presión. Luego agrega cal y el proceso continúa siete horas más. Levi (16) propone disolver la alúmina de la leucita por tratamiento con solución concentrada de soda cáustica y cal a 6-20 atmósferas de presión. Peacock digiere feldespatos y otros minerales aluminosos con carbonato de sodio a la presión de 5 atmósferas (17).

Scofield y La Rue tratan feldespatos sódicos calcinados con solución concentrada de hidróxido de potasio en un digestor a 300° C, obteniendo silicato y aluminato de potasio solubles en agua y alúminosilicato insoluble. Diluyen luego la solución y la alúmina y sílice se precipitan con anhídrido carbónico. (18)

Hershman trata la alunita con solución de hidróxido de bario, a presión, formándose aluminato de bario soluble y sulfato de bario. La alúmina se precipita por neutralización cuidadosa con ácido clorhídrico y luego se lava con soda cáustica. (19)

Dieffenbach (20) propone un método en el que no es necesaria la digestión a presión. Para ello parte de la bauxita y solución de hidróxido de potasio (180-200°C) o de aquella y soda cáustica (350-500° C), para obtener resultados comparables. Así también Kleinmann (20), sin utilizar la presión extrae la alúmina con solución de hidróxido de sodio a 135° C, empleando el hipoclorito de sodio para destruir las sustancias orgánicas y oxidar el óxido ferroso a férrico.



Por el procedimiento de Halvorsen se mezcla el producto aluminoso con calcio cianamida y se calienta sin presión a 650° C, obteniendo aluminato sódico y amoníaco. Parece que la reacción se facilita con el agregado de sulfatos, cloruros y nitratos (22).

Gratzel (23) propone agregar bauxita al compartimiento catódico de un aparato electrolítico que contiene solución acuosa de cloruro sódico. Se pone así en contacto directo la bauxita y el álcali formado al paso de la corriente. Pero la presencia de soluciones sólidas en el cátodo complica sobremanera la operación. Con igual objeto Ikeda utiliza la electrólisis de una solución de cloruros de aluminio y sodio (o potasio) con producción en el cátodo de aluminato alcalino. (24).

Los procesos alcalinos descriptos presentan ventajas y desventajas con respecto a los métodos ácidos. Así por ejemplo el hierro no origina inconvenientes en los procesos alcalinos pues precipita en forma de hidróxido férrico (excepto los sulfuros). Puede así eliminarse fácil y económicamente. La pequeña cantidad de hierro que contamina el precipitado de alúmina, se debe exclusivamente a causas mecánicas como ser la incompleta remoción de la masa filtrante, la herrumbre de conductos y tanques, etc. La sílice es siempre atacada en los procesos alcalinos y su eliminación es onerosa debido a que origina pérdidas del álcali y generalmente de alúmina. Por lo tanto en el proceso alcalino se requiere bauxita en especial libre de sílice, ya que el hierro y el titanio, salvo en los procesos descriptos de tostación con el álcali, son simples diluyentes.

MÉTODOS ACIDOS

En cambio en los procesos ácidos de extracción de alúmina, la sílice permanece insoluble en casi todos esos procesos, al estado de ácido silícico gelatinoso o coloidal, y por lo tanto es fácilmente eliminada. Pero el hierro y parte del titanio se disuelven conjuntamente con la alúmina y para purificar ésta se requieren métodos complicados y costosos. Es así que muchos fabricantes se han decidido a prepararla con materia prima aluminosa con bajo tenor de hierro, como el caolín, feldespatos, alunita, leucita, o con bauxita blanca. El bajo tenor de alúmina de estos minerales (excepto la bauxita blanca, cuyos yacimientos, por otra parte, son escasos), coloca entonces al método ácido en inferioridad de condiciones con respecto al alcalino, en especial frente al proceso Bayer.

Para eliminar el hierro y otras impurezas de esos minerales de aluminio, existen diversas patentes que son en general de relativo valor comercial. Así Schwahn (25), después de calcinar y moler la arcilla, la trata con una mezcla de cloruro sódico, nitrato de sodio y ácido sulfúrico y calienta hasta eliminación del cloruro férrico y ácidos nítrico y clorhídrico formados. El mismo autor por otro procedimiento, calienta arcilla con ácido clorhídrico a 80° C y luego eleva la temperatura de la mezcla a 120-150° C. a fin de volatilizar el cloruro férrico. (26)

Simon (27) agrega ácido fluorhídrico a la bauxita y calienta a 1200-1400° C a fin de expulsar la sal de hierro volátil y el fluoruro de silicio. Según Saunders y Petrikin (28), el hierro y titanio de la bauxita o arcilla, pueden ser expulsados en forma de cloruros volátiles por calentamiento en corriente de cloruro de aluminio ga-

seoso a la temperatura de 800° C.

Otros autores calientan bauxita cruda con ácido clorhídrico y solución acuosa de ácido sulfúrico al 1% o mezclas de aquel ácido y el fluorhídrico. También se ha utilizado para disolver el hierro del caolín, el ácido sulfuroso y sulfitos. Una patente de Badische Anilin und Soda Fabriken (29) indica que calentando la bauxita a alta temperatura y presión en atmósfera de óxido de carbono, el hierro que la impurifica se elimina como hierro carbonilo volátil. Langford trata la arcilla con una solución de tanino a fin de eliminar el hierro y otras impurezas, por flotación. (30)

En general el proceso ácido de extracción de alúmina consiste en la transformación del mineral aluminoso en sulfato, nitrato, fluoruroocloruro de aluminio. Cuando estas sales han sido bien purificadas se utilizan directamente o se pulverizan y calcinan para convertirlas en alúmina y recuperar el radical ácido respectivo para reutilizarlo en el proceso.

El ácido utilizado puede ser el sulfúrico, clorhídrico, fluorhídrico o  $\text{NO}_3\text{H}$ . Pero es el ácido sulfúrico el más usado: por su menor costo, por ser más fijo, por su mayor facilidad de manejo en escala industrial y mayor salubridad de trabajo. Además los distintos aparatos utilizados para este ácido, son en general menos gravosos.

La concentración del ácido sulfúrico para el ataque del mineral aluminoso es variable y depende de las condiciones de la experiencia (31).

Carter Shackelton y Grafton (32) para descomponer la halleisita utilizan ácido sulfúrico de 30 ° Bé. Lewis muele arcilla y extrae la alúmina (33) con ácido sulfúrico de 45-50° Bé, calentando entre

80-127° C. Basset trata la arcilla calcinada con ácido sulfúrico de 50-52 ° B $\acute{e}$ . a 100-150°C, con agregado posterior de solución de sulfato de potasio (34). Haslup y Peacock (35) digieren en recipientes aislados térmicamente, una mezcla de bauxita y arcilla con ácido sulfúrico de 50-55° B $\acute{e}$ ., sin calentar. En otra patente Muth (36) trata el caolín o la bauxita con ácido sulfúrico pulverizado de 60-62 ° B $\acute{e}$ ., calentando entre 150-200 ° C. Funcke parte de arcilla calcinada y finamente pulverizada y la trata con ácido sulfúrico de 66 ° B $\acute{e}$ ., calentando moderadamente con vapor de agua hasta que el ácido es neutralizado por la alúmina. (37). Para disolver bauxita Pedemonte (38) recomienda ácido de 41 ° B $\acute{e}$ ; Milbauer y Skutil de 50 ° B $\acute{e}$ ., en tanto que Moxham aconseja un ácido de 37 a 45 ° B $\acute{e}$ . (39). El uso del ácido sulfúrico concentrado no es recomendable debido a que forma en contacto con el material aluminoso, bisulfato de aluminio hidratado.

El tratamiento con ácido sulfúrico de productos aluminosos como bauxita, feldespato, talco, mezclas de mica y sales potásicas, o arcilla y un sulfato alcalino, etc., para producir sulfato de aluminio o alumbre, ha sido objeto de numerosas investigaciones. En lo que respecta a los métodos utilizados para el ataque sulfúrico de la bauxita y la eliminación del hierro del sulfato producido se verá más adelante.

En la reacción entre el feldespato y el ácido sulfúrico emplea Gibbs (40) pequeñas cantidades de ácido fluorhídrico, como catalizador. Dougherty (41) agrega a una mezcla de leucita y ácido sulfúrico alrededor de 2 al 5 % de ácido clorhídrico. Brown (42) trata el producto aluminoso seco con anhídrido sulfúrico y ácido fluorhídrico, calentando en un horno rotatorio. De acuerdo a una patente francesa

(43) se obtiene sulfato de aluminio puro por acción del ácido sulfúrico sobre el cloruro de aluminio previamente purificado. También ha sido usada la presión en los procesos de digestión con ácido sulfúrico. Así, entre otras patentes, Jacobsson (44) describe un proceso continuo en el que calienta a 150-185° C, a presión, una mezcla de ácido sulfúrico y arcilla. Hayward y Soleicher (45) calcinan previamente la pizarra a 250° C y la tratan con ácido sulfúrico concentrado, a presión, durante tres horas, a la temperatura de 160 ° C.

Otro método de extracción ácida de alúmina se basa en el empleo del loess pampeano, y ácido sulfúrico entre 50 y 54 ° BÉ. Dicho proceso es aplicado actualmente en el Distrito Usinas San Isidro de ANDA partiendo de un mineral proveniente de los terrenos del Distrito. La elaboración puede resumirse así: Para cada cuba, cuya capacidad es aproximadamente de 60 metros cúbicos, se emplean alrededor de 14.230 Kg. de ácido de 77%, de 2.000 a 3.000 litros de agua y 39.000 Kg de loess (con una riqueza media de 15 % de alúmina y 4% de óxido férrico). Las cantidades citadas varían según la humedad y composición del loess pampeano empleado. Primero se vierte el ácido y luego el agua, elevándose la temperatura en días calurosos hasta cerca de 75 ° C. Terminada la carga del ácido sulfúrico y agua se calienta la mezcla por medio de vapor de agua directo a presión de 70-90 libras hasta alcanzar 120° C aproximadamente. Luego se agrega el loess mientras se mantiene una corriente de aire comprimido. El mineral llega a la cuba conducido por cinta transportadora y distribuidor, durando la carga unos 35 minutos. Terminada esta operación se inyecta vapor de agua hasta alcanzar la temperatura de 107-110° C. El proceso total insume un tiempo aproximado de 10 horas,

////

obteniéndose un producto que luego se somete en la misma cuba, a lavajes con agua para la extracción de la parte soluble, la cual se facilita por agitación con aire comprimido. El número de lavajes que comúnmente se efectúa es de siete, empleándose en los tres últimos el vapor de agua para facilitar la disolución.

El líquido de los lavajes se transporta a decantadores circulares donde permanece unas veinticuatro horas y luego se envía a depósitos de reserva donde se efectúa la última sedimentación, que dura de 7 a 20 días.

La masa obtenida tiene una densidad aproximada de 1,95 y contiene aproximadamente partes iguales de insoluble y sulfato de aluminio y de hierro (alúmino-férrico). La densidad de este último es de 1,65 y la solución que se envía a la planta de depuración de agua existente en Palermo, mediante cañería de lapacho de 16 km de longitud, tiene una densidad cercana a los 10° Bé, con un 11,8 a 12% de óxidos útiles.(46)

El proceso de extracción de alúmina con ácido clorhídrico resulta menos económico que el que utiliza ácido sulfúrico. Además, siendo aquel un producto que humea en soluciones concentradas, ello complica el ya difícil problema de la corrosión de los aparatos utilizados en su manejo.

La bauxita, arcilla, etc., son atacadas rápidamente por el ácido clorhídrico y se recomienda calcinarlas previamente en atmósfera oxidante. La relativa insolubilidad del cloruro de aluminio en ácido clorhídrico concentrado permite separar el aluminio del hierro y de otras impurezas. Según el proceso Blanc (47) la leucita u otro alúmino silicato de potasio, se trata con ácido clorhídrico a 70° C

precipitando primero la mayor parte del cloruro de potasio; a la solución se le hace pasar una corriente de ácido clorhídrico gaseoso, precipitándose así el cloruro de aluminio hidratado mientras que el hierro queda en la solución. Dicho cloruro se calcina para obtener la alúmina y el gas clorhídrico que se desprende vuelve al proceso.

El hecho de que el ácido fluorhídrico y ciertos fluoruros reaccionan con los silicatos y sílice, ha sido aprovechado por varios investigadores para utilizarlos en la extracción de alúmina de sus minerales, en especial los silicatos. Pero no hay que olvidar que se requieren muchas precauciones en su manejo, ya que es fuertemente venenoso; asimismo es caro. Otra dificultad en el empleo del ácido fluorhídrico o fluoruros reside en que el fluoruro de aluminio es insoluble en solución acuosa caliente, dando un precipitado cristalino hidratado - cuya fórmula probable sería  $Al_2F_6 \cdot 7 H_2O$  - dependiendo de la cantidad formada de la temperatura y la acidez; de modo que dicho fluoruro queda en parte en el residuo insoluble. El ácido hidrefluosilícico ha sido recomendado por Le Chatelier (48). Hace pasar una corriente de vapor sobrecalentado por una mezcla de sílice, espato flúor y arcilla; formándose así el fluosilicato de aluminio, soluble en agua. Al agregarle luego una solución de cloruro de sodio se produce fluosilicato de sodio insoluble y en la solución queda el cloruro de aluminio el cual es tratado con hidróxido de sodio. Según Gibbs, la producción de fluosilicato de aluminio se obtiene más fácilmente tratando la arcilla con ácido fluorhídrico (49). Seglem y Svendsen (50) tratan el material aluminoso con solución de fluoruro de amonio, calentando a  $34-100^\circ C$ . El residuo se calienta primero a  $300^\circ C$ . para eliminar los fluoruros volátiles de silicio,

amonio, titanio y vanadio, luego a 400-500 °C en atmósfera reductora para obtener el hierro al estado ferroso y volatilizar las últimas porciones de fluoruros. La masa se calienta por último con cloruro de amonio obteniéndose el cloruro de aluminio, que se separa de aquel por destilación y se trata con agua caliente a fin de obtener el hidróxido de aluminio.

El uso del ácido nítrico para la extracción de la alúmina de los minerales respectivos, presenta la desventaja de ser poco económico con respecto al proceso con ácido sulfúrico. Asimismo como es un enérgico oxidante ataca la madera u otros materiales orgánicos similares de las instalaciones, produciendo peligrosos compuestos inflamables. En general el mineral pulverizado es atacado, en caliente, por ácido nítrico diluido.

De acuerdo a la patente de Halvorsen (51) la descomposición de la arcilla se facilita por digestión con el 40% de ácido nítrico durante diez horas, a la presión de cuatro atmósferas. Según Goldschmidt y Ravner (52), se puede descomponer la Labradorita o rocas similares, mediante los óxidos de nitrógeno y vapor de agua, calentando a 300-600° C. Para eliminar el hierro calientan previamente el mineral a 500° C en atmósfera reductora, tratando de aumentar así la solubilidad de la alúmina en el ácido nítrico, mientras que el hierro (reducido al estado de  $Fe_3O_4$ ) resulta prácticamente insoluble. Los nitratos de aluminio y potasio pueden separarse por cristalización fraccionada o bien tratando con ácido nítrico concentrado en el que el nitrato de potasio es soluble. El ácido utilizado es luego diluido y empleado en el proceso de digestión.

Las sales de aluminio obtenidas en los procesos ácidos descrip-



tos, sufren distintos tratamientos para la obtención de la alúmina. En muchas patentes se recomienda el agregado de hidróxido de amonio; se forma así un precipitado coloidal de hidróxido de aluminio que trae dificultades en el filtrado y lavado. Este precipitado adsorbe parte de las sales e incluye sales básicas de aluminio difíciles de separar por lavado con agua. Halvorsen (53) calienta la mezcla de aluminio y amoniaco en autoclaves, durante varios días. Otro investigador (54) facilita la precipitación usando un digestor a la presión de 10-15 atmósferas. Buchner y sus colaboradores (55) utilizan exceso de solución concentrada de hidróxido de amonio y solución de sulfato de aluminio también muy concentrada o cristales de dicha sal. En este último caso el precipitado de hidróxido de aluminio se presenta en forma de cristales pseudomorfos que se pueden filtrar y lavar con cierta facilidad, como se ha demostrado en escala semi industrial.

También se han utilizado para precipitar el hidróxido de las sales de aluminio: carbonatos de amonio, sodio o calcio, óxido de magnesio, sulfuro de sodio, etc.

#### PROCESOS TERMICOS

La calcinación de alumbres y sulfato de aluminio a fin de obtener la alúmina, ha sido objeto de numerosas investigaciones. En general se verifica en dos fases: primeramente se elimina el agua de humedad y parte del agua combinada, calentando a 180-300° C; luego se descompone la sal anhidra calcinando a 900° C. aproximadamente, formándose entonces alúmina, oxígeno y anhídrido sulfúrico. En el secado se originan dificultades ya que el sulfato se disuelve

en el agua de cristalización si la temperatura es alta y se forman costras que dificultan el pasaje del vapor de agua hacia fuera de la masa y el del calor aplicado al interior de la misma. Para obviar este inconveniente algunos investigadores recomiendan calentar gradualmente durante el secado.

Tilley (56) calienta el alumbre potásico a 80-85° C, durante algunas horas en corriente de aire, para eliminar así más de la mitad del agua de cristalización; luego calienta a 800-1000° C. Para facilitar la descomposición del sulfato en la segunda etapa de calentamiento se suelen agregar agentes reductores como el carbón en polvo, azufre, etc. Froelich (57) facilita con el descenso de presión la descomposición de sulfato de aluminio.

