

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**DESARROLLO DE UNA RUTA ALTERNATIVA PARA OBTENCIÓN DE
TITANIO PURO A PARTIR DE MINERAL DE TITANIO**

PRESENTADA POR
ING. JOSÉ ARMANDO VERDUZCO CRUZ

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN
EN QUÍMICA DE LOS MATERIALES

AGOSTO, 2018

**DESARROLLO DE UNA RUTA ALTERNATIVA PARA OBTENCIÓN DE
TITANIO PURO A PARTIR DE MINERAL DE TITANIO**

Aprobación de tesis:

**Dra. María Idalia Gómez De La Fuente
Directora de tesis**

**Dr. Tomas C Hernández García
Comité tutorial**

**Dra. Lorena Leticia Garza Tovar
Comité tutorial**

**Dra. Anabel Álvarez Méndez
Comité tutorial**

**Dra. Aracely Hernández Ramírez
Subdirectora de Estudios de Posgrado.**

AGRADECIMIENTOS

Doy gracias a DIOS por darme salud, la oportunidad de aprender y lograr este objetivo

Agradezco a mi esposa, mis hijos y mi familia que me apoyaron en estos dos años de esfuerzo y dedicación.

De manera muy especial a mi nieta Samantha Verduzco Escobedo, quien se interesa con mucho cariño en mis actividades, con quien compartí mi escritorio.

A mi directora de tesis Dra. María Idalia Gómez De La Fuente de quien recibí un gran apoyo y ayuda para lograr este objetivo.

A mi comité tutorial quienes además de su ayuda, me dieron consejos y retroalimentación para mejora de mi trabajo.

A todos mis maestros que con mucho profesionalismo y dominio de la ciencia me proporcionaron conocimiento y ayuda para la disciplina en aprendizaje.

A mis compañeros quienes estuvieron conviviendo y apoyando.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León y La Facultad de ciencias Químicas por darme la oportunidad de realizar los estudios y este trabajo.

A Conacyt por el apoyo económico proporcionado con número de becario 606779.

José Armando Verduzco Cruz

RESUMEN

José Armando Verduzco Cruz

Fecha de graduación: agosto 2018

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Estudio de desarrollo de una ruta alternativa para obtención de titanio puro a partir de mineral de titanio.

Número de páginas: 72

Candidato para el grado de maestría en ciencias con orientación en Química de los Materiales.

Área de estudio: Reducción de óxido metálico con reacción directa sólido-líquido.

Propósito y método de estudio:

En este trabajo, se emplearon diferentes condiciones de temperatura, tiempos, presiones y cantidades de reactantes, con el fin de conocer el comportamiento de las reacciones y encontrar las condiciones óptimas para un proceso escalable y atractivo a nivel industrial de obtención de titanio con una reacción directa, sólido-líquido en un medio altamente reductor en atmósfera de helio, las pruebas realizadas se caracterizaron cualitativamente por difracción de rayos X (*XRD*), microscopía electrónica de barrido (*SEM*) y semicuantitativamente con espectrometría de dispersión de energía de rayos X (*EDS*). Se realizaron 20 experimentos utilizando un pequeño reactor de acero inoxidable 304 cédula 40, de 8.7 ml de volumen y presión de diseño de 150 libras/pulgada², calentado en una mufla y habilitado con boquillas con tubo flexible de acero inoxidable de 1/8 pulgada para purgas o alimentación de gas inerte y para medición de presión. Se utilizó también un horno tubular con tubo de alúmina. Se experimentaron temperaturas desde 600°C hasta 900°C, con sistema a vacío, presión atmosférica y presión de hasta 3 kg/cm², se realizaron experimentos con dos reductores diferentes; magnesio elemental y cloruro de magnesio, se utilizó apoyo

aluminotérmico en algunos experimentos, y se utilizó rutilo al 94% de pureza, los reactantes se encapsularon en aluminio para mejorar el contacto entre ellos.

Contribuciones y conclusiones:

Se obtuvo el titanio elemental utilizando magnesio metálico como reductor y se obtuvo con pequeña conversión la aleación $AlTi_3$, utilizando $MgCl_2$ para reducir el titanio. Se encontró la temperatura máxima a la cual la reacción favorecida es la deseada para obtener el titanio elemental y se observa las formaciones de monóxido de titanio, titanatos de magnesio y aluminio, las cuales aumentan conforme aumenta la temperatura de reacción, presencia de aire y exceso de magnesio. Se detecta también el momento en el cual se lleva a cabo la reducción debido a la formación de vacío en el interior del reactor al reaccionar el magnesio con los vapores en el sistema.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	12
1.1 Isótopos estables de Ti en la naturaleza	12
1.2 Propiedades del Ti.	12
1.3 Reserva y explotación de mineral de titanio	14
1.4 Países productores de Ti puro	14
1.5 Características y obtención de aluminio:.....	16
2 . ANTECEDENTES.....	17
2.1 Proceso General de concentración del mineral	18
2.2 Método de concentración de mineral de titanio por cloración:	19
2.3 Refinación por proceso Kroll	21
2.4 Proceso FFC Cambridge:	22
2.5 Reducción directa de TiO_2 con MgH_2 :.....	23
2.6 Reducción de TiO_2 con Calcio:	25
2.7 Reducción de Titanio bajo presión autógena de los reactantes:.....	26
2.8 Reducción de dióxido de titanio en $SrCl_2$ -KCl fundido vía electrólisis:	28
2.9 Desarrollo y optimización de procesos de obtención de titanio:.....	28
Tabla 5. Características de procesos de principales fabricantes de Ti	29
2.10 Selección de reductores:.....	30
2.10.1 Diagrama de Ellingham:.....	30
2.10.2 Reducción de TiO_2 por reducción aluminotérmica	32
2.10.3 Análisis de temperatura de autoignición del Mg:.....	32
2.10.4 Selección de atmósfera del sistema:	34
2.10.5 Apoyo aluminotérmico	36
2.10.6 Hipótesis:	37
2.10.7 Objetivo general:.....	37
2.10.8 Objetivos específicos:	37
2.10.9 Aportación científica:.....	37
2.10.10 Métras académicas y científicas:	37
3.0 Metodología:.....	38

3.1 Diseño del reactor:.....	38
3.2 Mineral utilizado:	38
Tabla 6. Certificado de calidad de TiO ₂	39
4.0 Resultados y discusión:.....	39
4.1 Patrones de difracción de rayos-X (<i>XRD</i>) de materia prima:	39
4.2 Experimentos con Mg como agente reductor:.....	40
4.2.1 Habilitación de reactor para la síntesis:	41
4.2.2 Habilitación de Horno tubular para síntesis:	41
4.2.3 Separación de MgO:	53
4.2.4 Separación de subóxidos:	57
Tabla 8. Características de componentes de experimento 16, después	58
de tratamiento con agua, ácido acético y etanol.	58
4.2.5 Experimentaciones con MgCl ₂	61
5.0 CONCLUSIONES:.....	70
6.0 RCOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTROS.....	71
7.0 BIBLIOGRAFÍA.....	72

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla1. Isótopos estables de titanio en la naturaleza	13
Tabla 2. Principales propiedades del titanio puro	15
Tabla 3. Reserva y producción, ilmenita y rutilo en 2014	15
Tabla 4 principales países productores de Titanio puro	16
Tabla 5. Características de procesos de principales fabricantes de Ti	29
Tabla 6. Certificado de calidad de TiO ₂	39
Tabla 7 ^a . 1a. etapa de experimentos, desplazamiento de aire con helio a presión atmosférica.	43
Tabla 7b. 2 ^a . Etapa de experimentos, con desplazamiento de aire con helio, medido con flujómetro, inicio con ligera presión positiva y reacción con vacío.	45
Tabla 7c. 3 ^a . Etapa de experimentos, con desplazamiento de aire con helio, medido con flujómetro, y con presión durante la reacción.	48
Tabla 8. Características de componentes de experimento 16, después de tratamiento con agua, ácido acético y etanol.	58
Tabla 9a. 1 ^a . Etapa de experimentos, con MgCl ₂ .	63
Tabla 9b. 5 ^a . Etapa de experimentos, con MgCl ₂ en tubo de acero inoxidable en horno tubular, con flujo continuo de helio.	69

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Estructuras cristalinas de minerales de titanio.	13
Figura 2. Proceso de hidruro de tres pasos para extraer Ti del mineral (Ti-escoria).	24
Figura 3. Patrones de difracción de rayos-X (<i>XRD</i>) del proceso de Purificación de mineral, método de hidruro.	25
Fig.4 Patrones de difracción de rayos-X (<i>XRD</i>) a diferentes tiempos de reacción de reducción con calcio.	26
Figura 5a. Imagen de microscopía electrónica de barrido (<i>SEM</i>) de nanopartículas de TiO_2 obtenidas con Proceso de reducción por presión autógena.	27
Figura 5b. Patrones de difracción de rayos-X (<i>XRD</i>), antes y después de lavados con ácidos. De producto del proceso de reducción por presión autógena.	27
Figura 6. Diagrama de Ellingham.	31
Figura 7. Análisis térmico de reducción de Ti con Al.	33
Figura 8 Temperaturas de auto ignición de Mg.	33
Figura 9 Partículas de Mg expuestas a temperatura.	34
Figura 10 Diagrama de fases titanio- nitrógeno.	35
Figura 11 Diagrama de fases titanio-carbón.	35
Figura 12 Diagrama de fases titanio- aluminio.	36
Figura 13 Reactor con control de presión.	38
Figura 14 Horno tubular.	39
Figura 15 Patrones de difracción de rayos-X (<i>XRD</i>) de materia prima TiO_2 .	40
Figura 16 Patrones de difracción de rayos-X (<i>XRD</i>) de experimentos 2 y 3 a presión atmosférica.	44
Figura 17 Patrones de difracción de rayos-X (<i>XRD</i>) de experimentos del 8 al 10.	46