El nitrato de aluminio a su vez, ha recibido distintos tratamientos térmicos a fin de obtener la alúmina. Según Goldschmidt (58), calentando a unos 300° C una mezcla de nitrato de aluminio y nitratos alcalinos o alcalinotérreos se descompone primero aquel, dando una alúmina que puede filtrarse y lavarse con cierta facilidad. El nitrato férrico se elimina en este caso calentando previamente a 150° C, pero el de aluminio ya comienza a descomponerse a 140° C., de modo que el óxido de hierro que se forma y elimina contiene algo de alúmina. Para asegurarse de la completa descomposición del nitrato de aluminio se recomienda calentar la mezcla de éste y los nitratos alcalinos hasta 400° C. Mejor proceso, parece ser, partiendo del nitrato básico de aluminio (que cristaliza prácticamente libre de hierro) que se calienta con descenso de presión. (59)

Por último, pueden citarse los procesos de extracción de la alúmina, cuya fundamental característica consiste en el uso de eleva-

das temperaturas, obtenidas generalmente en hornos eléctricos, donde las impurezas de los minerales aluminosos son reducidas al estado metálico separándose así de la alúmina.

CALIDAD DE LA BAUXITA PARA EL ATAQUE CON ACIDO SULFURICO

Para la extracción de la alúmina de la bauxita mediante el ácido sulfúrico, esta última debe reunir ciertas condiciones a fin de que el ataque sea lo más completo posible.

En lo que respecta al agua de humedad se exigen cifras que oscilan entre el 1,5 al 4 %. La planta de Dalecardia (Washington), establece una humedad máxima del 1,5%; la de Kansas City fija una cifra no mayor del 4 %, mientras que la planta de Montebello (Baltimore) da un límite del 2%.

Un valor aceptable para el agua de constitución de la bauxita (que corresponde en su mayor parte a los óxidos de aluminio), es el del 29 %; pudiendo tolerarse hasta un 28 % como mínimo. Mediante el tratamiento térmico de aquel mineral el agua de constitución, claro está, disminuye, y si bien la riqueza en alúmina aumenta, la solubilidad de esta última en hidróxido de sodio o ácidos minerales decrece proporcionalmente al aumento de la temperatura de calcinación (60). Willstater y Kraut (61) al tratar distintas muestras de alúmina - con o sin calentamiento previo - con hidróxido de sodio o ácido clorhídrico a diferentes concentraciones, obtienen los siguientes resultados:

<u>Muestra</u>	<u>1 % OHNa</u>	<u>1 % ClH</u>	<u>15 % ClH</u>
1	Insoluble	Muy poco soluble	Calentando soluble sólo en parte
2	Facilmente soluble	Solución coloidal	Calentando soluble

<u>Muestra</u>	<u>1 % OHNa</u>	<u>1 % ClH</u>	<u>15 % ClH</u>
3	Insoluble	Muy poco soluble	Calentando soluble

La muestra 1) corresponde a una alúmina obtenida por precipitación con amoníaco concentrado y en exceso, calentando durante mucho tiempo; la muestra 2) se refiere a alúmina precipitada en la misma forma que la anterior, pero calentando poco tiempo; en cuanto a la muestra 3) se trata de alúmina precipitada con amoníaco a gran dilución sin calentamiento.

El proceso de la deshidratación térmica de los hidróxidos de aluminio naturales y artificiales, a pesar de los numerosos y calificados trabajos publicados, no ha sido hasta la fecha completamente dilucidado, existiendo al respecto algunas contradicciones. Según Phillip y Hancock (62), la gibbsita pierde su agua de combinación a temperaturas relativamente bajas: 150-250° C, mientras que el diásporo la pierde rápidamente calentando a 400-500° C. Guichard (63), al estudiar la deshidratación de la alúmina precipitada con amoníaco en diferentes condiciones, llega a la conclusión de que el trihidrato de aluminio obtenido por precipitación en frío, se destruye entre los 50 y 100° C. El bihidrato, que se prepara calentando a ebullición, se descompone a 200° C. En cuanto a la bauxita por él ensayada, se descompone a 500° C. Blanc (64), coincide con Guichard, e interpreta sus datos experimentales entendiendo que el trihidrato que se obtiene en frío al estado amorfo, tratando soluciones de aluminio con álcalis, y la gibbsita cristalizada ( $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ ), se descomponen cerca de los 60° C. El bihidrato que se obtiene al estado amorfo al precipitar en caliente, se deshidrata rá-

////

pidamente a 200 ° C; en tanto que el monohidrato ( $Al_2O_3 \cdot H_2O$ ), obtenido por deshidratación lenta del bihidrato y trihidrato - entre 100 y 200° C - se deshidrata completamente a temperaturas ligeramente superiores a 500 ° C.

Milligan (65) entiende que la gibbsite es estable hasta 145°C, deshidratándose completamente entre 145 y 200° C. Este investigador establece que no hay evidencia de que se forme un bihidrato intermedio durante el calentamiento. Según Mitscherlich, la gibbsite empieza a perder el agua de combinación a los 230° C; a los 280° C perdería solo dos moléculas de agua y la molécula restante si se calienta al rojo.

Hackspill y Stempf (66), reemplazan el método gravimétrico para determinar la pérdida de agua mediante la medida de la presión del vapor de agua puesto en libertad durante el calentamiento del mineral. Calentando gibbsite artificial hasta 200° C no se observa desprendimiento de agua de constitución. A los 220° C comienza la deshidratación irreversible, que termina a los 280 ° C; a esta temperatura queda un 14% de agua (diásporo), que se elimina totalmente calentando a 550° C. Calentando una bauxita ferruginosa (17,9 % de agua de constitución; 53,7 %  $Al_2O_3$ ; 21,3 %  $Fe_2O_3$ ; 5,2 %  $SiO_2$  y 3,1 %  $TiO_2$ ), observan que a 280° C el mineral retiene un 43 % de agua; a los 500° C un 15 % y ya a los 650°C la deshidratación es completa. Con otra bauxita (17,3 % de agua de combinación;  $Al_2O_3$  66,3 %;  $SiO_2$  6,6;  $TiO_2$  5,5% y  $Fe_2O_3$  3,5 %), comprueban que a los 370 ° C ha perdido el 30% de agua de constitución; a los 500° C el 70 % y a los 700° C queda deshidratada. Con una bauxita rica en sílice y pobre en hierro (13,3 % agua de combinación; 59,4 %  $Al_2O_3$  ;  $SiO_2$  23,0 % ;

TiO<sub>2</sub> 3,2 % y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2,7 %), las pérdidas en agua de constitución son las siguientes: a 400° C el 15%; a 500° C el 60% y a 620° C el 100%. Finalmente, partiendo de una bauxita muy rica en sílice (casi su totalidad al estado de caolín: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O), constituida por 15% agua de combinación; 59,4% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 37,5% SiO<sub>2</sub>; TiO<sub>2</sub> 2,7% y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,5%, observan que a los 500° C pierde el 20% del agua de constitución y a los 750° C se deshidrata totalmente. Estos investigadores establecen que no hay evidencia que se forme un bihidrato intermedio al calentar el trihidrato.

Maffei (67) compara una bauxita de Pocos de Caldas (Brasil) con otra de Les Baux (Francia), a las que deseca previamente a 140° C y luego analiza, obteniendo los siguientes resultados:

Bauxita	Pocos de Caldas	Les Baux
Insoluble en SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> %	2,70	0,49
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> "	61,80	59,00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> "	3,10	25,10
TiO <sub>2</sub> "	0,92	3,48
Pérdida por calcinac <sup>o</sup>	31,40	12,20

Y obtiene, luego de un calentamiento hasta 700° C, los siguientes valores:

Temperatura	Deshidratación %	
	Pocos de Caldas	Les Baux
150° C	0	5
200	3	7
250	60	8
300	80	10
400	88	16
450	90	25
480	92	70
500	93	78
600	97	90
700	97	97

Donde se observa que cerca del 70% del agua combinada de la bauxita de Pocos de Caldas es eliminada entre las temperaturas de 250 a 300° C en tanto que para la bauxita de Les Baux, ello se verifica entre 450 y 500° C.

Finalmente, La Lande, Mc.Carter y Sanborn (68), analizan cuatro tipos de bauxita, previamente calentados a 104° C hasta constancia de peso, cuyos resultados se hallan contenidos en la siguiente tabla:

////

Bauxita	Arkansas I	Arkansas II	Guayanas Inglesas	Francia
Pérdida por calcinación %	22,76	31,12	30,18	12,46
$\text{Al}_2\text{O}_3$ "	55,81	59,69	59,45	57,42
$\text{SiO}_2$ "	10,08	4,90	6,79	5,22
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ "	2,72	2,24	1,42	23,41
$\text{TiO}_2$ "	2,63	2,05	2,16	1,49

De acuerdo a este análisis y al obtenido por el análisis térmico diferencial, calculan la composición mineralógica cuantitativa:

Caolinita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) %	21,7	10,5	11,6	12,8
Gibbsita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )	72,3	84,9	82,2	-
Bohmite ( $\text{AlO} \cdot \text{OH}$ ) (a)	-	-	-	63,2
Anatasa ( $\text{TiO}_2$ ) %	2,6	2,0	2,2	1,7
Hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) %	2,7	2,2	1,4(b)	26,7

(a) Igual fórmula que el diásporo, diferenciándose de este último por su mayor solubilidad en solución de hidróxido de sodio.

(b) Probablemente presente como limonita.

Para estos investigadores la gibbsita se descompone entre 260 y 315,6° C.

////



Estudian el proceso de deshidratación de la bauxita por calentamiento en horno rotativo y logran los siguientes valores para el mineral de Arkansas tipo I (28,76 % de agua de constitución):

Temperatura Grados C.	Agua de constitución %	Pérdida de agua % de agua
204.4	28.0	2.64
260.0	26.8	6.81
287.8	15.4	46.45
315.6	8.7	69.75
343.3	7.9	72.53
371.1 (½ hora)	7.4	74.27
371.1 (1 hora)	7.1	-
371.1 (5 horas)	6.7	-
371.1 (10 horas)	5.9	-
371.1 (20 horas)	5.5	-
398.9	6.5	77.40
426.7	6.0	79.24
454.4	5.4	81.22
482.2	3.9	86.44
537.8	1.88	93.46
618.9 (½ hora)	1.18	95.89
618.9 (1 hora)	1.06	-
618.9 (5 horas)	0.80	-
618.9 (20 horas)	0.49	-
732.2	0.78	97.23
871.1	0.00	100.-

Las cifras del agua de constitución se obtienen calentando el mineral durante 30 minutos hasta alcanzar la respectiva temperatura, y luego otros 30 minutos a esa temperatura, salvo lo indicado entre paréntesis. Se observa que a 260° C se elimina una pequeña cantidad de agua de combinación. Entre 260 y 315,6 ° C la deshidratación se acelera grandemente, eliminándose alrededor del 70% del agua de constitución, y es sólo del 7 % entre 315,6 y 454,4 ° C. Ya a los 871,1° C la pérdida es total. Para las otras bauxitas emayadas, el proceso de deshidratación es similar, salvo en la bauxita francesa, como puede observarse en la siguiente tabla:

Temperatura Grados C.	Arkansas	Guyana Francesa	Francia
	% Agua de constitución		
260,8	-	15,2	-
315,6	8,7	-	11,07
415,3	7,5	7,5	-
571,1	6,9	7,1	10,75
598,9	6,2	6,2	-
626,7	5,4	5,6	10,56
654,4	4,3	5,2	-
682,2	3,9	2,8	8,58
510,0	3,2	-	1,90
537,8	-	-	1,19
648,9	-	-	0,43

El porcentaje de agua eliminada es entonces:

315,6	72,1	-	11,2
626,7	80,7	81,5	15,5
682,2	87,5	90,7	31,1
510,0	89,7	-	86,7
648,9	-	-	96,6

Volviendo al tema de la calidad de la bauxita para su empleo en la elaboración del sulfato de aluminio, podemos agregar que además de los límites fijados para el agua de humedad y de constitución, es conveniente trabajar con mineral con alto tenor en alúmina, soluble en ácido sulfúrico, y mínimo en óxido férrico. Para el óxido de aluminio se puede fijar como cifra mínima el 58 % y para el óxido férrico el 5,5% como máximo. Restan el anhídrido silícico y el óxido de titanio cuya suma correspondería al 6 % del mineral aproximadamente.

Según recomiendan la mayor parte de las fábricas de sulfato de aluminio, la bauxita destinada al ataque con ácido sulfúrico no debe dejar un residuo mayor del 10% sobre tamiz Iram 149 micrones (o N° 100 Tyler de 1600 mallas por centímetro cuadrado) (69). Moliendas más finas o más gruesas no son satisfactorias; en el primer caso porque la fineza de las partículas dificulta la sedimentación; en el segundo caso el ataque por el ácido sulfúrico es más dificultoso.

#### ELABORACION DEL SULFATO DE ALUMINIO PARTIENDO DE LA BAUXITA Y ACIDO SULFURICO

El sulfato de aluminio obtenido por ataque de la bauxita (de bajo por ciento de hierro y sin tratamiento químico previo) con ácido sulfúrico, se utiliza directamente en muchas plantas de depuración de aguas, dado que no llega a tener en general más del 2 % expresado en óxido férrico. Además el hidróxido férrico que se forma en contacto con el agua a tratar tiene propiedades floculantes que le asemejan en mucho al hidróxido de aluminio, y en algunas plantas sustituye a este último en los procesos de clarificación del agua.

Cuando la eliminación del hierro que impurifica el sulfato de aluminio se hace necesaria (fábricas de papel, por ejemplo), se pueden aplicar diversos tratamientos que exigen, por lo general, un control técnico riguroso. Teniendo en cuenta, verbigracia, la diferencia del producto de solubilidad de los hidróxidos de aluminio y de hierro, que son del orden  $10^{-15}$  y  $10^{-36}$ , respectivamente, algunos investigadores han tomado buena nota de ello para separar el hierro, basándose en que para conseguirlo puede regularse la concentración de iones hidroxilos del medio. En efecto, mientras el hidróxido férrico precipita totalmente con pH inferior en algo a 3, en cambio, el aluminio comienza a precipitar con pH algo superior a 4. Claro está que esta separación, dado el estrecho margen indicado, no es cuantitativa; pero queda el recurso de tratar nuevamente el insoluble formado por hierro y aluminio con hidróxido de sodio, aprovechando así la propiedad anfótera del último, que pasa como aluminato soluble.

En muchas patentes figura la separación del hierro como ferrocianuro férrico, pero existe el dificultoso problema de la eliminación por filtración de ese precipitado coloidal. Además, si no es eliminado el exceso del agente oxidante utilizado para transformar todo el hierro al estado férrico, parte del ferrocianuro se oxida a ferricianuro y queda en la solución, impurificando así al sulfato de aluminio.

Chadwick y Kynaston (70) precipitan el hierro de una solución de sulfato de aluminio, mediante el ferrocianuro cálcico, agregando pequeñas cantidades de cobre o zinc para ayudar a la coagulación y filtración ulterior. Se obtiene a un pH de 3,2- 3,8 un precipitado

de ferrocianuro férrico que puede ser filtrado con menos dificultades. A un pH 2 el precipitado requiere varias semanas para depositarse, y filtrando después de ese lapso, se obtienen soluciones algo turbias. Asimismo, no debe olvidarse que el sulfato de aluminio se hidroliza y el precipitado de alúmina coloidal dificulta aún más este proceso.

Los oxidantes utilizados para transformar el hierro ferroso al estado férrico son variados. Semper (71) prepara sulfato de aluminio puro, precipitando el hierro con óxido plúmbico, bióxido de manganeso o permanganatos; pero estos agentes oxidantes no pueden utilizarse en escala industrial. Hood y Salamon (72) usan óxido de estaño o tungstato de sodio. Schwahn (73) trata el mineral húmedo y pulverizado con una mezcla de anhídrido sulfuroso y ozono. Patreuillean (74) recomienda también el uso de bióxido de plomo o el de manganeso. Para facilitar la floculación del plomo como carbonato usa una corriente de anhídrido carbónico.

Muller y Schlecht basándose en que el sulfato férrico básico se hidroliza más rápida y completamente que el de aluminio, precipitan aquel calentando la solución de los sulfatos a 180-200° C., durante una hora (75). Pedemonte (76) antes de atacar la bauxita con ácido sulfúrico de 41° B $\acute{e}$ ., le elimina el hierro utilizando aluminio metálico. Laur (77) neutraliza ácido sulfúrico de 50° B $\acute{e}$ . mediante digestión con bauxita y precipita el hierro utilizando zinc metálico.

Mediante cristalización o recristalización de soluciones de sulfato de aluminio impurificadas con hierro, puede eliminarse éste más o menos completamente. Para ello la solución se trata con aluminio, zinc o hierro metálicos, con ácido oxálico u oxalatos, sulfitos,

sulfuros de calcio, zinc, sodio, plomo o bario. Así un método que se emplea en la Dorr Company, es el de separación del hierro por tratamiento del sulfato formado en el ataque, por el sulfuro de bario. En estas condiciones se forma un insoluble, por doble descomposición, de acuerdo a la reacción siguientes:



Si se tratase de un hierro al estado ferroso no habría inconveniente alguno y la reacción se llevaría a cabo en forma análoga:



Los insolubles, constituidos por sulfato de bario y sulfuros de hierro se separan del sulfato de aluminio cuidando la regulación de la concentración hidrogeniónica.

También se recomienda partir de una solución hirviente de sulfato de aluminio impurificado, de densidad 1,39, y enfriarla rápidamente mediante insuflación de aire comprimido, separándose los cristales de sulfato de aluminio por centrifugación. Hurter (78) propuso eliminar el hierro del sulfato de aluminio calentando la masa al rojo oscuro en presencia de cloruros; en esta forma el hierro es separado como cloruro volátil. También se ha sugerido calcinar los sulfatos de aluminio y de hierro aprovechando que este último se descompone y puede obtenerse así sulfato de aluminio puro al separarlo por filtración y lavado, del óxido de hierro formado.

Además de la separación del hierro del sulfato de aluminio elaborado a partir de la mezcla bauxita-ácido sulfúrico, existe el problema de la eliminación del insoluble en agua, que es grande con

bauxitas ricas en sílice y bióxido de titanio. Para ello se utiliza la cola en la cantidad de 45 a 180 gramos por cada 100 kilogramos de bauxita empleada. El agregado de cola debe hacerse después de la eliminación del hierro, cuidando de que la solución acuosa de cola no pase de 90° C. Si la temperatura fuese mayor de 95°C, la cola pierde efectividad y tiende a dispersar el precipitado; si es menor de 65°C. la floculación se hace muy lentamente, debido al aumento de viscosidad de la solución. Para obtener buenos resultados de sedimentación debe conservarse la temperatura entre 85° y 90° C. y agitar fuertemente para homogeneizar.