Figura 18 Patrones de difracción de rayos-X (<i>XRD</i>) de experimento 10.	47
Figura 19 Patrones de difracción de rayos-X (<i>XRD</i>) de experimentos del 11 al 15.	49
Figura 20 Patrones de difracción de rayos-X (<i>XRD</i>) de experimento 16.	49
Figura 21 Patrones de difracción de rayos-X (<i>XRD</i>) de experimento 19.	50
Figura 22 Patrones de difracción de rayos-X (<i>XRD</i>) de experimento 16 y 17.	50
Figura 23 Microscopía electrónica de barrido (<i>SEM</i>) de experimento 16 al salir de reacción.	51
Figura 24 Mapeo elemental de producto de reacción de experimento 16.	52
Figura 25 Espectro de microscopía de energía dispersiva (<i>EDS</i>) de producto de reacción del experimento	52
Figura 26 Imagen de microscopía electrónica de barrido (<i>SEM</i>) de producto de experimento 16 lavado	54
Figura 27 Imagen de microscopía electrónica de barrido (<i>SEM</i>) comparativo de producto de experimento 16 antes y después de lavar.	55
Figura 28 Espectro de microscopía de energía dispersiva (<i>EDS</i>) de producto lavado de experimento 16.	56
Figura 29 Patrones de difracción de rayos -X (<i>XRD</i>) de producto de experimento 16 después de separar MgO.	56
Figura 30 Resumen de resultado de experimentación 16.	57
Figura 31 Espectro de microscopía de energía dispersiva (<i>EDS</i>) de subproducto de experimento 16 separado.	60
Figura 32 Mapeo elemental de subproducto de experimento 16 .	60
Figura 33 Imagen de microscopía electrónica de barrido (<i>SEM</i>) comparativo de experimento 16 y 17.	60
Figura 34 Espectro de microscopía de energía dispersiva (<i>EDS</i>) de experimento 17.	61
Figura 35 Patrones de difracción de rayos-X (<i>XRD</i>) de producto de experimentos 4,5 y 7.	65
Figura 36 Patrones de difracción de rayos-X (<i>XRD</i>) de experimento 17.	66

Figura 37 Energía libre de Gibbs de formación de subóxidos de Ti .	68
Figura 38 Patrones de difracción de rayos-X (<i>XRD</i>) de experimentos 19 y 20.	69

1. INTRODUCCIÓN

El titanio ocupa el 9º lugar en abundancia y el 4º lugar de los metales en la corteza terrestre, a pesar de no ser un elemento escaso, su costo de obtención es muy elevado debido al proceso de refinación y de síntesis, la afinidad del titanio con el oxígeno, nitrógeno, carbono, hidrógeno y otros elementos dificulta su reducción y requiere de mucha energía para su separación [1, 2]. Se encuentra en la naturaleza como dióxido de titanio con diferentes estructuras cristalinas, rutilo; en yacimientos en forma de cristales con estructura cristalina en forma de octaedros distorsionados. Anatasa; en rocas ígneas y metamórficas con estructura de prisma tetragonal esbelto. Brookita; en rocas formadas por solidificación del magma, su estructura es octaédrica y es la más distorsionada. También se encuentra como FeTiO_3 (ilmenita); en rocas ígneas y arenas, se puede encontrar en la escoria de ciertos minerales de hierro, en las cenizas de animales, plantas y se puede encontrar como CaTiO_3 (perovskita), figura 1. La estructura cristalina de anatasa, supera en propiedades fotoeléctricas y catalíticas a las otras estructuras, sus principales usos son para celdas solares y catálisis. El rutilo presenta mejor absorción a los rayos ultravioleta y sus principales usos son en pigmentos, pinturas y cremas.

1.1 Isótopos estables de Ti en la naturaleza

Se encuentran cinco isótopos estables en la naturaleza [3]. En la tabla 1, se muestran los isótopos estables y la abundancia de cada uno de estos isótopos en la corteza terrestre [1-6].

1.2 Propiedades del Ti.

El titanio elemental es blando, pero en aleaciones con algunos metales, tales como Al, V, Cu, Fe, Mn, Mo, presenta excelentes propiedades para muchísimas aplicaciones, por lo que es un metal muy valioso. Se reportan diversas ventajas y

Tabla1. Isótopos estables de titanio en la naturaleza

Isótopos de titanio.	Abundancia (%)
Titanio-47	7.3
Titanio-48	73.8
Titanio-49	5.5
Titanio-50	5.4

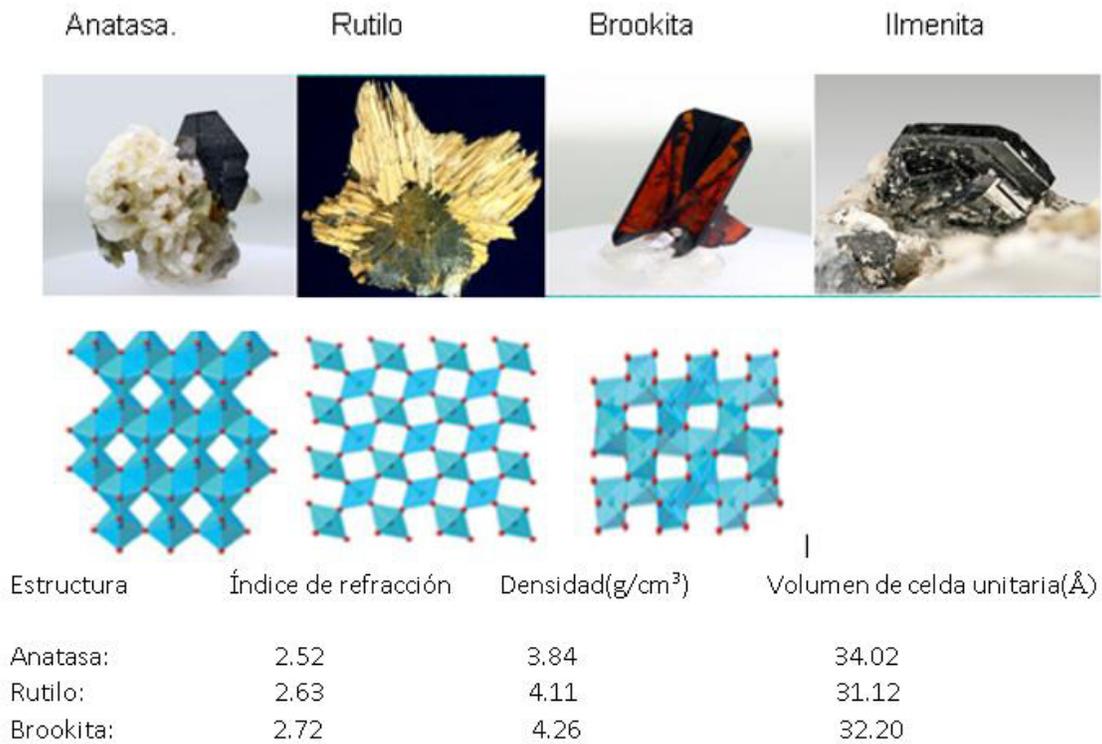


Figura 1. Estructuras cristalinas de minerales de titanio [3].

aplicaciones del titanio por sus excelentes propiedades físicas, químicas y mecánicas, algunas de ellas se enumeran en la Tabla 2 [1, 3,4].

1.3 Reserva y explotación de mineral de titanio

En la Tabla 3 se muestra las reservas y producción de ilmenita y rutilo en 2014 [6].

1.4 Países productores de Ti puro

En tabla 4 la producción de titanio en 2013 de los principales países productores de titanio puro [6,7]. El 85% del mineral de titanio extraído de la tierra, se destina para su refinamiento como TiO_2 , solo 15% es para la producción de titanio elemental [1-4]. La industria aeronáutica y aeroespacial, es la principal consumidora de titanio, y demanda la mitad del titanio que se produce, se utiliza en otras aplicaciones como la industria deportiva y en vehículos de competición. Por ser biocompatible el área médica es un mercado potencial, apto para ser empleado en prótesis en el cuerpo humano, material quirúrgico, etc. [8]. Al igual que el aluminio y el magnesio, el titanio y sus aleaciones se oxidan cuando están expuestos al aire, el titanio reacciona con el oxígeno a temperaturas de $610\text{ }^\circ\text{C}$ formando dióxido de titanio. Las reacciones de oxidación en contacto con el aire y agua son lentas debido a la pasivación al formar una capa de óxido que protege al resto del metal ante su propia oxidación. El titanio presenta una gran resistencia a la corrosión, comparable a la del platino, capaz de resistir el ataque de ácidos como el sulfúrico y ácido clorhídrico, así como soluciones de cloro y la mayoría de ácidos orgánicos, los ataques de ácidos concentrados sí producen corrosión. El titanio es termodinámicamente muy reactivo, como indica el hecho de que el metal comience a arder antes de conseguir el punto de fusión, y la propia fusión solo es posible en una atmósfera inerte o en el vacío. Se combina con el cloro a una temperatura de $550\text{ }^\circ\text{C}$ y reacciona con el resto de los halógenos [7, 9, 10, 11]. Es uno de los pocos elementos que arde en gas puro de nitrógeno, reaccionando a una temperatura de $800\text{ }^\circ\text{C}$ para formar nitruro de titanio, lo que causa una pérdida de ductilidad en el material. Los procesos conocidos para la extracción del titanio desde los minerales que lo contienen, resultan complicados y costosos. No es posible reducir el mineral de la forma habitual de reducción carbotérmica calentándolo en presencia de carbono, ya que al reaccionar con el carbón se obtiene el carburo de titanio [11,12].