Entre los procedimientos industriales de preparación de sulfato de aluminio partiendo de la bauxita pulverizada y ácido sulfúrico podemos citar;

- 1) Método de la Planta de Dalecardia (Washington D.C.) (79). Se basa este proceso discontinuo en una patente de C.P. Hoover. Se emplean tanques de acero forrados con plomo, de 38 metros cúbicos cada uno, los cuales se cargan con 7360 kilogramos de ácido sulfúrico de 60° Bé. que se diluye con agua hasta tener un ácido de 45° Bé. aproximadamente. Luego se agregan alrededor de 3680 kilogramos de bauxita, amortiguándose la reacción con corriente intermitente de agua pulverizada. El sulfato de aluminio obtenido - unos 11.000 kilogramos - se diluye con agua hasta lograr una solución de 30° Bé. la que después de ser agitada convenientemente con aire comprimido, es analizada por el método de White, basado en titulaciones con hidróxido de bario. Se obtiene un aprovechamiento del 90% de la alúmina de la bauxita.

- 2) Método de Perry. (80). Parte de una papilla de bauxita (cuyo 75% pasa por tamiz N° 200-6400 mallas por  $\text{cm}^2$ -), obtenida de una mollienda por vía húmeda, a la que se agrega cantidad suficiente de ácido sulfúrico para dar una solución de 40° Bé. aproximadamente. Durante veinte horas se agita mecánicamente la masa, manteniendo una temperatura de alrededor de 103° C. por medio de serpentinas con vapor de agua a 60 libras de presión.
- 3) Método de la Repartição de Aguas e Esgotos (Brasil). La bauxita es calcinada a 650° C. en hornos de reverbero y luego pulverizada. El mineral se coloca en una cuba de ataque, que es de madera recubierta por chapa de plomo de 5 mm de espesor, añadiendo la cantidad necesaria de ácido sulfúrico de 50° Bé., mezcla que luego se calienta a 110° C. por medio de vapor indirecto a 3-4 atmósferas de presión. Se añade entonces agua hasta lograr una concentración de 35-40° Bé. Obtenida esta concentración se hace actuar nuevamente el vapor de agua para facilitar la reacción y conseguir el máximo ataque, concentrando hasta unos 45° Bé. La temperatura se mantiene alrededor de los 115° C. y se efectúa agitación mecánica. Una vez que se comprueba que el ataque ha sido bien efectuado se sigue calentando hasta 58° Bé., a 110° C., y entonces se vierte el líquido caliente en moldes de madera dura desarmables, de 2m de lado, colocados debajo de las cubas de ataque. Se pinta las paredes internas de dichos moldes con una mezcla de caolín y agua con el objeto que el producto no se pegue a la madera. Sobre las masas, antes de extraerla de las cubas, se hace un ensayo de contralor con violeta de genciana; si el color



vira al verde, se añade mayor cantidad de bauxita siguiendo el calentamiento hasta neutralización. El tiempo total de ataque es de 8 a 9 horas (desde la mezcla bauxita y ácido, hasta la extracción de las cubas de ataque). La planta puede fabricar unas 9 toneladas diarias de sulfato de aluminio de 15-16% de óxidos útiles en la depuración de aguas.

- 4) Método de Moldenke (81). Ataca bauxita con ácido sulfúrico de 60-66° Bé., de acuerdo a la alúmina contenida en el mineral, manteniendo la temperatura entre 260 y 315° C.; se desprenden vapores de anhídrido sulfúrico durante el ataque. Una vez logrado el estado granular de la masa, se agrega agua en cantidad necesaria para formar una torta de sulfato de aluminio, separándose el insoluble mientras la mezcla está caliente. Con posterior filtración y concentración de la solución, se obtiene el producto cristalizado.
  
- 5) Método de la American Cyanamid Company. En la cuba de ataque revestida de plomo químico se diluye el ácido sulfúrico hasta obtener una concentración de 40° Bé., llegando la temperatura a unos 105° C. Si el ácido de que se parte es de 60° Bé. se calienta con vapor de agua, no así si es de 66° Bé. pues la temperatura obtenida por hidratación es suficiente. Se agrega luego la bauxita, poco a poco, tardando esta operación de 30 a 45 minutos. Cuando declina la violencia de la reacción, se inyecta suficiente vapor de agua para mantener la temperatura y al mismo tiempo la agitación de la masa. Se diluye después con agua hasta unos 36° Bé. y se deja decantar el insoluble

(se favorece esta separación con el agregado de cola a razón de 135 gramos por tonelada de sulfato de aluminio). A veces el insoluble se leviga y el líquido de lavaje se usa para diluir el ácido sulfúrico a emplear. La solución acuosa de sulfato de aluminio se concentra, calentando con vapor indirecto a 125° C., en tanques de madera revestidos de plomo y ladrillos a prueba de ácidos, separándose por enfriamiento el sulfato de aluminio. Durante la digestión se añaden virutas y polvo de aluminio metálico en tal forma que la mayor parte de la sal férrica se transforma en ferrosa. Con dos cubas de ataque de 20 metros cúbicos cada una, se fabrican alrededor de 10 toneladas diarias de sulfato de aluminio (82).

- 6) Método de la Dorr Company. Para 25 toneladas de bauxita de 50% de óxido de aluminio se agregan 59 toneladas de ácido sulfúrico de 50° Bé., en tanques revestidos de plomo antimoniado. El ataque dura de 8 a 9 horas, incluidas en ese tiempo todas las operaciones de carga y mezcla. La solución obtenida, de una densidad de 50° Bé. puede solidificar a 75° C., de manera que debe mantenerse la temperatura; en épocas muy frías se inyecta vapor de agua. La temperatura debe ser sostenida en las cercanías del punto de ebullición con un líquido de 50° Bé a unos 115° C. y para un líquido de 45° Bé. a 105° C. La densidad no debe exceder de 50° Bé. por el peligro de cristalización, ni bajar de 45° Bé. para no disminuir la fuerza de la reacción. Una vez cumplido el ataque se lleva a 30-35° Bé. Los cálculos de producción indican de que por medio de tres lavajes sucesivos pueden apro-

# NOTAS

vecharse 99,7% del sulfato fabricado. El agua total, para una bauxita de 0,31 % de agua de humedad, es aproximadamente de 34,37 toneladas, repartidas así:

Agua del ácido empleado	22,10 ton.
Agua de combinación de la bauxita usada ( $\text{Al}_2\text{O}_3, 2 \text{H}_2\text{O}$ )	4,41 "
Agua de humedad de la bauxita	1,25 "
Agua de la reacción	6,61 "

- 7) Método de la Planta de Montebello (Baltimore) (83). Se utiliza una bauxita con agua de humedad no mayor del 2 % y con un 57 % de óxido de aluminio como mínimo. En la elaboración se emplean cubas de acero revestidas de plomo, de 75 metros cúbicos cada una. Se diluye ácido sulfúrico de 60° Bé. con agua a 18° C. y una vez lograda la temperatura de 52° C. debido a la hidratación, se agrega bauxita poco a poco, hasta completar la carga, en un lapso tal que los agregados parciales amortiguen la reacción violenta que se produciría si el agregado se hiciese de una sola vez. Poco después se registran temperaturas entre 107 y 113° C. y luego de un período de media hora de franca ebullición la masa empieza a descender. Terminada la reacción, se diluye con agua hasta obtener una solución de sulfato de aluminio y de hierro al 10%. Cada cuba produce unas 8 toneladas, tardando el proceso completo en cada fabricación alrededor de una hora y media. El calor de reacción entre el ácido y los óxidos de la bauxita es suficiente para calentar la mezcla a la temperatura necesaria de digestión; no se utiliza por lo tanto ca-

lor auxiliar. En cuanto a la agitación de la masa, se aprovecha la propia de la reacción. Partiendo de 261 kg. de bauxita y 508 Kg. de ácido sulfúrico de 60° Bé. (que se diluye con 23 Kg. de agua), se obtiene aproximadamente 1 tonelada del producto.

- 8) Planta de Kansas City N.J. (84). Se utiliza ácido sulfúrico de 53° Bé. y una bauxita con 4% de agua de humedad y 5% de óxido férrico como máximos y no menos de 54% en óxido de aluminio. Una vez terminado el ataque, que se efectúa en tanques de acero revestidos de plomo, el producto es recogido en piletas de cristalización, previamente pintadas con lechada de cal para evitar que se adhiera el producto. Anualmente fabrica de 5 a 6 millones de toneladas.
- 9) Planta Little Falls. N.J. Se mezcla en proporciones adecuadas bauxita en polvo y ácido sulfúrico de 50° Bé., en una serie de pequeños tanques (alrededor de un metro cúbico de capacidad cada uno), y se agita mecánicamente. La masa se descarga en moldes en donde se obtiene un producto de 10 centímetros de espesor.
- 10) Método continuo de Spicer (85) (H.N.Spicer.Estados Unidos Pat. 1604427). Se parte de una bauxita cuya composición media puede expresarse así: Agua de humedad, 3,34 %; pérdida por calcinación, 23,20 %; insoluble en ácido sulfúrico, 18,87 % (el tenor en sílice varía entre 5 y 18 %); óxido de aluminio, 52,03 y 1,2 % de óxido férrico. Para la elaboración del sulfato de aluminio, la bauxita se pulveriza en molinos Raymond Bross, que dan en 8 horas alrededor de 25 toneladas de mineral que pasa el 95% por tamiz de 6400 mallas por centímetro cuadrado. Luego se eleva a un aparato colector por medio de corriente de aire regulada.

Se utilizan tres digestores tipo Dorr, recubiertos de plomo anti-moniado, los cuales trabajan en serie y se hallan dispuestos en cascada. En el primer digester se agrega ácido sulfúrico de 60° Bé, luego la bauxita (25 toneladas por día) y además una corriente regulada de líquido proveniente del lavado de berras de anteriores fabricaciones. Se calienta con vapor de agua a 15 libras de presión, manteniendo una temperatura de 105-110° C y una densidad a esa temperatura, de 46 a 48° Bé. El contralor de la acidez se efectúa tomando 5 ml de solución que se diluyen con 300 ml de agua destilada y se agregan 2 ml de solución acuosa de tropeolina 00 de 0,00 de 0,001 g por litro; de acuerdo a este ensayo se agrega o no bauxita. En el último digester el hierro se separa agregando SBa (riqueza 70%), en la proporción de 1,8 Kg por tonelada de bauxita. La solución obtenida se diluye a 30° Bé y se elimina el insoluble con el agregado de cola. Finalmente, una vez que dicha solución contiene menos de 1% de sulfato ferroso y alrededor de 0,25 % de insoluble, se concentra con vapor indirecto hasta 62° Bé y se deja solidificar en moldes, en donde se obtiene un producto de 5 centímetros de espesor, que posteriormente se muele.

Cada carga produce alrededor de 8,170 Kg de sulfato de aluminio de 17 % de óxido de aluminio combinado como  $(SO_4)_3Al_2$ , 18 H<sub>2</sub>O y 0,4 % de alúmina no combinada.

- 11) Método de E.D. García (86). República Argentina Pat. N° 45.241). Parte de una bauxita molida cuyo 90% pase por tamiz Iram 149 microns de abertura de malla (1600 mallas por cm<sup>2</sup>), que se lleva a un tanque de desleído donde se mezcla con cantidad suficiente

////

de agua - aproximadamente un 80% del peso del mineral - manteniendo homogénea la mezcla mediante inyección de aire comprimido. Una vez efectuada la mezcla agua-bauxita, se envía al tanque de ataque, en el que el ácido sulfúrico puede echarse poco a poco al mismo tiempo que la papilla (con lo que se reduce el tiempo de elaboración), e después, aprovechándose así el calor de hidratación del ácido y el calor de formación del agua. Mientras se agrega el ácido se mantiene una corriente de aire comprimido a 60 libras de presión, hasta la terminación del ataque. El tiempo empleado para el agregado del ácido es de unos 4 minutos por tonelada de mineral, y la cantidad a agregar, que depende de la riqueza en óxidos de la bauxita, debe ser suficiente para que al mezclarse con el agua se obtenga una densidad de 51° Bé a 15° C.

El producto puede descargarse tal cual en cubetas de cristalización o disolverse previamente en agua. En el primer caso durante la descarga se inyecta aire comprimido en la parte inferior de la cuba de ataque, para lograr una torta de sulfato de aluminio porosa y, por ende, más fácilmente soluble. En el segundo caso es conveniente disolver el producto hasta obtener una concentración de alrededor del 20% en coagulante del 18% de óxidos útiles (la suma de los óxidos de aluminio, hierro y titanio que intervienen en el proceso de la coagulación). Esta concentración permite una rápida sedimentación del insoluble, constituido en su mayor parte de ácidos silíceo y titánico, pequeñas cantidades de óxidos de aluminio y de hierro y alúmino silicatos.

## EXPERIENCIAS REALIZADAS

El objeto principal de este trabajo es el de fijar un método de laboratorio que permita con suficiente aproximación determinar el tanto por ciento de alúmina atacable industrialmente, en forma tal de poder apreciar el grado de atacabilidad sin necesidad de recurrir a ensayos de tipo industrial.

Ello tiene gran importancia si se considera que en la casi totalidad de los procesos de molienda debe recurrirse a una torrefacción ligera de la bauxita para poder acelerar el rendimiento del producto pulverizado y si se tiene en cuenta que elevaciones no muy apreciables de temperatura pueden influir en forma notable sobre la pérdida de agua de constitución de los hidróxidos, empobreciéndose así el mineral en productos de mayor facilidad de ataque por la acción directa del ácido sulfúrico.

Así por ejemplo, la bauxita natural-mineral denominado crudo de Arkansas- que tiene aproximadamente un 29% de agua de hidratación, calentada alrededor de 180° C ya empieza a perder parte de dicha agua, llegando a eliminarse cerca de un 3,5% si la temperatura se mantiene a 200° C. Si se sigue calentando una elevación de 60° C origina un aumento de dicha pérdida que llega al doble de la cifra anterior; pero si tan sólo elevamos 18° C más, la pérdida de agua llega ya a la cifra apreciable de un 53% de la cantidad original de agua.

Esto equivale a afirmar que existe una zona de temperaturas, a las cuales es fácil llegar, en razón de tratarse de temperaturas que pueden registrarse fácilmente en ciertos lugares de los hornos

de secado, por defectos de diversa naturaleza, en la que por fuerza han de producirse deshidrataciones que conspiran luego contra el ataque por ácido sulfúrico en condiciones industrialmente económicas.

Desde el punto de vista económico aparte de lo que representa la pérdida de unidades de alúmina sin atacar, se tiene también el aumento de residuos insolubles, que impurifican el producto si se trata de la llamada torta de alumbre (alum-cake), o pueden obligar a recargar precios de coste del proceso (instalaciones y mano de obra) en el caso de purificación de productos, como por ejemplo la obtención del sulfato de aluminio puro o purificado.

Los trabajos que hemos realizado al respecto, han sido en síntesis los siguientes:

- 1) Análisis de la bauxita
- 2) Cálculo para determinar las variaciones de temperatura experimentadas por un sistema en el que se forma sulfato de aluminio a partir del ácido sulfúrico y bauxita en los casos siguientes:
  - a) Agregado del ácido sobre la bauxita y b) Agregado de la bauxita sobre el ácido.
- 3) Análisis del coagulante elaborado y determinación de los óxidos útiles solubilizados por el ácido sulfúrico en función del tiempo.
- 4) Ataque de la bauxita, en baño de aceite, con ácido sulfúrico a distintas concentraciones, con variación de tiempo.
- 5) Método de laboratorio utilizando baño de aceite en el cual la



bauxita es atacada por el ácido sulfúrico a temperatura constante, en forma análoga a la de las cubas de elaboración industrial.

- 6) Con el procedimiento propuesto, determinar la solubilización de los óxidos útiles en bauxita calentada a distintas temperaturas.

### 1) ANÁLISIS DE LA BAUXITA

Como tarea previa se procedió a recoger y analizar la bauxita pulverizada que se utilizaría en las cinco fabricaciones de ensayo. Para ello se sacaron sendas muestras del mineral, de la cinta transportadora que lo conducía a las cubas de ataque, obteniéndose alrededor de cuatro kilogramos de bauxita para cada fabricación.(87)

A las muestras se les practicó las siguientes determinaciones:

Agua de humedad. Se obtuvo la humedad de las distintas muestras, calentando para cada caso dos gramos de bauxita a 105-110° C, repitiéndose el calentamiento hasta constancia de peso (88).

Agua de constitución: Se determinó la cifra de agua de constitución calcinando 1000° C, hasta peso constante. No se observó la presencia de carbonatos que podrían aumentar la pérdida por calcinación.

Residuo insoluble en ácido sulfúrico. De las muestras de bauxita, cuya totalidad pasaba por tamiz Iram de 149 micrones de abertura de malla, se tomaron dos gramos y se colocaron en un vaso de precipitación de 250 ml, se agregó 50 ml de ácido sulfúrico (1:1) y se calentó en baño de arena hasta desprendimiento abundante de vapo-

res de anhídrido sulfúrico. Durante el calentamiento se cubrió el vaso con un vidrio de reloj. Una vez enfriado se agregó 150 ml de ácido clorhídrico (5:95), calentando a ebullición hasta solubilización completa de las sales formadas. Se filtró en caliente con papel S.S. 589, banda blanca, se lavó el insoluble con ácido clorhídrico (5:95), en frío, y luego con agua destilada caliente. Se evaporó el filtrado hasta desprendimiento abundante de vapores blancos. Se retiró el vaso y una vez frío se agregó 100 ml de agua destilada y se calentó a ebullición, manteniendo constante el volumen por agregado de agua. Se filtró en el mismo filtro que contenía el insoluble de la operación anterior. Se lavó el residuo con ácido clorhídrico (5:95) frío y luego con agua caliente hasta eliminación de las sales solubles. El filtrado se llevó a 500 ml. En cuanto al residuo insoluble en ácido sulfúrico se calcinó a 1000° C hasta constancia de peso (89).

Oxidos útiles. ( $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  y  $TiO_2$ ). Sobre 100 ml del filtrado anterior - equivalente a 0,4 gramos de bauxita - se determinaron los óxidos útiles, por triplicado, en la siguiente forma: los 100 ml del filtrado se diluyeron con unos 100 ml de agua destilada y después de agregar unas gotas de ácido nítrico, se calentó a ebullición. Luego se agregó unos dos gramos de cloruro de amonio y tres gotas de solución de rojo de metilo, precipitando a ebullición con hidróxido de amonio hasta casi neutralización y luego con mayor agregado de éste, diluido al 1/6, hasta que el indicador viró al amarillo. Después de mantener la ebullición suave durante dos minutos, se filtró rápidamente con papel S.S. 589 banda negra, y la-

vó con solución caliente de cloruro de amonio al 1% (neutralizada con hidróxido de amonio). Se redisolvió el precipitado con ácido clorhídrico caliente (1:1) y se repitió la precipitación, lavando con solución de cloruro de amonio hasta reacción negativa de sulfatos en el filtrado. El precipitado se calcinó hasta constancia de peso (90).

Óxido de aluminio. No habiéndose observado la presencia de anhídrido fosfórico y sólo ligeros vestigios de circonio y cromo en las distintas muestras analizadas, se halló el óxido de aluminio restando de la suma de óxidos totales las de los óxidos de hierro y de titanio.

Oxido de hierro. Se partió de 100 ml de solución primitiva, se agregó 12 ml de ácido clorhídrico d 1,19, se hirvió y se adicionó, gota a gota, solución de cloruro estannoso hasta decoloración del líquido. Después de haber enfriado y diluido la solución con unos 50 ml de agua destilada, se le agregó 5 ml de solución de cloruro mercuríco (saturada), 5 ml de solución sulfofosfórica y tres gotas de solución sulfúrica de difenilamina. Finalmente se tituló con solución 1/20 N de dicromato de potasio, hasta coloración violácea (91).

Oxido de titanio. En un tubo de Nessler de 100 ml, se midió 20 ml de la solución primitiva (equivalente a 0,08 gramos de bauxita) y se agregó: 5 ml de ácido sulfúrico d 1,84, 2 ml de ácido fosfórico d 1,71 y 2 ml de agua oxigenada al 3% (10 v), y finalmente se llenó el Nessler hasta el enrase. La intensidad del color amarillo obtenido en el tubo problema se comparó con el de los tubos tipos

///

(partiendo de solución de sulfato de titanio en la que 1 ml = 0,001 g de óxido de titanio).

Ensayo de tamizado. Se practicó partiendo de 100 gramos de bauxita, con tamis Iram 149 micrones de abertura de malla.

Los resultados obtenidos para las muestras de bauxita correspondientes a las cinco fabricaciones industriales de coagulante, están representados en la siguiente tabla:

Fabricación N°	1	2	3	4	5
Agua de humedad	0,77	0,72	0,76	0,70	0,80
Agua de constitución g % g	28,21	28,00	28,08	28,20	27,80
Residuo insoluble en ácido sulfúrico hasta vapores fumantes	4,50	4,19	4,04	4,10	4,60
Oxidos útiles	66,44	67,00	67,02	66,92	66,74
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60,72	60,90	61,06	61,14	60,58
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,88	5,00	4,92	4,84	5,28
TiO <sub>2</sub>	0,85	1,10	1,04	0,94	0,88
No determinado y pérd.	0,08	0,09	0,10	0,08	0,06
Residuo sobre tamiz Iram 149 micrones	8,00	8,30	8,70	9,00	9,80

Para los ensayos de laboratorio se preparó una muestra única, mezclando cuidadosamente partes iguales de las cinco muestras de

////

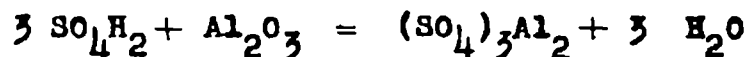
bauxita, con la siguiente composición teórica media:

Agua de humedad	%	0,750
Agua de constitución		28,06
Residuo insoluble en ácido sulfúrico hasta vapores fumantes		4,29
Oxidos útiles		66,82
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		60,88
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		4,98
TiO <sub>2</sub>		0,96
Residuo sobre tamiz Iram 149 microns		8,76

-----

## 2) VARIACIONES DE TEMPERATURA AL REACCIONAR EL ACIDO SULFURICO CON LA BAUXITA

La reacción que se verifica entre la alúmina de la bauxita y el ácido sulfúrico, la podemos representar por la siguiente ecuación:



Esta reacción cuya fuerza exotérmica es manifiesta por la gran cantidad de agua producida a expensas de los hidrógenos del ácido sulfúrico y de los hidroxilos de los hidróxidos, óxigeno de los óxidos, etc., puede regularse mediante el agregado de mayor o menor cantidad de agua, requiriéndose para los fines industriales la fijación de una cantidad que no resulte exigua, para que el ataque pueda llevarse a cabo con formación de una masa suficientemente viscosa a la temperatura de fabricación, ni excesiva para que el ataque no sufra

////

aminoración por dilución.

Hemos calculado la forma de agregado del ácido sulfúrico para sacar una conclusión si es más conveniente añadir el ácido concentrado sobre la papilla de bauxita, o si resulta mejor agregar la bauxita sobre la mezcla ácido-agua, obtenida de antemano.

Tomemos para los dos casos cantidades iguales: bauxita 10.000 Kg. ácido sulfúrico 21,800 kg de 77% de riqueza y agua de mezcla 6.000 kilogramos.

Tiempo de añadido del ácido sobre la bauxita: 30 minutos. De la bauxita sobre el ácido: 25 minutos.

Se supone el sistema aislado térmicamente y sin evaporación de agua, aunque esto es incorrecto y se hace con el único fin de comparar ambos procesos, pues la evaporación del agua pone en juego grandes cantidades de calor, como veremos al referirnos a las correcciones por evaporación.

Datos necesarios

Peso molecular del agua:	18
Peso molecular del ácido sulfúrico	98
Peso molecular del sulfato de aluminio	342,12
Calor de formación del $(SO_4)_3Al_2$ , a partir del óxido de aluminio hidratado más $SO_4H_2$ aq.	62,97 Cal/mol. (92)
Calor de disolución del $(SO_4)_3Al_2$	8,1 Cal/mol (93)
Calor de dilución del $SO_4H_2$ lo hemos calculado utilizando la siguiente fórmula:	

$$Q = \frac{n \times 17,860}{n \quad 1,7983} \text{ Cal/mol de } SO_4H_2 \quad (94)$$

////

Esta fórmula da el calor desprendido al mezclar un mol de ácido sulfúrico con n moles de agua.

Calor específico de la solución de  $(SO_4)_3Al_2$  : 0,87

Calor específico de la bauxita: 0,18

Calor específico del ácido sulfúrico: 0,34

Nota: Los cálculos se han efectuado sobre las décimas partes de las cantidades.

Primer caso. Agregado de ácido sulfúrico sobre bauxita.

Como el agregado se hace en forma continúa en 30 minutos, podemos suponerlo dividido en seis porciones de cinco minutos cada una.

Se calcula la elevación de temperatura a cada una de estas porciones de cinco minutos.

En 21.800 kg de ácido de 77% hay 16.800 kg de ácido sulfúrico de 100% y 5.000 kg de agua. Por lo tanto en cada cinco minutos se añade (la décima parte): 280 kg de ácido y 83,5 kg de agua. Los 280.000 gramos de ácido sulfúrico contienen 2.857 moles y dan 325,7 kg de sulfato de aluminio, lo que es igual a 952,3 moles. Esto da un total de  $62,97 \text{ Cal/mol} \times 952,3 \text{ moles} = 59.966 \text{ Calorías}$ , desprendidas cada cinco minutos por la formación del sulfato de aluminio. En esta reacción se forman 2.857 moles de agua, o sea 51,43 kg lo que hay que tener en cuenta para la dilución del ácido.

En cuanto al calor de disolución es igual a  $8,1 \times 952,3$  o sea igual a 7.714 Calorías para la solución del sulfato de aluminio formado cada cinco minutos. Supondremos constantes estas cifras para cada intervalo de cinco minutos, aunque es un dato aproximado.

////

Cálculos para cada intervalo de cinco minutos. Calor de dilución del ácido sulfúrico. El ácido añadido tiene una concentración de 1 mol de ácido sulfúrico para cada 1,63 moles de agua.

Luego de los cinco primeros minutos, la concentración resultante es de 1 mol de ácido sulfúrico para 14,4 moles de agua, lo cual corresponde a un calor de dilución de 7,38 Cal/mol de ácido sulfúrico (aplicando la fórmula citada). Esta última cifra se obtiene restando del efecto térmico correspondiente a  $n = 14,4$  el de los moles de agua que lleva inicialmente el ácido de 77%, o sea  $n = 1,63$ . Como en este lapso se añaden 2.857 moles de ácido sulfúrico resultan 21.085 Calorías.

En los segundos cinco minutos, el ácido pasa de una concentración de 1 en 1,63 moles a 1 en 17,1 moles, lo cual corresponde a un efecto térmico de 7,61 Cal/mol de ácido sulfúrico, o sea un total de 21.741 Calorías.

En el tercer lapso de cinco minutos, la dilución del ácido se eleva a 1 mol en 19,8 moles, en total 22.313 Calorías. En el cuarto lapso llega la dilución a 1: 21,5 y en el quinto a 1: 24,2. Consideramos los calores de dilución de los lapsos tercero, cuarto, quinto y sexto iguales.

Capacidades caloríficas. Cada intervalo de cinco minutos presenta un sistema que puede calcularse así: agua 600 kg, en forma de lechada de bauxita, más la que lleva el ácido y la que se forma en la reacción, lo que da un total de 734 kg de agua.

De sulfato de aluminio se tienen 325,7 kg, y en total, la solución de sulfato de aluminio formada pesa 1.059,7 kg, que a razón de 0,87 Cal/0° kg de calor específico da 921,94 Cal/0° de capacidad



calorífica. Además se tienen 834 kg de bauxita, lo que da una capacidad calorífica de 150 Cal/0°, la cual sumada con la de la solución de sulfato de aluminio, arroja para el sistema al final de los primeros cinco minutos, 1.072 Cal/0° para su capacidad calorífica.

Al final de los segundos cinco minutos se tiene un total de agua que llega a 669,8 kg y 651,4 kg de sulfato de aluminio, lo que da una capacidad calorífica de 1.323 Cal/0°. A la bauxita restante le corresponde una capacidad calorífica de 120 Cal/0°, lo cual hace llegar el total a 1.443 Cal/0°.

Efectuando cálculos análogos para los otros intervalos se obtienen las siguientes capacidades caloríficas: 1.814, 2.183, 2.553 y 2.923 Cal/0°.

Se puede confeccionar el siguiente cuadro con las cantidades de calor y las capacidades caloríficas correspondientes a cada uno de los lapsos de cinco minutos, que en total forman los treinta minutos en que se vierte la totalidad del ácido sulfúrico sobre la papilla de bauxita y agua.

Intervalo	Cantidad de calor	Capacidad calorífica	$\Delta t$
1	88.765 Cal.	1.072 Cal/0°	82,8°
2	89.421 "	1.443 "	62,0°
3	89.993 "	1.814 "	49,6°
4	89.993 "	2.183 "	41,2°
5	89.993 "	2.553 "	35,3°
6	89.993 "	2.923 "	30,8°

Los  $\Delta t$  se han calculado como cociente entre los valores correspondientes a las columnas segunda y tercera.

Segundo caso. Añadido de bauxita sobre ácido sulfúrico.

El proceso se lleva a cabo en 25 minutos, de manera que en cada lapso de cinco minutos se tiene: bauxita 200 kg, ácido sulfúrico neutralizado 336 kg ( 3.430 moles), lo que origina 390 kg de sulfato de aluminio que corresponden a 1.142 moles. Cada cinco minutos se producen 3.426 moles de agua que equivalen a 61,75 kilogramos.

Con estas cifras podemos decir que cada cinco minutos se tendrá 71.913 Calorías para la formación del sulfato de aluminio y 9.250 Calorías para su disolución.

Al iniciarse el proceso tenemos 1.680 kg de ácido sulfúrico y 500 kg de agua- es decir una relación de 1 mol de ácido para 1,63 moles de agua -; elevándose a la cantidad de 17.150 moles de ácido para 38.000 moles de agua, o sea 1 mol de ácido para cada 2,22 moles de agua al final de los primeros cinco minutos. Calculando con la fórmula anterior tenemos como calor de dilución del ácido sulfúrico 1,4 Cal/mol o sea un total de 24.000 Calorías.

Al final de los segundos cinco minutos la relación llegará a 1 mol de ácido para 3,5 moles de agua, lo que desprende 1,9 Cal/mol, o sea un total de 26.068 Calorías.

Para el tercer lapso se tendrá 18.007 Cal, para el cuarto 10.839 Calorías y finalmente para el quinto 4.905 Calorías.

Calculadas las capacidades caloríficas en la misma forma que en el caso anterior, se puede confeccionar el siguiente cuadro:

Intervalo	Cantidad de calor	Capacidad calorífica	$\Delta t$
1	105.163 Cal.	1.389 Cal/0°	75.6°C
2	107.231 "	1.772 "	60.5°C
3	99.170 "	2.155 "	46.0°
4	92.002 "	2.538 "	36.2°
5	86.068 "	2.921 "	29.4°

Correcciones por evaporación de agua. Como al evaporarse 1 kg de agua quita al sistema aproximadamente 570 Calorías, tendremos que restar a los aumentos de temperatura hallados, la disminución de temperatura que esta vaporización trae aparejada. En consecuencia por kilogramo de agua evaporada tenemos:

Intervalo	Agregado de ácido	Agregado de bauxita
1	0,53°/kg H <sub>2</sub> O	0,41°/kg H <sub>2</sub> O
2	0,39° "	0,32° "
3	0,31° "	0,27° "
4	0,26° "	0,23° "
5	0,22° "	0,20° "
6	0,20° "	-- "

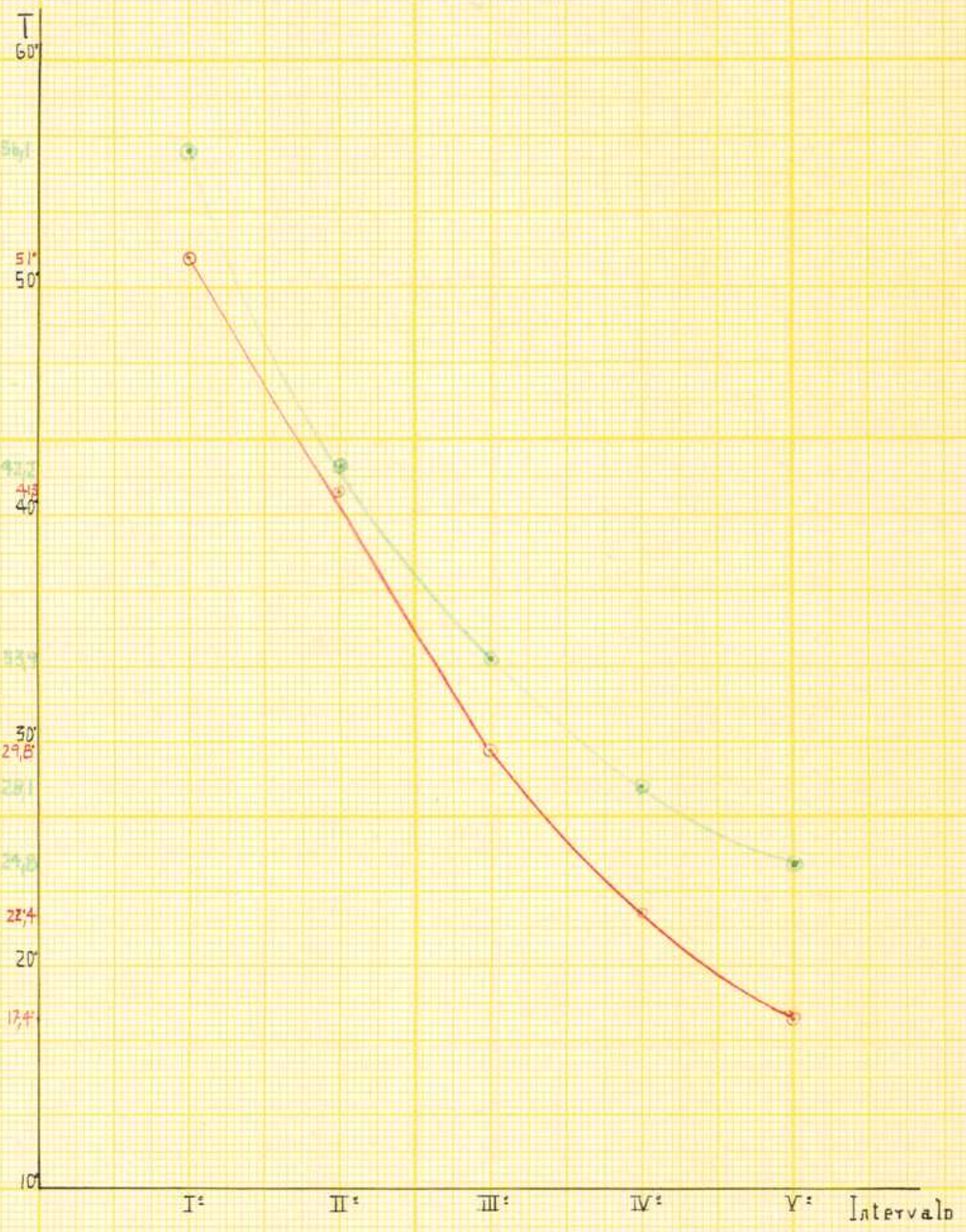
Si suponemos una evaporación de 3.000 kg producida por el proceso total (300 kg para la manera nuestra de calcular), repartidos por igual en los intervalos, se obtienen los siguientes valores:

Intervalo	Agregado de ácido	Agregado de bauxita
1	26,5° 0	24,6° 0
2	19,5° "	19,2° "
3	15,5° "	16,2° "
4	13,0° "	13,8° "
5	11,0° "	12,0° "
6	10,0° "	---

De estos valores se tiene las nuevas tablas siguientes:

Intervalo	Agregado de ácido Elevac. de temper.	Agregado de bauxita Elevac. de temper.
1	56,1° C	51,0° 0
2	42,2° "	41,3° "
3	33,9° "	29,8° "
4	28,1° "	22,4° "
5	24,8° "	17,4° "
6	20,7° "	--

En la gráfica adjunta en que están representados los datos últimos obtenidos, se observa que las temperaturas en los diversos intervalos son superiores cuando se trata del agregado del ácido sulfúrico sobre la papilla de agua y bauxita, procedimiento, en consecuencia más favorable para el ataque.