Tabla 2. Principales propiedades del titanio puro

Físicas	Mecánicas	Químicas	Aplicaciones
Paramagnético. Alta resistencia específica. Alta resistencia a la corrosión. Dureza. Tenacidad.	Maleable. Dúctil. Dureza. Resistente a la tracción. Baja gravedad específica.	Con alta temperatura reacciona con oxígeno, nitrógeno, hidrógeno. Carbono. Boro. Biocompatible.	Biomédicas: Implantes, prótesis, marcapasos y material quirúrgico. En Industria: Aeronáutica, Centrales térmicas, Plantas nucleares, piezas para motores, submarinos, cohetes. Misiles y joyería.

Tabla 3. Reserva y producción, ilmenita y rutilo en 2014
(Miles de toneladas)

PAIS	ILMENITA		RUTILO	
	Reservas	Producción	Reservas	Producción
U.S.A.	2,000	300	NA	NA
Australia	160,000	940	24,000	450
Brasil	43,000	45	1,200	2
Canadá	31,000	770	-----	-----
China	200,000	950	-----	-----
India	85,000	340	7,400	26
Madagascar	40,000	430	-----	-----
Mozambique	14,000	480	510	9
Noruega	37,000	400	-----	-----
Sierra Leona	-----		3,8	90
Sur África	63,000	1,100	8,300	120
Sri Lanka	NA	32	-----	-----
Ucrania	5,900	410	2,500	60
Vietnam	1,600	500	-----	-----
Otros	26,000	90	400	17
Total	700,000	6790	48,000	770

(U.S.A, indica el total de ilmenita y rutilo)

Tabla 4 Principales países productores de titanio puro

Países	PRODUCCIÓN DE TITANIO EN 2013 (toneladas)
China	100,000
Rusia	45,000
Japón	40,000
Kazakstán	27,000
Ucrania	10,000
India	500

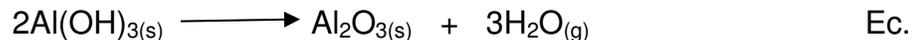
1.5 Características y obtención de aluminio:

El aluminio después del oxígeno y silicio, es el más abundante, su precio aunque no tan costoso como el titanio es relativamente alto, es 100% reciclable, sin merma en sus características físicas, su recuperación por reciclaje se ha convertido en faceta muy importante de la industria del aluminio, pues requiere de poca energía; 5% de la energía necesaria para producir el metal primario inicial [10].

El aluminio se presenta exógeno en yacimientos de rocas ígneas con 20 a 30% de contenido metálico como bauxita; $AlO_x(OH)_{3-2x}$ (x puede tener valores entre 0 y 1) y contiene otros componentes como; gibbsita $Al(OH)_3$, caolinita $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, bohemita $AlO(OH)$. Para la fabricación de aluminio puro, se requiere de varios procesos costosos, la primera etapa mediante el proceso Bayer, en la segunda etapa la obtención de aluminio por electrólisis. Cuatro toneladas de bauxita producen dos toneladas de alúmina y finalmente, una tonelada de aluminio. El proceso Bayer comienza con el triturado de la bauxita y su lavado con una solución caliente de NaOH a alta presión y temperatura, ver ecuación 1, la sosa disuelve los compuestos del aluminio, los cuales se hidratan por encontrarse en un medio fuertemente básico [10], según la ecuación 2.



Los materiales no alumínicos se separan por decantación y finalmente, se calcina el hidróxido de aluminio a temperaturas cercanas a 1000 °C, para formar la alúmina, según la ecuación 3.



3

2. ANTECEDENTES

William Gregor en 1791, fue el primero en descubrir la existencia del titanio, fundió arenas negras de un arroyo de Inglaterra en un crisol en medio alcalino, la escoria tenía un brillo metálico interior y no respondía del todo al imán, fue incapaz de separar el metal de la escoria, pero las extraordinarias propiedades de la arena lo llevaron a concluir que contenían una sustancia no identificada, llamó a este mineral manaccanita por el distrito donde fue encontrado [11,12].