Agregado de ácido —————  
Agregado de bauxita —————

### 3) ELABORACION Y ANALISIS DEL SULFATO DE ALUMINIO

En la elaboración del coagulante sólido bauxítico, se carga la cuba de 60 m<sup>3</sup> con agua (medida por volumen), se agrega la bauxita pulverizada y se agita con débil corriente de aire comprimido para obtener una papilla homogénea. Finalmente se añade el ácido sulfúrico, que es medido por volumen (obteniendo su peso en función de la densidad), y se agita nuevamente con aire comprimido para amortiguar la reacción. El ataque se controla por solución de tropeolina 00 al 0,001 por mil (viraje PH 1,4 a 2,6). (95)

A fin de seguir la marcha de la reacción en la cuba de ataque, se sacaron muestras de la masa cada media hora, hasta que el producto se descargó en una cubeta de cristalización (pilota), agitando con aire comprimido en el momento de la descarga, para obtener un producto homogéneo y más poroso. La porosidad del material facilita su disolución ulterior en el agua a depurar. A las quince horas de estacionamiento en las pilotas se extrajeron muestras del sulfato de aluminio.

La extracción de muestras del material en elaboración se efectuó tomando porciones de 200 gramos aproximadamente, a 1,50 m debajo de la superficie de la masa y siempre en el mismo sitio.

La muestra del producto terminado se tomó de un común de 10 kg, formado por trozos extraídos en el momento de sacar el material de las pilotas. Se cuidó de elegir porciones que no estuvieran impurificadas por la sal conque se cubre el interior de las pilotas.

Los kilogramos de agua, bauxita y ácido sulfúrico utilizados y los de sulfato de aluminio obtenidos en las cinco fabricaciones, así como las temperaturas de la masa cada media hora y la del ambiente, se consignan a continuación:

////

Fabricación N°		1	2	3	4	5
Agua utilizada	Kg	4,284	4,284	4,284	4,284	4,284
Bauxita empleada	"	5,600	5,600	5,600	5,600	5,600
Acido sulfúrico de 77% utilizado	"	12,044	12,044	12,044	12,044	12,044
A la $\frac{1}{2}$ hora de ataque	°C	112	112	112	111	111
hora	"	110	110	110	110	110
$1\frac{1}{2}$ horas	"	109	109	110	109	110
2 horas	"	108	108	109	107	108
$2\frac{1}{2}$	"	108	108	107	107	107
3	"	106	106	106	106	106
Temperatura ambiente	"	24	25	24	20	19
Producto obtenido	Kg	20,607	20,753	20,808	20,955	20,855
Promedio producto	"	20,796				
Promedio aprovechamiento del aluminio		95,30%				

Las muestras de sulfato de aluminio obtenidas, que habían sido colocadas en frascos herméticamente cerrados, fueron pulverizadas e íntimamente mezcladas (96) y se pesaron 5 gramos de cada una de ellas. Se disolvieron rápidamente en pequeña cantidad de agua destilada saliente y se filtró con papel S.S. (banda blanca), agregando al filtrado, que se recoge en un matraz de 500 ml, unos 2 a 3 ml de ácido clorhídrico d 1,19 para evitar la hidrólisis. Se lava el insoluble con agua destilada fría hasta que el líquido filtrado no acusa presencia de sulfatos (97). El residuo se calcina y pesa. La cifra obtenida representa el insoluble de 5 gramos de sulfato de aluminio. Se reserva el líquido filtrado, que se lleva a volumen, a fin de utilizarlo en las determinaciones siguientes.

Para separar la pequeña cantidad de sílice que ha quedado disuelta en el líquido filtrado, se utiliza el método de precipitación por ácido clorhídrico (98) partiendo de 100 ml de solución, por duplicado.

Sobre el líquido y aguas de lavado procedentes de filtrar el ácido silícico, de cuya operación se han obtenido dos muestras con un volumen de unos 170 ml, equivalente al gramo de sulfato de aluminio, cada una de ellas, se determinan los óxidos útiles, por duplicado, en la siguiente forma:

Se añade 1 gramo de cloruro de amonio y se lleva al punto de ebullición. Se agrega entonces dos gotas de solución de rojo de metilo y se precipita con hidróxido de amonio, en cantidad suficiente para pasar al amarillo y luego dos gotas más en forma de tener un ligero exceso de amoníaco. Se hierve suavemente durante dos minutos, se filtra rápidamente por papel S.S.(banda negra), y se lava el precipitado con solución caliente de cloruro de amonio al 2% y muy ligeramente alcalinizada con hidróxido de amonio, hasta que desaparezca del filtrado la reacción de sulfatos. Se redisuelve el precipitado en ácido clorhídrico (1:2) caliente y se repite la precipitación. Se deseca el precipitado en entrada de mufla y luego se calcina fuertemente hasta peso constante (99). La cifra obtenida corresponde a la suma de los óxidos de aluminio, hierro y titanio.

Para la determinación del óxido férrico se parte de 50 ml de la solución primitiva, se agrega 10 ml de ácido clorhídrico a 1,19, se reduce la sal férrica mediante solución clorhídrica de cloruro estannoso y se valora con solución de bicromato de potasio, en forma análoga a la determinación del hierro en la bauxita.

////



El óxido de titanio se halló colorimétricamente por el método de Weller, partiendo de 50 ml de solución (equivalente a 0,50 g de sulfato de aluminio).

El óxido de aluminio se determinó por diferencia entre la suma de los óxidos de hierro y titanio y la suma de los tres óxidos obtenida, por duplicado, sobre una parte alícuota de la solución primitiva.

Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

FABRICACION N° 1

Tiempo de ataque en cuba (horas)	Insoluble en agua %	Oxidos útiles	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
½	3,16	16,28	14,89	1,26	0,13
1	2,98	16,30	14,93	1,24	0,13
1½	2,78	16,36	14,96	1,26	0,14
2	2,54	16,40	15,01	1,25	0,14
2½	2,50	16,48	15,05	1,28	0,15
3	2,21	16,60	15,18	1,29	0,14
Producto Pileta	2,51	17,24	15,79	1,29	0,16

Para los 5,600 kg de bauxita utilizada en esta fabricación, con 66,44 % de óxidos útiles, 60,72 % de alúmina, 4,88 % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 0,85% de TiO<sub>2</sub>, se tiene los siguientes totales en números redondos:

Oxidos útiles	3.721 Kg
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.400 "
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	273 "
TiO <sub>2</sub>	48 "

Luego para los 20.607 kg de sulfato de aluminio producidos en esta fabricación, se obtienen las siguientes relaciones:

Oxidos solubles	3.553 Kg
Alúmina soluble	3.254 "
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> "	266 "
TiO <sub>2</sub> "	33 "

De modo que el aprovechamiento sería:

Oxidos útiles	95,5 %
Alúmina	95,7 "
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	97,4 "
TiO <sub>2</sub>	68,7 "

FABRICACION N° 2

Tiempo de ataque en cuba (horas)	Insoluble en agua	Oxidos útiles	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
½	% 3.07	16,28	14,87	1,27	0,14
1	2,88	16,28	14,89	1,25	0,14
1½	2,59	16,32	14,91	1,26	0,15
2	2,50	16,32	15,11	1,24	0,17
2½	2,25	16,60	15,18	1,26	0,16
3	2,18	16,76	15,34	1,27	0,15
Producto Pileta	2,50	17,12	15,67	1,31	0,14

Como la bauxita utilizada tenía la siguiente composición: óxidos útiles 67,00 %; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 60,90 %; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5,00 %; TiO<sub>2</sub> 1,10 %, para los 5600 kg de mineral utilizado en la fabricación de sulfato de aluminio se obtienen los siguientes totales:

Oxidos fítilos	3.752 Kg
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.410 "
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	280 "
TiO <sub>2</sub>	62 "

Para los 20.753 Kg de sulfato de aluminio producidos, se tendrán las siguientes relaciones:

Oxidos solubles	3.553 Kg
Alúmina soluble	3.252 "
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> "	272 "
TiO <sub>2</sub> "	29 "

De donde el aprovechamiento del mineral es:

Oxidos fítilos	94,7 %
Alúmina	95,3 "
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	97,1 "
TiO <sub>2</sub>	46,8 "

FABRICACION N° 3

Tiempo de ataque en cuba (horas)	Insoluble en agua	Oxidos fítilos	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
1/2	3,10	16,32	14,92	1,28	0,12
1	2,92	16,32	14,89	1,28	0,15
1 1/2	2,67	16,36	14,97	1,25	0,14
2	2,45	16,40	15,01	1,26	0,13
2 1/2	2,38	16,48	15,08	1,26	0,14
3	2,38	16,52	15,11	1,26	0,15
Producto Pileta	2,43	16,90	15,45	1,30	0,15

Para los 5600 Kg de bauxita empleada en esta fabricación, con 67,02 % de óxidos útiles; 61,06 % de  $Al_2O_3$ ; 4,92% de  $Fe_2O_3$  y 1,04 % de  $TiO_2$ , se tiene, en números redondos, los siguientes totales:

Oxidos útiles	3.753	Kg
$Al_2O_3$	3.419	"
$Fe_2O_3$	276	"
$TiO_2$	58	"

Para los 20.808 kg de sulfato de aluminio obtenidos en esta fabricación, se tienen las siguientes relaciones:

Oxidos solubles	3.517	Kg
$Al_2O_3$ soluble	3.215	"
$Fe_2O_3$ "	271	"
$TiO_2$ "	31	"

De modo que el aprovechamiento es :

Oxidos útiles	93,7 %
Alúmina	94,0 "
$Fe_2O_3$	98,2 "
$TiO_2$	53,4 "

FABRICACION N° 4

Tiempo de ataque en cuba (horas)	Insoluble en agua	Oxidos útiles	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
1/2	3,13	16,20	14,80	1,28	0,12
1	3,02	16,24	14,84	1,25	0,15
1 1/2	2,60	16,44	15,02	1,28	0,14
2	2,38	16,48	15,06	1,27	0,15
2 1/2	2,20	16,64	15,20	1,28	0,16
3	2,10	16,88	15,44	1,28	0,16
Producto Pileta	2,42	17,20	15,79	1,34	0,17

Como la bauxita utilizada tenía la siguiente composición: 66,92 % óxidos útiles; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 61,14 %; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4,84 %; TiO<sub>2</sub> 0,94%, para los 5600 kg de mineral utilizado en la fabricación se tienen los siguientes totales:

Oxidos útiles	3.747 Kg
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.424 "
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	271
TiO <sub>2</sub>	53

Para los 20.955 kg de sulfato de aluminio elaborados, se obtienen las siguientes relaciones:

Oxidos solubles	3.604 Kg
Alúmina soluble	3.309 "
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	281 "
TiO <sub>2</sub>	36 "

De donde el aprovechamiento del mineral es:

Oxidos útiles	96,2 %
Alúmina	96,6 "
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	103,7 "
TiO <sub>2</sub>	67,9 "

FABRICACION N° 5

Tiempo de ataque en cuba (horas)	Insoluble en agua %	Oxidos útiles %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	TiO <sub>2</sub> %
½	3,05	16,20	14,77	1,30	0,13
1	2,82	16,26	14,82	1,31	0,13
1½	2,57	16,44	15,01	1,29	0,14
2	2,42	16,44	15,01	1,30	0,13
2½	2,33	16,72	15,25	1,32	0,15
3	2,06	16,88	15,42	1,32	0,14
Producto Pileta	2,43	16,94	15,43	1,36	0,15

Para los 5.600 Kg de bauxita utilizada en esta fabricación, con 66,74 % de óxidos útiles; 60,58 % de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 5,28 % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 0,88 % de TiO<sub>2</sub>, se tienen los siguientes totales:

Oxidos útiles	3,737 Kg
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,392 "
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	296 "
TiO <sub>2</sub>	49 "

Luego para los 20.855 Kg de sulfato de aluminio producidos en esta fabricación, se tienen las siguientes relaciones:

Oxidos solubles	3.533	Kg
Alúmina soluble	3.218	"
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> "	284	"
TiO <sub>2</sub> "	31	"

Entonces el aprovechamiento ha sido:

Oxidos útiles	94,5 %
Alúmina	94,9 "
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	95,9 "
TiO <sub>2</sub>	63,3 "

Por consiguiente se han obtenido los siguientes promedios de las cinco fabricaciones de sulfato de aluminio bauxíticos:

Tiempo de ataque	Insoluble en agua %	Oxidos útiles solubilizados %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	TiO <sub>2</sub> %
½ hora	3,10	16,26	14,85	1,28	0,13
1 "	2,92	16,28	14,87	1,27	0,14
1½ "	2,64	16,38	14,97	1,27	0,14
2 horas	2,45	16,45	15,04	1,26	0,14
2½ "	2,31	16,58	15,15	1,28	0,15
3 "	2,11	16,73	15,30	1,28	0,15
Producto de Pileta	2,46	17,08	15,61	1,32	0,15

Se observa que el insoluble que es de 3,10 % en el producto con media hora de ataque, va disminuyendo hasta hacerse 2,10% a las tres horas; así también la alúmina que es a la media hora 14,85 % va en aumento dando a las tres horas un 15,30 % de alúmina solubilizada.

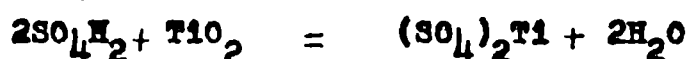
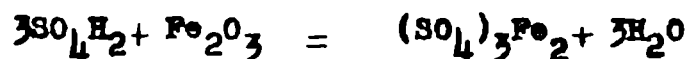
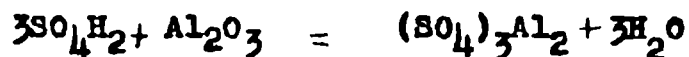
Los datos obtenidos son suficientes para demostrar que a pesar de haber, en general, paralelismo, no existe una proporcionalidad directa entre el tiempo de ataque y el insoluble, y entre aquel y los óxidos útiles.

Por otra parte se ve que las cifras halladas para el insoluble, la alúmina y el óxido férrico son máximas para el coagulante de piletas de cristalización, pudiéndose ello atribuir a una concentración del producto por evaporación del agua durante las 15 horas de estacionamiento en dichas piletas.

#### 4) ATAQUE SULFURICO DE LA BAUXITA EN BAÑO DE ACEITE

Con el objeto de determinar la acción ejercida por el ácido sulfúrico a distintas concentraciones, en contacto con la bauxita, en función del tiempo, se utilizaron soluciones de aquél al 48, 50, 52, 54 y 56 % en peso. Se partió de bauxita natural pulverizada (muestra media de la empleada en las cinco fabricaciones industriales), cuya composición centesimal era: 60,88 de alúmina; 4,98 de óxido férrico y 0,96 de óxido de titanio.

Las ecuaciones que representan la reacción entre el ácido sulfúrico y los óxidos útiles de la bauxita son las siguientes:



De modo que para los 8 gramos de bauxita que se van a utilizar (equivalente a 4,87 g de alúmina; 0,40 g de óxido férrico y 0,077 g de óxido titánico), se agregaron en cada ensayo las siguientes canti-

////



dades de ácido sulfúrico, en las que se incluye un 10 % más.

<u>Concentración del ácido</u> g % g	<u>ml agregados</u>
48	24,9
50	23,5
52	22,3
54	21,2
56	20,1

Modo de operar. En un balón Kjeldahl, bien seco, de unos 300 ml de capacidad, se introducen cuidadosamente 8 gramos de bauxita pulverizada (cuya totalidad pasa por tamis Iram 149 micrones) y los mililitros de ácido sulfúrico correspondientes a la concentración usada. Se agita la masa con movimiento circular suave a la temperatura ambiente, hasta que la solución sulfúrica haya mojado completamente a la bauxita. Luego se coloca sobre el Kjeldahl un refrigerante vertical y se calientan las sustancias reaccionantes a reflujo, en baño de aceite, manteniendo una temperatura constante de 125° C y agitando cada cinco minutos el contenido del balón para facilitar el ataque. Esta agitación no es mayormente necesaria cuando se trata de bauxita natural, pero si lo es tratándose de bauxitas calcinadas. Además se tiene la precaución al introducir el Kjeldahl en el aceite, de que este último no llegue a tocar por encima del nivel del líquido del balón.

Al cabo del tiempo fijado se retira el Kjeldahl del baño de aceite, se agrega unos 50 ml de agua destilada fría y se filtra rápidamente mediante succión con una trompa de agua que lleva adaptado un Buchner de 0,15 m de diámetro al que se le colocan dos papeles de filtro S.S. banda blanca. Al filtrado se le agrega unos 8 ml de ácido clorhídrico d 1,19, para evitar la hidrólisis.

El residuo se lava con agua destilada fría y se da por termina-

////

da la operación cuando el líquido filtrado no acusa la presencia de sulfatos. Se traslada la solución obtenida a un matraz aforado de 2 l y se diluye hasta la marca, a 20° C.

Los análisis fueron practicados en cada caso sobre 50 ml de la solución (equivalente a 0,2 g de bauxita), por triplicado, repitiendo las operaciones cuando se produjeron diferencias de más del 1%, siguiendo la técnica ya descripta.

Los cuadros y gráficos respectivos siguientes informan respecto a los resultados obtenidos con distintas concentraciones de ácido sulfúrico, figurando además los correspondientes tiempos de ataque contados a partir del instante en que el Kjeldahl con su contenido es colocado en el baño de aceite a 125° C.

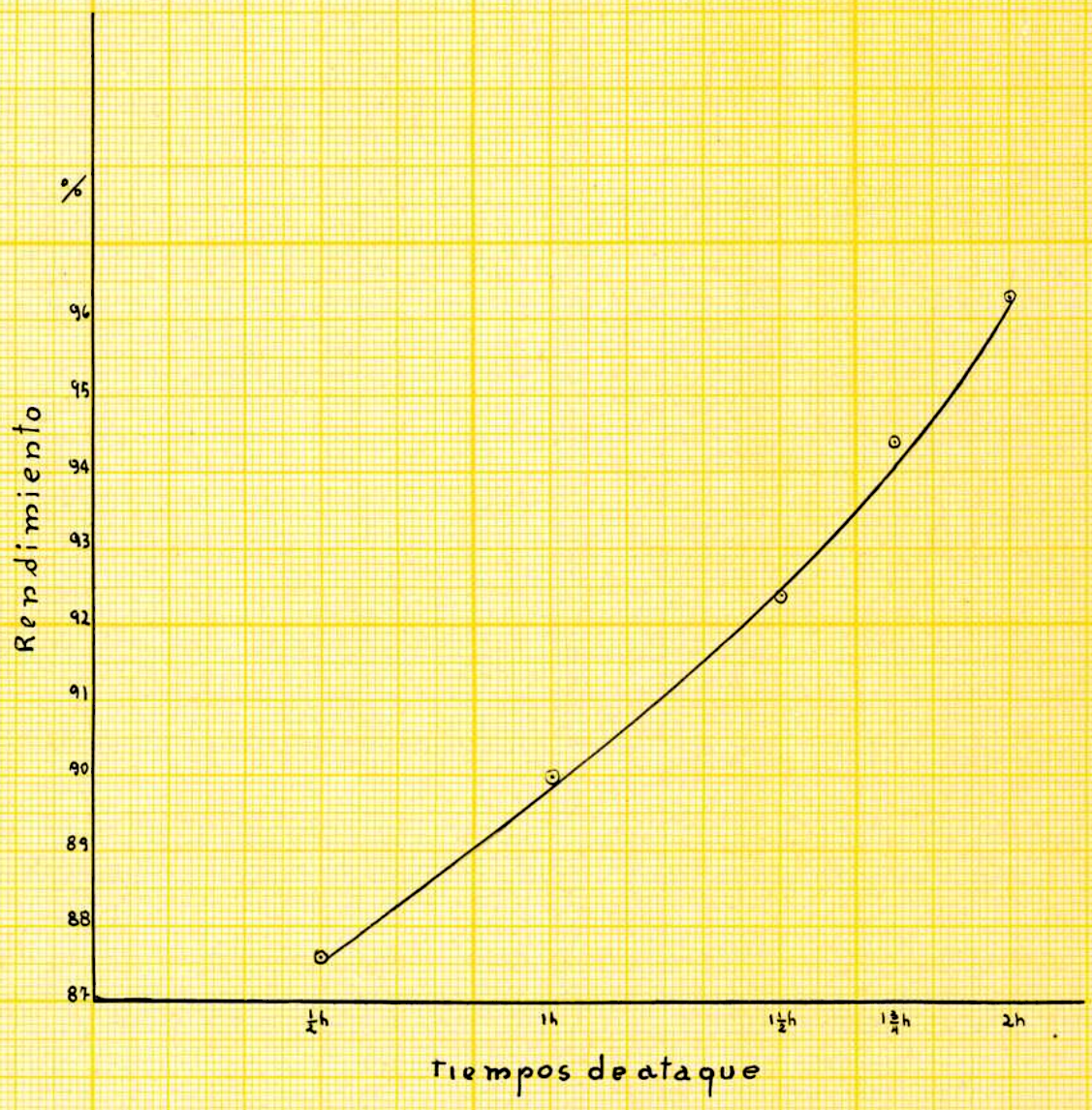
Para la extracción de los óxidos útiles de la bauxita con ácido sulfúrico de 48% en peso, se han obtenido los siguientes datos (siendo cada uno de ellos la media de tres determinaciones).

Tiempos de ataque (horas)	Oxidos presentes g	Oxidos solubles hallados g	Rendimiento %
½	0,13365	0,1170	87,54
1		0,1203	90,01
1½		0,1233	92,25
1 <sup>h</sup> 45 m		0,1262	94,42
2		0,1272	95,17

De los resultados que anteceden, así como del gráfico adjunto, en el que se representan las variaciones del rendimiento con respecto al tiempo, se observa que la bauxita utilizada en esta experiencia reacciona después de dos horas de contacto con ácido sulfúrico de 48 %, en las condiciones experimentales indicadas, con un rendimien-

Rendimientos en óxidos útiles.

Ácido sulfúrico 48%



to del 95 % de los óxidos presentes en números redondos.

No se ensayaron tiempos mayores ya que, como vamos a ver, el ataque sulfúrico de la bauxita en el baño de aceite, en las condiciones indicadas, y a las dos horas de contacto, es similar al que sufre el mineral en las cubas de elaboración industrial.

Para el ácido sulfúrico de 50% en peso, los resultados obtenidos se indican a continuación, juntamente con los rendimientos logrados en los respectivos tiempos de ataque.

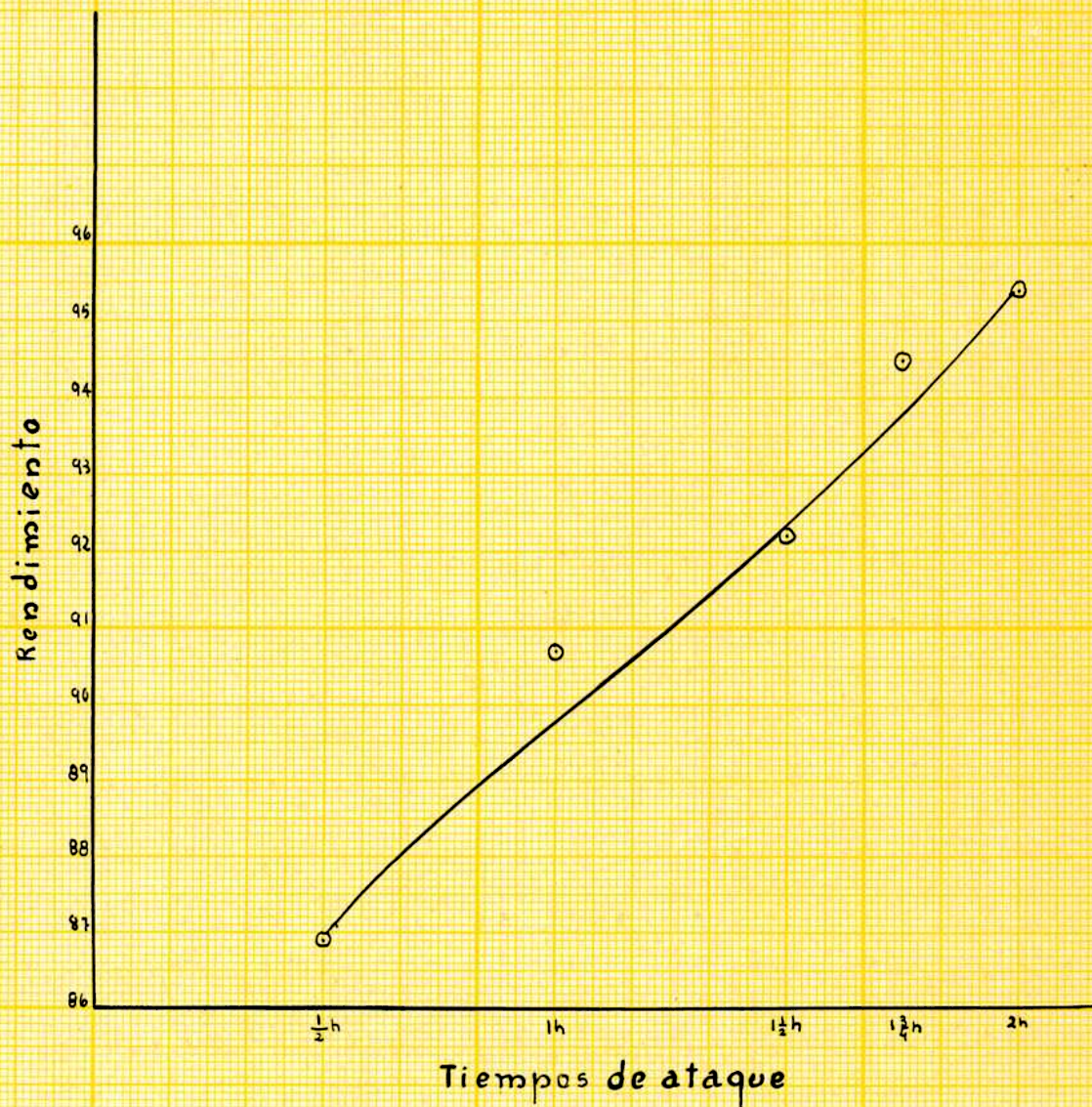
Tiempo de ataque (horas)	Oxidos presentes g	Oxidos solubles hallados g	Rendimiento %
½	0,13365	0,1163	87,01
1		0,1212	90,68
1½		0,1233	92,25
1h <sup>45</sup> <sup>m</sup>		0,1263	94,50
2		0,1275	95,40

De la observación de estos datos analíticos, así como del gráfico correspondiente, se desprende que el ataque con ácido sulfúrico de 50%, sigue un proceso análogo al del 48 %, ya que se obtiene un rendimiento con diferencias de 0,1 a 0,7 %.

Siguiendo el método descrito se ensayó con ácido sulfúrico de 52% en peso, habiéndose obtenido los siguientes resultados:

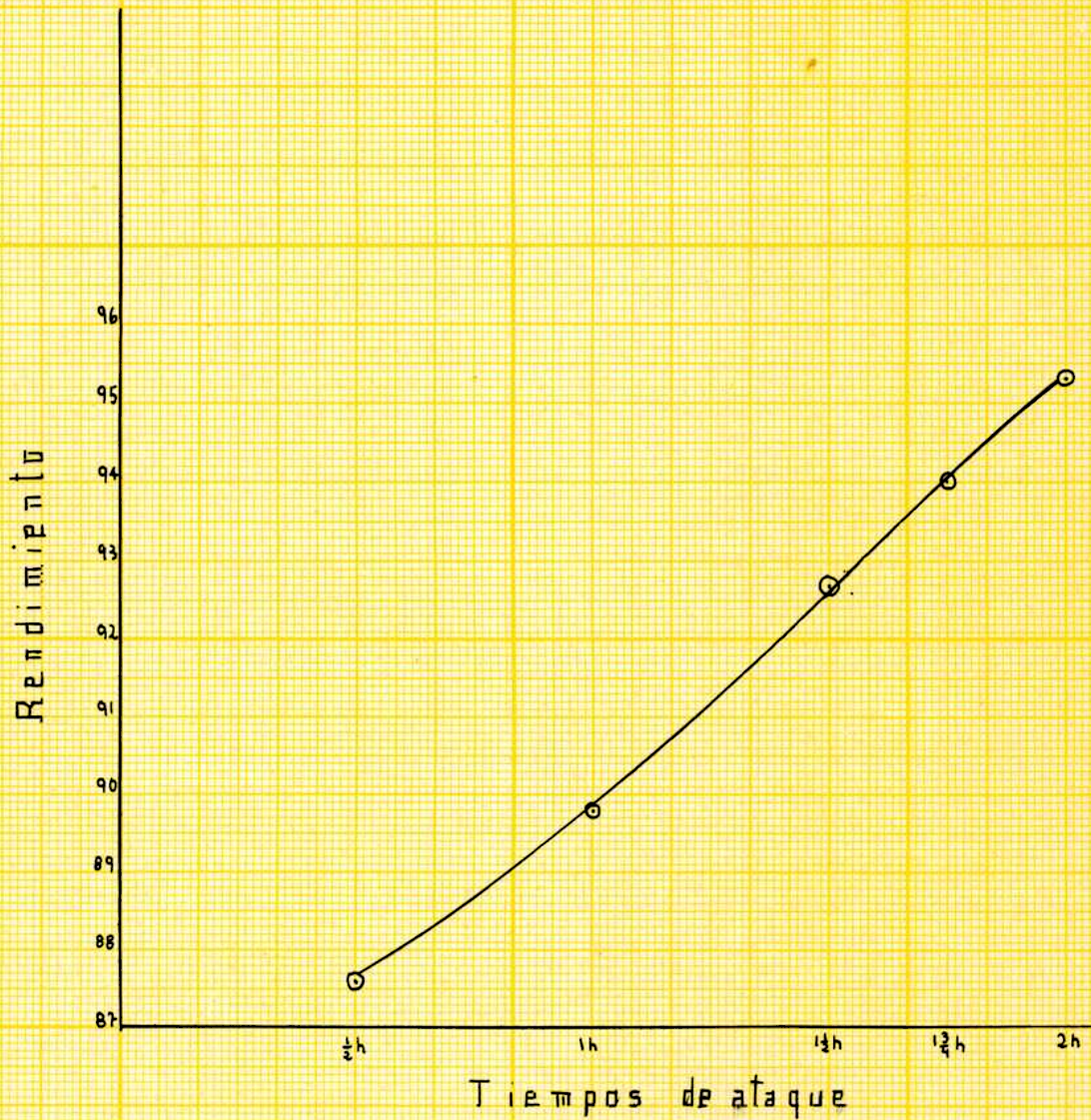
Rendimientos en óxidos útiles

Acido sulfúrico 50%



# Rendimientos en óxidos útiles

Ácido sulfúrico 52%



Tiempo de ataque (horas)	Oxidos presentes g	Oxidos solubles hallados g	Rendimiento %
$\frac{1}{2}$	0,13365	0,1171	87,61
1		0,1200	89,78
$1\frac{1}{2}$		0,1239	92,70
1 <sup>h</sup> 45 <sup>m</sup>		0,1256	93,97
2		0,1275	95,40

Según se observa en los gráficos y de la confrontación de estos datos con los logrados con ácido de 48 y 50%, los rendimientos en los distintos tiempos de ataque empleados son concordantes dentro del error experimental.

Para el ácido sulfúrico de 54% en peso, se obtuvieron los siguientes datos:

Tiempo de ataque (horas)	Oxidos presentes g	Oxidos solubles hallados g	Rendimiento %
$\frac{1}{2}$	0,13365	0,1167	87,31
1		0,1203	90,01
$1\frac{1}{2}$		0,1239	92,70
1 <sup>h</sup> 45 <sup>m</sup>		0,1262	94,42
2		0,1277	95,54

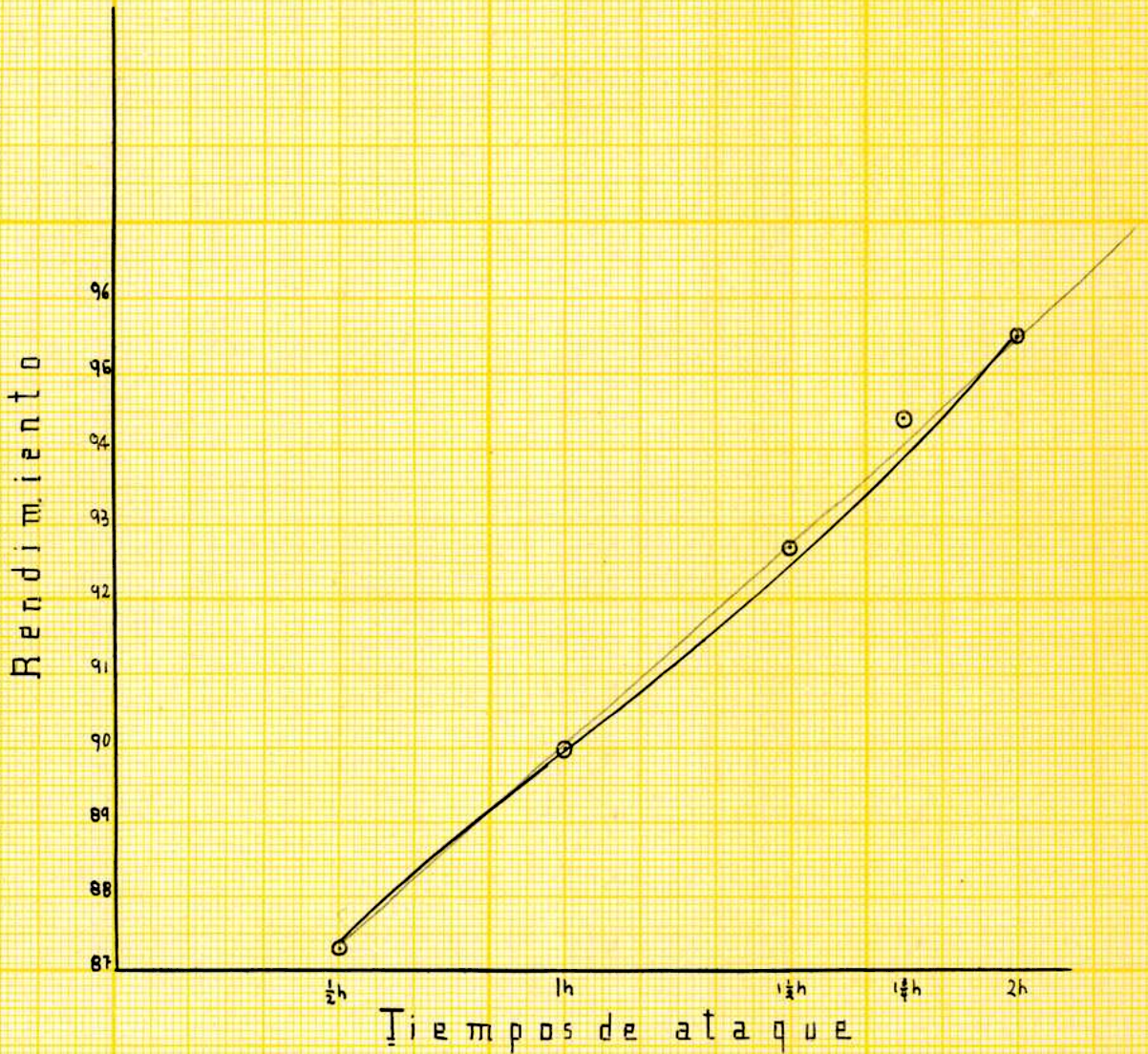
De los cuadros de análisis y de los gráficos respectivos expuestos, se infiere que existe concordancia entre los resultados obtenidos en la extracción de óxidos útiles de la bauxita con ácido sulfúrico de 48, 50, 52 o 54 %.