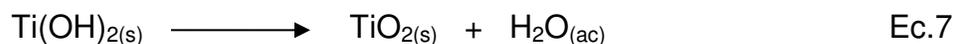
En 1795 el químico alemán Martin Heinrich Klaproth, descubridor también del uranio, empezó a trabajar con los minerales rutilo e ilmenita, al igual que Gregor fue incapaz de separar el metal debido a los fuertes enlaces intermoleculares, lo llamó titanio [9]. En 1825 el químico suizo J. J. Berzelius desarrolló una separación cruda de titanio metálico. En 1887 Nilson y Petterson produjeron titanio metálico muy contaminado y hasta 1910 Matthew A. Hunter preparó por primera vez titanio metálico puro (99.9%), su método quedó confinado por ineficiente e incapaz de producir grandes cantidades o producirlo a nivel comercial [10]. El titanio de gran pureza se obtuvo también en pequeñas cantidades cuando Anton Eduard van Arkel y Jan Hendrik de Boer desarrollaron en 1925 lo que sería llamado método van Arkel-de Boer, que hacía reaccionar diversos metales con yodo para descomponer los ioduros resultantes en filamentos de metal puro en un recipiente cerrado. El metal reacciona con el yodo a la temperatura elevada que forma el compuesto en un filamento de tungsteno, a 1700 °C ocurre una reacción inversa, el yodo y el metal son puestos en libertad, el metal forma una capa sólida en el filamento de tungsteno y el yodo puede reaccionar con el metal adicional,

causando un volumen estable [13]. Hasta 1946 William Justin Kroll desarrolló un método para producirlo comercialmente llamado proceso Kroll, aun cuando su proceso fue una gran mejora en la extracción, quedaba cloruro residual pero esta contaminación fue eliminada exitosamente con la aplicación de una destilación al vacío. Actualmente el proceso Kroll, combinado con la destilación al vacío, es el método típico para extraer el metal del mineral [14,15].

2.1 Proceso General de concentración del mineral

Previo a la fabricación de titanio elemental, el mineral debe concentrarse o purificarse. En la industria minera, se tienen métodos establecidos, se describe a continuación un método general para la concentración del mineral [1,4]: Paso 1. El mineral se tritura y se criba a menos de 150 mm, paso 2. Se lava con agua para separar la arcilla y materia orgánica de la arena mineral, paso 3. Con centrifugado son separados los metales pesados de las arenas de cuarzo, paso 4. Se seca y paso 5. Por magnetismo y electrostática se separan los materiales conductores y no conductores respectivamente. También se puede utilizar concentración por flotación, se ayuda con burbujeo de gas, el material debe estar molido a menos de 0.1 mm y requiere de reactivos, colectores, espumantes, activadores, depresores y control de acidez. Otro proceso de concentración es el calentar el mineral de ilmenita (FeTiO_3) con carbón a 1510°C , a esa temperatura funde el hierro y se separa del resto, se calienta entonces a 1680°C y se obtiene la escoria de titanio reducido Ti_2O_3 , el cual se enfría y se criba [1,4]. Los métodos más utilizados en la industria de TiO_2 , son dos, el método antiguo con ácido sulfúrico (ecuaciones 4-7), el cual fue sustituido en la década de 1960 por el proceso por cloración [14].





De los minerales de titanio solo la ilmenita y el rutilo tienen interés económico. El procedimiento a escala industrial desarrollado en Europa es el más antiguo que existe para obtener TiO_2 , en este proceso, la ilmenita, que contiene Ti y Fe se trata con ácido sulfúrico, obteniéndose la forma cristalográfica conocida como anatasa, que se prefería al rutilo, ya que es más activa en las aplicaciones relacionadas con la energía, salud y medio ambiente [14], además, el proceso utiliza ilmenitas pobres (< 60 % de TiO_2) o escorias siderúrgicas, pero no puede utilizar el rutilo por ser este insoluble en H_2SO_4 . En Canadá las ilmenitas pobres (35 a 45 % de TiO_2), generalmente se concentran por un procedimiento metalúrgico. Los efluentes de las plantas que aún contienen cantidades apreciables de Fe(II) y H_2SO_4 , pueden neutralizarse con caliza o cal, con lo que se obtiene un titanio-yeso; esto es, una mezcla de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y oxihidróxidos de Ti y Fe [14]. El procedimiento industrial de cloración se empezó a utilizar alrededor de 1960 y evita la necesidad de eliminar los residuos contaminantes de sulfato ferroso del medio ambiente, presentes en el procedimiento con ácido sulfúrico. A gran escala, resulta más económico, este procedimiento que representó el 35 % de la capacidad de producción mundial en 1985 y el 56 % en 1996; ya en el año 1993, fue el 91 % de la producción en USA, el 29 % en la Unión Europea y el 27 % en Japón. Este último procedimiento utiliza minerales ricos en TiO_2 para evitar la formación indeseable de FeCl_3 , emplea ilmenitas ricas (> 60 % de TiO_2), escorias (> 85 % de TiO_2) y, sobre todo rutilo, no utilizable en el procedimiento con ácido sulfúrico [14].