Finalmente, del ataque con ácido sulfúrico de 56% en peso, en

////

Rendimientos en óxidos útiles

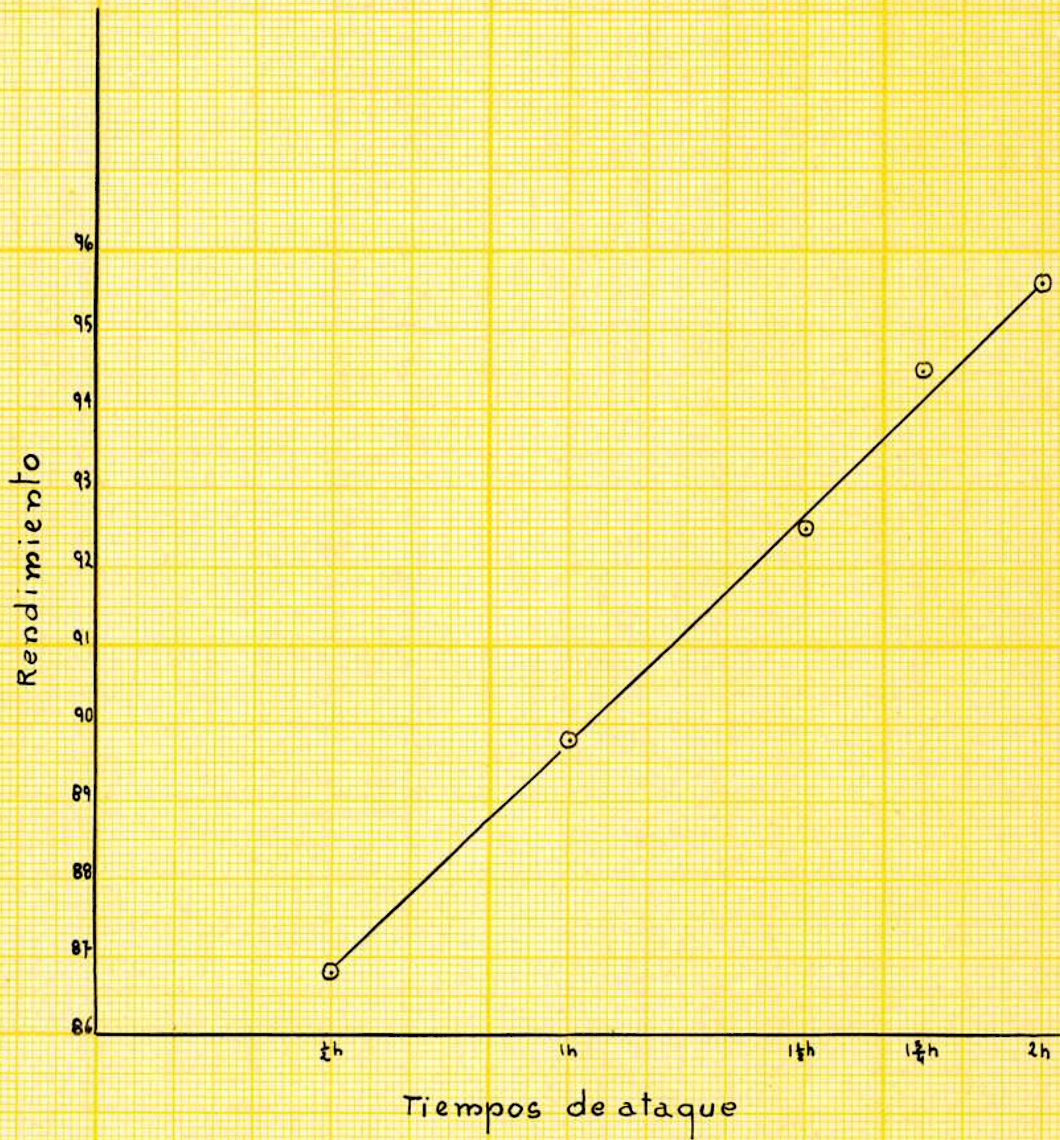
Acido sulfúrico 54%



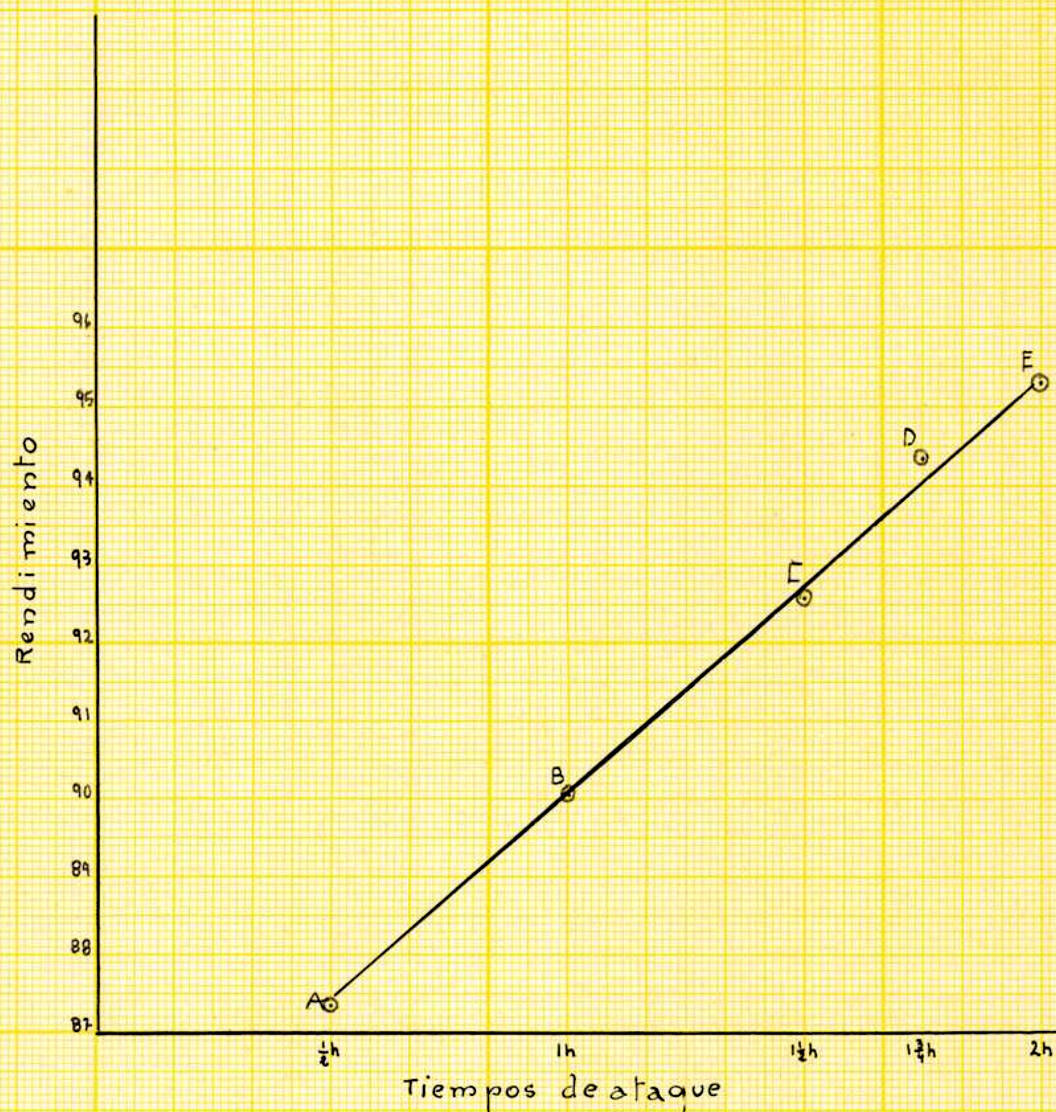


Rendimientos en óxidos útiles

Ácido sulfúrico 56%



## Promedio de las cinco experiencias



A, B, C, D, E valores encontrados experimentalmente. La gráfica de los valores comprendidos dentro de los límites de la experimentación, tiene un trazo sensiblemente rectilíneo que revela proporcionalidad entre los rendimientos y los tiempos de ataque.

función del tiempo de contacto con la bauxita y en la forma descripta, se pueden anotar los siguientes resultados:

Tiempo de ataque (horas)	Oxidos presentes g	Oxidos solubles hallados g	Rendimiento %
$\frac{1}{2}$	0,13365	0,1161	86,87
1		0,1200	89,78
$1\frac{1}{2}$		0,1236	92,48
1 <sup>h</sup> 45 <sup>m</sup>		0,1263	94,50
2		0,1276	95,47

Habiéndose obtenido como puede verse de la comparación de los distintos cuadros, diferencias máximas de 0,57% en el rendimiento a las dos horas de contacto entre la bauxita y el ácido sulfúrico a las citadas concentraciones.

De acuerdo con los datos concordantes obtenidos, en las condiciones expuestas, podemos llegar a esta conclusión: el ácido sulfúrico en concentraciones comprendidas entre 48 y 56% en peso, reacciona con análoga intensidad en contacto con la bauxita.

#### 5) METODO PROPUESTO

Como se hacía notar, el ataque de la bauxita con ácido sulfúrico a las citadas concentraciones, en el baño de aceite y en el lapso de dos horas, es comparable con el que sufre la bauxita en las cubas de elaboración industrial.

Si se toma como punto de partida la reacción que se produce en el baño de aceite entre 8 gramos de bauxita y 23,5 ml de ácido sulfú-

rico al 50% en peso (calculado conforme a la composición en óxidos útiles del mineral, más un 10% del teórico), después de dos horas de ataque y se repiten los ensayos dosando ahora la alúmina, el óxido férrico y el titánico extraídos, se obtienen las siguientes cifras:

	Solubilizado %	Rendimiento %
Oxidos útiles	63,74	95,38
$Al_2O_3$	58,24	95,66
$Fe_2O_3$	4,96	99,52
$TiO_2$	0,54	56,25

Para el sulfato de aluminio de las piletas de cristalización los resultados obtenidos se exponen a continuación, habiéndose calculado los rendimientos en base a los 20.736 kg elaborados (promedio de las cinco fabricaciones).

	Solubilizado %	Rendimiento %
Oxidos útiles	17,08	94,92
$Al_2O_3$	15,61	95,30
$Fe_2O_3$	1,32	98,46
$TiO_2$	0,15	60,02

Comparando las dos tablas precedentes se observa que los rendimientos en uno y otro caso se diferencian en el 0,46% con respecto a los óxidos útiles y de 0,40 en números redondos para el óxido de aluminio.

Es así, que los datos obtenidos en el procedimiento de laboratorio, demuestran que éste concuerda en líneas generales, en lo que respecta a la solubilización de la alúmina al estado de sulfato, con el que se emplea en la planta industrial, por lo que se estima que es apto para justipreciar el valor comercial de una bauxita destinada al ataque con ácido sulfúrico.

6) ATAQUE EN BAÑO DE ACEITE DE BAUXITA CALENTADA  
A DIVERSAS TEMPERATURAS

Partimos de una bauxita natural, pulverizada (cuya totalidad pasaba por tamiz Iram 149 micrones), la que por análisis por duplicado mediante ataque con ácido sulfúrico hasta vapores fumantes, dió las siguientes cifras:

Insoluble en ácido	%	3,80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	"	59,07
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	"	5,42
TiO <sub>2</sub>	"	1,14
Agua de hidratación	"	29,76
" " humedad	"	0,72
No determ.y pérdidas	"	0,09
Residuo sobre tamiz Iram 149 micrones	"	5,8

Esta muestra tipo se distribuyó en cinco cápsulas de porcelana y el conjunto fué calentado a 150° C durante 48 horas, retirándose entonces la primer cápsula y elevando la temperatura de las restantes a 300° C durante 48 horas; al término de este lapso se retiró la segunda cápsula. La tercer cápsula se separó después de 48 horas

a 450° C; la siguiente luego de igual tiempo a 600° C y la última des pués de igual permanencia a 750° C.

A cada una de estas muestras (conservadas al abrigo del aire), se le determinó por triplicado la pérdida al rojo (agua de hidratación), obteniéndose los siguientes resultados:

Bauxita calentada a	Temp. (° C)	%	Pérdida % de agua
Bauxita calentada a	150° C	28,88	2,95
"	300° C	5,59	81,22
"	450° C	0,93	96,90
"	600° C	0,53	98,22
"	750° C	0,01	99,97

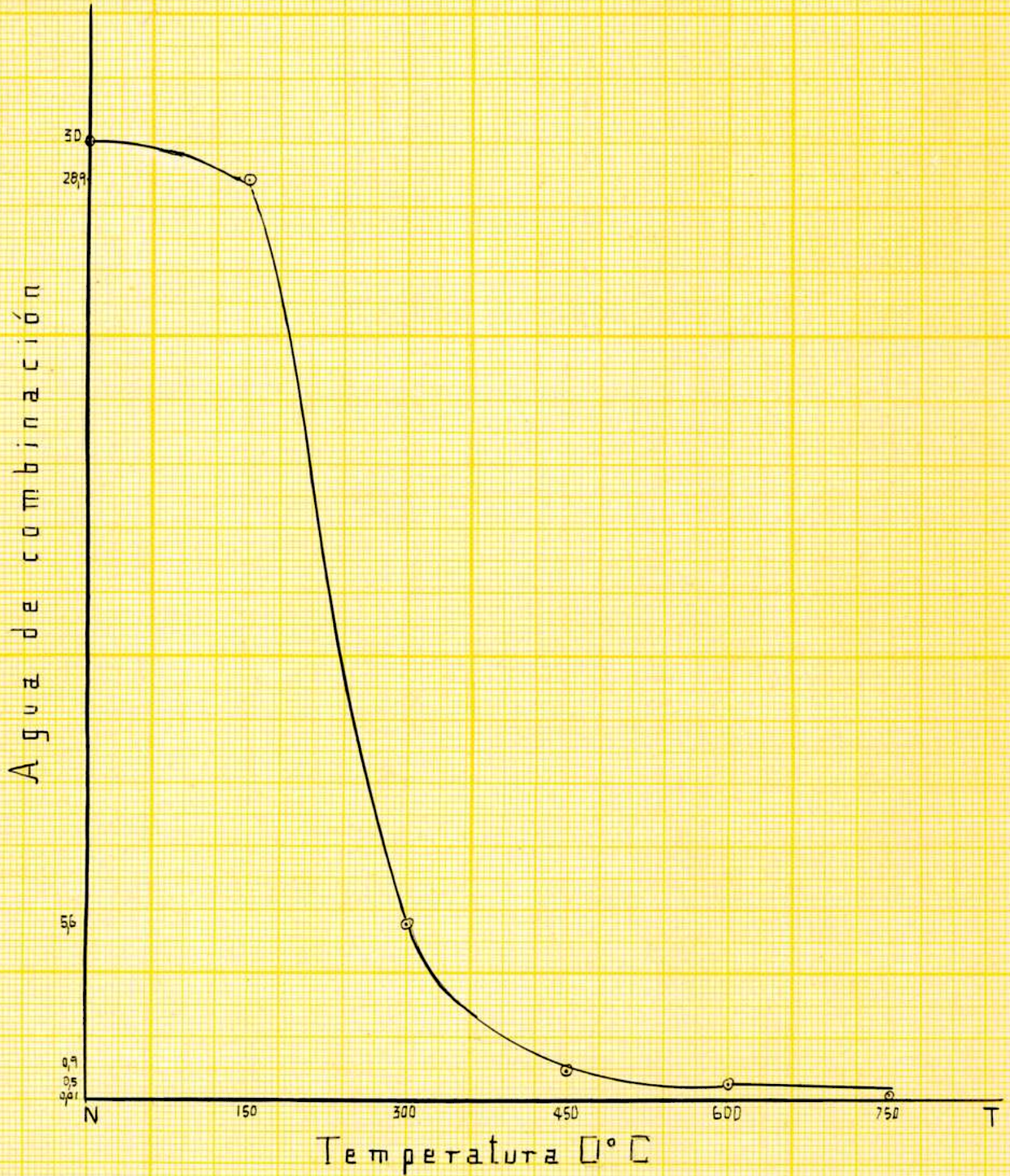
De estos datos y del gráfico respectivo se observa que a 150° C es eliminada una pequeña cantidad de agua de hidratación, pero que ya a 300° C el porcentaje de agua eliminada es de aproximadamente el 80%, siendo a 600° C del 98% y a 750° C la pérdida es prácticamente total.

A la muestra de bauxita natural y a las calentadas a las citadas temperaturas, se las sometió al ataque sulfúrico en el baño de aceite (calentando tres Kjeldahl con igual material simultáneamente), utilizando en cada caso 8 gramos de bauxita y los mililitros de ácido sulfúrico de 50%, más un 10%, requeridos conforme a la composición de la bauxita utilizada:

	ml SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> 50 %
Bauxita natural	22,9
" 150° C	23,4
" 300° "	31,1
" 450° "	32,6
" 600° "	32,8
" 750° "	32,9

////

Curva del agua de combinación  
de la bauxita.