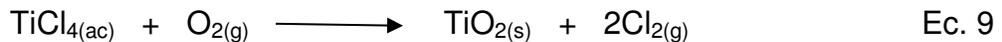
2.2 Método de concentración de mineral de titanio por cloración

El proceso de cloración actualmente es el método más económico y práctico, es el método principal utilizado por los fabricantes, pues por su bajo punto de fusión (-24.1°C) y ebullición (136.4°C), facilita la separación de los contaminantes. Este proceso consta de las siguientes etapas [14]: a) Calcinación del mineral para eliminar y reducir las impurezas del material. b) Cloración del mineral de rutilo ya calcinado; es mezclado con coque y en un reactor de lecho fluidizado; se calienta

de 900 – 1000°C para realizar la cloración, formando el tetracloruro de titanio, dióxido de carbono y los metales de las impurezas en forma de cloruros metálicos (ecuación 8).



c) Vaporización del tetracloruro de titanio, en esta etapa puede utilizarse destilación adicionalmente para separar impurezas que permanezcan después de la
 d) Oxidación del tetracloruro de titanio; se alimenta a un reactor de oxidación térmico, donde se desprende el cloro gaseoso y se forma el dióxido de titanio puro (ecuación 9).



En el proceso de concentrado y purificación del mineral TiO_2 , es posible ajustar condiciones de temperatura y pH, para obtener anatasa o rutilo ya que cada polimorfo, es utilizado en diferentes mercados [3]. En años recientes, se han encontrado mejores propiedades fotoeléctricas en la brookita, la cual se puede obtener sintéticamente, aunque aún no se utiliza a niveles industriales, si a nivel experimental [3].

En la obtención de titanio metálico, el proceso FFC-Cambridge es uno de los métodos más estudiados, pudiendo ser uno de los más económicos debido a que parte directamente de óxido de titanio [15]. Aunque hoy en día es posible fabricar productos de titanio en condiciones óptimas, los procesos necesarios resultan más costosos que los correspondientes en la industria del acero [16].

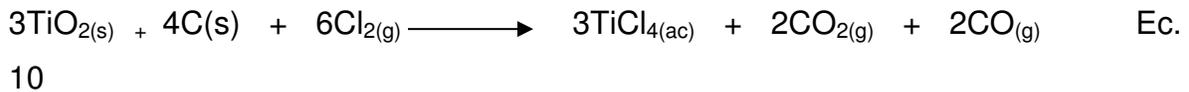
El criterio más común para la selección del titanio, puede ser el aumento de resistencia específica y resistencia a la corrosión que puede disminuir los costos de operación y de mantenimiento de un cierto componente. La producción de titanio consume mayor energía y produce mayores emisiones de CO_2 , que el de acero inoxidable. La durabilidad del producto fabricado en titanio y la ligereza,

puede representar un ahorro energético. Un ejemplo de ello es la disminución de 75% de peso de un accesorio fabricado con titanio a el mismo accesorio fabricado con acero inoxidable 316, esta disminución de peso en la industria automotriz y aeronáutica representan el ahorro energético [16].

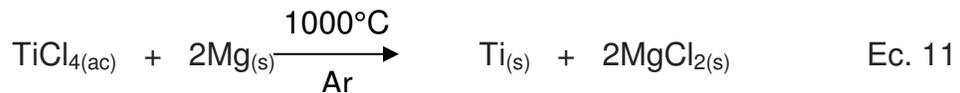
2.3 Refinación por proceso Kroll

El proceso de Kroll se convirtió en el principal proceso de extracción de metales para la producción económica de titanio esponja a escala industrial, en 1994 más del 97% de la capacidad mundial fue exclusivamente por esta vía. El proceso consta de los siguientes pasos [12,13,15]:

1. Preparación de TiCl_4 por cloración de concentrados de óxido (ecuación 10):



2. Reducción de TiCl_4 con magnesio (ecuación 11):



3. Después de cada lote, la pared del reactor debe limpiarse por lixiviación con ácido clorhídrico.
4. Separación de Mg / MgCl_2 de la masa de reacción.
5. Procesamiento mecánico de esponja a un tamaño final requerido.
6. Fundición del lingote.

Durante las últimas dos décadas ha habido muchos adelantos e innovaciones en la tecnología de Kroll, que han dado como resultado una producción a gran escala del metal. Si bien, el desarrollo de la cloración en lecho fluidizado revolucionó la producción de tetracloruro, la llegada del proceso combinado condujo a la

producción de esponja de calidad superior en lotes de mayor tamaño, lo que resultó en un menor consumo específico de energía para la producción de metales. El desarrollo de la electrólisis de magnesio también ha contribuido de manera significativa a la reducción de costos de fabricación al recuperar el magnesio del subproducto del proceso Kroll [15] por electrólisis después de la oxidación de $MgCl_2$. Investigaciones en la década de 1970 y 1980, sobre reducción de sodio y reducción de magnesio, condujeron a la conclusión de que el proceso Kroll es altamente adecuado para operaciones de escalamiento, para lotes de tamaños mucho mayores de titanio esponja debido a los menores costos de reciclaje de $MgCl_2$.