Luego de los respectivos ataques, se analizó la parte soluble de cada Kjeldahl, por triplicado, pudiéndose anotar las siguientes cifras y confeccionar el gráfico adjunto.

LAVIETA NATURAL			
Oxido	Composición %	Solubilizado %	Rendimiento %
Totales	65,63	62,00	94,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	59,07	56,64	95,9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,42	4,64	85,61
TiO <sub>2</sub>	1,14	0,72	63,16

LAVIETA CALIENTADA A 150° C			
Oxido	Composición %	Solubilizado %	Rendimiento %
Totales	67,14	62,65	93,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60,43	57,19	94,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,54	4,72	85,2
TiO <sub>2</sub>	1,17	0,74	63,2

Rebaja de rendimiento sobre óxidos útiles % 1,27



BAUXITA CALIENTADA A 300° C			
Oxido	Composición %	Solubilizado %	Rendimiento %
Totales	89,12	74,40	83,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	80,22	67,79	84,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,35	5,72	77,8
TiO <sub>2</sub>	1,55	0,89	57,4

Rebaja rendimiento sobre óxidos útiles % 11,64

BAUXITA CALIENTADA A 450° C			
Oxido	Composición %	Solubilizado %	Rendimiento %
Totales	93,52	69,65	74,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	84,18	63,39	75,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,72	5,44	70,5
TiO <sub>2</sub>	1,62	0,82	50,6

Rebaja rendimiento sobre óxidos útiles % 21,17

BAUXITA CALIENTADA A 600° C.			
Oxido	Composición %	Solubilizado %	Rendimiento %
Totales	93,90	61,40	65,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	84,52	55,35	65,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,75	5,3	68,4
TiO <sub>2</sub>	1,63	0,75	46,0

Rebaja rendimiento sobre óxidos útiles % 30,80

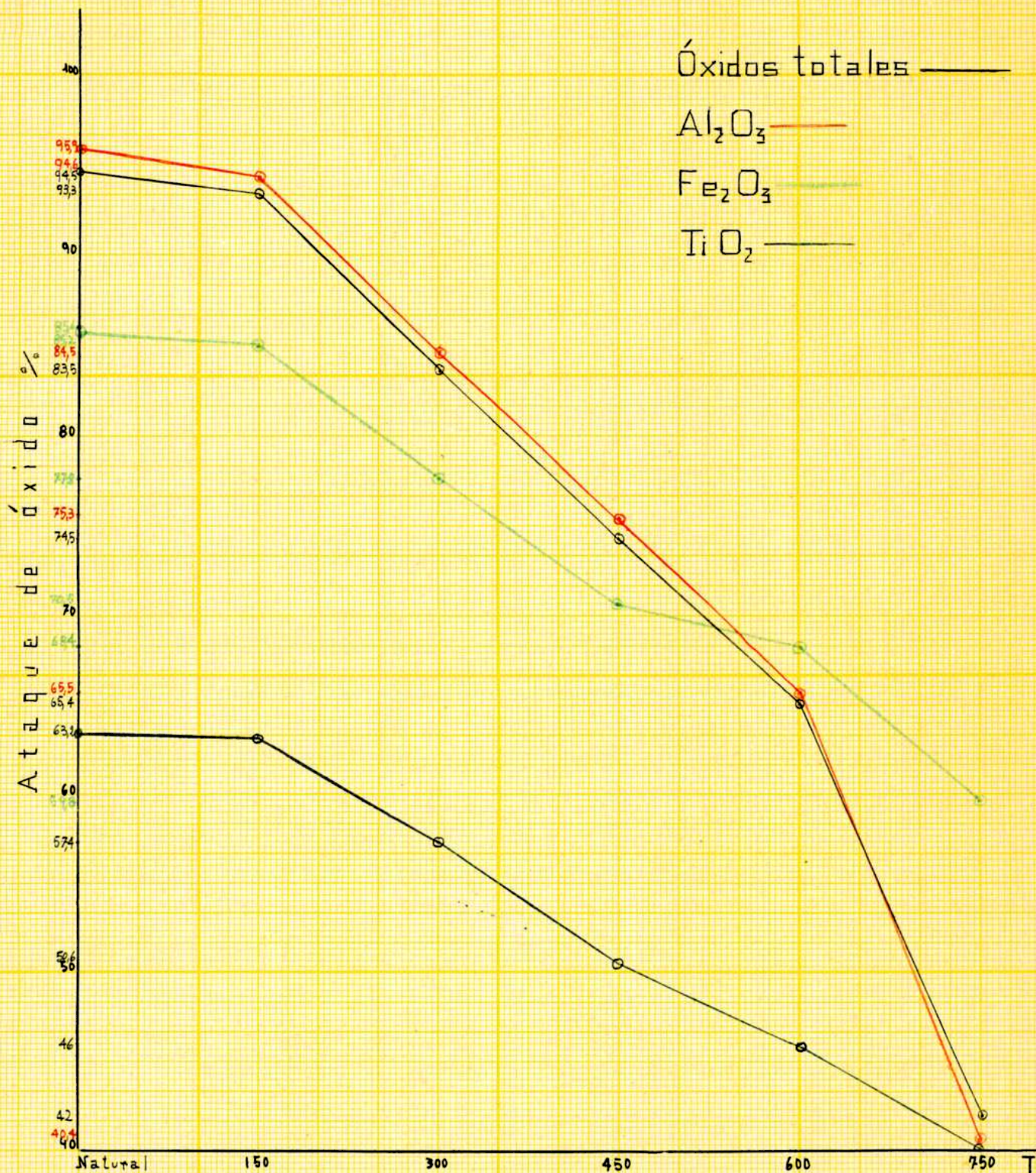
////

BAUXITA CALCINADA A 750° C			
Oxido	Composición %	Solubilizado %	Rendimiento %
Totales	94,40	39,65	42,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	84,97	34,33	40,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,79	4,66	59,8
TiO <sub>2</sub>	1,64	0,66	40,2

Rebaja rendimiento sobre óxidos útiles % 55,55

De los cuadros precedentes se puede apreciar que la cantidad de alúmina transformable en sulfato en la bauxita natural, que es de 94 % en números redondos, se rebaja a algo menos de 85% en la misma bauxita calentada a 300° C y es de aproximadamente el 40% en la bauxita calcinada a 750° C en las condiciones expuestas. De las 85 unidades que tiene el mineral calcinado a 750° C, tan sólo 34,3 unidades se etacan, quedando por tanto 50,7 unidades sin ser transformadas en sulfato de aluminio, aumentando así enormemente la cantidad de alúmina que se encuentra luego en el residuo de la parte inatacable del mineral.

# Disminución de ataque por tratamiento térmico



## CONCLUSIONES

- 1° - Considerando desde el punto de vista térmico, los procesos de ataque de la bauxita por ácido sulfúrico de concentración conveniente, sin ayuda de calor auxiliar, se puede afirmar que resulta más conveniente agregar ácido sulfúrico a una papilla de bauxita con agua, dado que las elevaciones de temperatura son mayores en esa forma de operar que las que se logran mediante el añadido de la bauxita sobre el ácido previamente diluido.
- 2° - El ácido sulfúrico, en concentraciones comprendidas entre 48 y 56 por ciento en peso - a temperatura similar a la que se opera en la industria - reacciona con análoga intensidad con bauxitas en las que predomina la Gibbsita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ).
- 3° - Basado en ello, proponemos un método consistente en atacar el mineral en balón provisto de refrigerante a reflujo, durante dos horas, a temperatura análoga a la industrial, método que da resultados comparables con los que se obtienen en las elaboraciones en gran escala y permite obtener idea clara del valor del mineral, desde el punto de vista de su facilidad de ataque.
- 4° - El método de análisis de la bauxita, llevando el ataque de laboratorio a humos sulfúricos, no permite obtener resultados de interés para fines industriales, cuando se destina el mineral al tratamiento ácido.
- 5° - La pérdida del agua de hidratación (correspondiente a Gibbsita, especialmente), ocurre a partir de los 260° C, habiendo comprobado que más del 80 por ciento del agua de hidratación se des-

prende por calentamiento a 300° C.

6°- Por ataque sulfúrico - empleando el método que propongo - llevado a cabo sobre el mineral calentado a 150, 300, 450, 600 y 750 grados centígrados, se observan rebajas de rendimientos de 1,27, 11,64, 21,17, 30,80 y 55,55 por ciento de óxidos útiles, cifras que concuerdan prácticamente con el decrecimiento de rendimiento de óxido de aluminio solubilizado. De este deducimos que para datos prácticos de laboratorio industrial puede aplicarse el método de ataque propuesto y la simple determinación de rendimiento en óxidos útiles, considerando como tales los óxidos de aluminio, hierro y titanio susceptibles de pasar al estado de sulfatos.

-----  
-----  
-----  
-----  
-----  
-----

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'J. J. Pérez', written over a horizontal line.

## B I B L I O G R A F I A

- 1) J.W.A. MELLOR - A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry - Vol. 5. Pág. 154 - 1924
- 2) H.B. WEISER - Journ.Phys. Chem. V. 24. Pág. 505 - 1920
- 3) ULLMANN - Enciclopedia de Química Industrial. Tomo 2. Pág. 332.
- 4) V. ANIELELLI. Boletín O.S.N. N° 2. Pág. 110.
- 5) C.GINI LACORTE - Merceología. (1ª parte) Pág. 270. 1941
- 6) E.J. RUSSELL - Condiciones del suelo y crecimiento de las plantas. 6a. Ed. Pág. 237. 1934
- 7) F. MAGRI - L'Ingegnere. N° 2. Pág. 151. 1939
- 8) A. ROGERS - Industrial Chemistry. Pág. 341. 5a. ed. 1931
- 9) EDWARDS-FRARY-JEFFRIES. The Aluminium Industry (1er.volumen).Aluminium and its Production. Pág. 108.1930
- 10) G.MARTIN - Industrial and Manufacturing Chemistry. Vol.2 Pág.49
- 11) E.R. RIEGEL - Industrial Chemistry. Pág. 54. 1933
- 12) J.B.UMHAU. - Bureau of Mines.Estados Unidos. Pág. 9.Abril 1936
- 13) ULLMANN - Enciclopedia de Química Industrial. Tomo 1. Pág. 312
- 14) A. PIVA - Francia. Pat. N° 351.338
- 15) E.D.KENDALL - Estados Unidos. Pat. N°1.013.022
- 16) G. LEVI. Francia. Pat. N° 344.296
- 17) P.S. PEACOCK. Estados Unidos. Pat. N° 1.030.122.
- 18) W.S. SCOFIELD y J.B.LA RUE - Estados Unidos. Pat. N° 1.494.029
- 19) P.R. HERSMAN - Estados Unidos. Pat. N° 1.191.106.
- 20) O. DIEFFENBACH. - Estados Unidos. Pat. 891.677.
- 21) F. KLEINMANN - Inglaterra. Pat. N° 266.225
- 22) B.F. HALVORSEN - Estados Unidos. Pat. N° 1.463.508
- 23) A. GRATZEL - Francia. Pat. N° 243.428
- 24) S. IKEDA - Japón. Pat. N° 34.890

- 25) H.F.D., SCHWAHN - Estados Unidos. Pat. N° 514.039
- 26) H.F.D. SCHWAHN - Estados Unidos. Pat. N° 752.927
- 27) A. SIMON.- Francia. Pat. N° 394.805
- 28) L.E. SAUNDRES y J.G. PETRIKIN. Estados Unidos. Pat. N° 364.911
- 29) BADISCHE ANILIN and SODA FABRIK - Inglaterra. Pat. N° 256.928
- 30) F. LANGFORD - Estados Unidos. Pat. N° 1.251.057
- 31) EDWARDS-FRARY-JEFFRIES - Loc. cit. Pág. 182.
- 32) Patente N° 1.037.591. Estados Unidos
- 33) G.T. LEWIS - Estados Unidos. Pat. N° 209.488
- 34) H.M. BASSET- Francia. Pat. N° 230.321
- 35) E. W. HASLUP y B.A. PEACOCK - Estados Unidos. Pat. N° 1.279.109
- 36) G.MUTH. - Alemania. Pat. N° 312.960
- 37) M.J. FUNCKE.- Estados Unidos. Pat. N° 1.945
- 38) A.PEDEMONTE - Estados Unidos Pat. N° 1.490.021
- 39) A.S. MOXHAM - Francia. Pat. N° 558.159
- 40) W.T. GIBBS - Estados Unidos. Pat. N° 772.612
- 41) E.E. DOUGHERTY - Estados Unidos. Pat. N° 1.148,156
- 42) O.M. BROWN - Estados Unidos. Pat. N° 1.492.016
- 43) SOCIETA ITALIANA POTASSA. Francia N° 559.703
- 44) R. JACOBSSON - Inglaterra. Pat. N° 269.174
- 45) O.R. HAYWARD y H.M. SCLEICHER - Estados Unidos. Pat. N° 1.415.346
- 46) J.O. MIGLIARO - Boletín O.S.N. N° 76
- 47) G.A.BLANO - Estados Unidos. Pat. N° 1.656.769
- 48) LE CHATELIER - Inglaterra. Pat. N° 413
- 49) W.T. GIBBS - Estados Unidos. Pat. N° 772.657
- 50) SEGLEM-SVENDSEN - Inglaterra. Pat. N° 279.515
- 51) B.F. HALVORSEN. Inglaterra. Pat. N° 120.035
- 52) V.M. GOLDSCHMIDT y O. REVNER. Estados Unidos. Pat. N° 1.302.852

- 53) B.F. HALVORSEN.- Estados Unidos. Pat. N° 1.333.020
- 54) NORSK HYDRO - Elek. Kvael. Inglaterra. Pat. N° 134.531
- 55) M. BUCHNER - Estados Unidos. Pat. N° 1.337.192
- 56) G. TILLEY - Estados Unidos. Pat. N° 1.686.112
- 57) F. FROELICH - Suiza. Pat. N° 125.709
- 58) H.J. GOLDSCHMIDT.- Estados Unidos. Pat. N° 1.354.824
- 59) M. BUCHNER - Inglaterra. Pat. N° 283.117
- 60) P. PASCAL - Traité de Chimie Minerale. Tomo VII Pág. 373.1932
- 61) W. TREADWELL - Química analítica cualitativa. Pág. 122. 1931
- 62) H.B. PHILLIPH y J. HANCOCK. J. Amer.Chem.Soc. Tomo 20. Pág. 209  
1898
- 63) M. GUICHARD - B.Soc.Chem. Tomo 38. Pág. 251. 1925
- 64) M.L. BLANO - Ann. Chim. Tomo 6. Pág. 182. Set.-Oct. 1926.
- 65) L.H. MILLIGAN - J.Phys. Chem. Tomo 26. Pág. 247. 1922
- 66) L.EACKSPILL y E. STEMFEL - Chim. et Industrie. N° espee. Pág.  
151. 1929
- 67) INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLOGICAS DE SAO PAULO. Bol. 17.  
Pág. III. Julio 1937
- 68) LA LANDE, MC.CARTER y SANBORN - Ind. Eng. Chem. Ind.Ed. Febr.  
1944 pág. 99
- 69) IRAN.- Volumen 4 N° 8. Agosto 1940
- 70) J. T. CHADWICK y W. KYNASTON. Estados Unidos. Pat. N° 237.816
- 71) G. SEMPER - Estados Unidos. Pat. N° 345.604
- 72) J.J. HOOD y A.G. SALAMON - Inglaterra. Pat. N° 2.966
- 73) H.D. SCHWAHM - Estados Unidos. Pat. N° 1.077.309
- 74) G. PATROUILLEAU.- Francia. Pat. N° 577.422
- 75) G. MULLER y L. SCHLECHT. Alemania. Pat. N° 448.848
- 76) A. PEDEMONTE - Estados Unidos. Pat. N° 1.490.021
- 77) F. LAUR - Alemania. Pat. N° 7.858



- 78) A. HURTER - Inglaterra. Pat. N° 203.798
- 79) O.J. LAUTER - Ind. Eng. Chem. Vol. 25 - Pág. 953. Setiembre 1933
- 80) R. S. PERRY - Estados Unidos. Pat. N° 1.948.004
- 81) R. MOLDENKE - Estados Unidos. Pat. N° 1.388.436
- 82) Comunicación particular al Dr. Eduardo D. García
- 83) J.W. ARMSTRONG - Civil Eng. Vol. 3 N° 3. Pág. 168- Mayo 1933
- 84) Civil Eng. - Vol. 3 N° 4. Pág. 235. 1933
- 85) G.E. WALKER - Chem. Met. Eng. Vol. 31 N° 20 Pág. 776. 1924
- 86) E.D. GARCIA - Boletín O.S.N. N° 1 - Pág. 53. 1937
- 87) Extracción de muestras de tierra. Boletín O.S.N. N° 53. Pág. 512
- 88) INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLOGICAS DE SAO PAULO - Boletín N° 25  
Pág. 31 - Set. 1940 - G.E.F. Lundell y J.I. Hoffman
- 89) Bureau of Standards - Volumen 1 N° 1 Julio 1928. Pág. 91
- 90) W. SOCTT - Standards Methods of Chemical Analysis. 4a. Ed. Vol. 2°  
Pág. 20
- 91) W. TREADWELL - Química analítica Cuantitativa - 3a. ed. Pág. 564  
1933
- 92) THOMSEN - Thermochemistry. Pág. 121
- 93) HODGMAN y LANGE - Handbook of Chemistry and Physics. 1931. Pág.  
997
- 94) THOMSEN - Loc. cit. Pág. 76
- 95) E.D. GARCIA y M. ARAMBURO - Boletín O.S.N. N° 20 - 137
- 96) W. SOCTT - Standard methods of Chemical Analysis - 4a. Ed. Vol. 2  
Pág. 107
- 97) A. BADO y L. GRIANTA - Anales Soc. Científica Argentina - Tomo  
LXXIII. Pág. 351. 1912
- 98) KOLTHOFF y SANDELL - Textbook of quantitative inorganic analysis.  
Pág. 304. 1937
- 99) WILLARD Y FURMAN - Análisis Químico Cuantitativo. Pág. 181. 1935