En el año 1985, el Laboratorio de Investigación Metalúrgica de Defensa, Hyderabad, en la India montó una Planta de Demostración de Tecnología para la producción de esponja de titanio en 2000 kg por lote de tamaño por el proceso Kroll, equipada para estudiar y establecer los parámetros de proceso de cada etapa [16]. Al darse cuenta de la importancia de reciclar el subproducto cloruro de magnesio para la producción económica de titanio esponja, progresó paralelamente un programa del proceso electrolítico de sal fundida para la regeneración de magnesio y cloro [17]. La destilación se realizó en tres etapas:

- (i) Separación de los gases disueltos como O_2 , N_2 , Cl_2 , HCl , $COCl_2$, COS .
- (ii) Separación de impurezas volátiles como $SiCl_4$, $SnCl_4$, CCl , CH_3Cl .
- (iii) Impurezas de alto punto de ebullición como $FeCl_3$, $TiOCl_2$, $TiCl_5$.

El paso crucial de la producción de esponjas es la operación del proceso de reducción, requiere un control cuidadoso de los parámetros del proceso, temperatura de reacción, presión, tasa de admisión de $TiCl_4$, eliminación de $MgCl_2$ del reactor durante la reacción, exceso de Mg , control de la generación de cloruros inferiores de titanio y tiempo de transición [16].

2.4 Proceso FFC Cambridge:

Proceso desarrollado en 1997 en la Universidad de Cambridge por George Chen, Derek Fray y Tom Farthing [12, 18,19]. Es un método electroquímico para reducir

catódicamente los componentes sólidos metálicos, particularmente los óxidos, se lleva a cabo de 900 a 1100 °C con un ánodo de carbón y cátodo de algún óxido en un baño de CaCl₂ fundido en atmósfera de argón; con una exhaustiva preparación y 40 horas de electrólisis, se logró concluir la síntesis. Las reacciones ocurridas se muestran en las ecuaciones 12 y 13:



Este proceso, aunque aún costoso, pudiera tener la ventaja ante el proceso Kroll de ser un proceso continuo escalable a nivel industrial y fue patentado, propiedad de Metalysis, (Sheffield) [16]. En 2007, se reporta un estudio [16] para mejorar el proceso FFC Cambridge, utilizando para la electrólisis micropartículas de TiO₂ con aparente porosidad preparadas por sol gel, la electrólisis finalizó en 24 horas, pero no logró mejorar la eficiencia del método FFC Cambridge, además del uso de reactivos costosos para la obtención de las micropartículas porosas de TiO₂. Tanto el proceso Kroll como el proceso electrolítico FFC Cambridge, son los procesos industriales utilizados, se han realizado muchas investigaciones con el fin de lograr un proceso más económico o mejorar los procesos actuales, a continuación, se mencionan algunas investigaciones.

2.5 Reducción directa de TiO₂ con MgH₂

La reducción directa de TiO₂ a hidruro de titanio (TiH₂) en la escoria para aislar químicamente el titanio de otros compuestos y posteriormente eliminar impurezas mediante una serie de lixiviaciones, elimina la necesidad de carbo-clorinación de TiO₂ y la reducción de TiCl₄ del proceso Kroll o Hunter[17]. En la formación de TiH₂ hay menos probabilidad de formar aleaciones del titanio con otros metales, tal como sucede con el Fe, que es extremadamente difícil de separar. El TiH₂ tiene las propiedades químicas de ser insoluble en agua, resistente a soluciones ácidas

diluidas y mínima o nula solubilidad en otras impurezas en la escoria. Este proceso se muestra en tres pasos principales en la figura 2. El TiH_2 , se deshidrogenó a 400°C en atmósfera de argón y se caracterizó con difracción de rayos X (*XRD*), en la figura 3, donde se muestran los difractogramas del producto obtenido en cada etapa del proceso. Desde la escoria de titanio la cual muestra señales de FeTi_2O_3 , ya reducida la escoria, se observan señales de TiH_2 , FeO y MgO ; en el producto lixiviado se observan señales de TiH_2 , MgO y Fe ; finalmente ya deshidrogenado el producto, se observan en el difractograma señales de Ti y MgO , con lo cual se concluye la obtención de titanio con este método. Actualmente para la concentración del mineral, es muy utilizado el proceso de cloración. Los fabricantes de TiO_2 por proceso de cloración, también pueden ofrecer TiCl_2 a los fabricantes de titanio metálico o bien utilizarlo para producción de titanio metálico antes de pasar al reactor de oxidación [19].

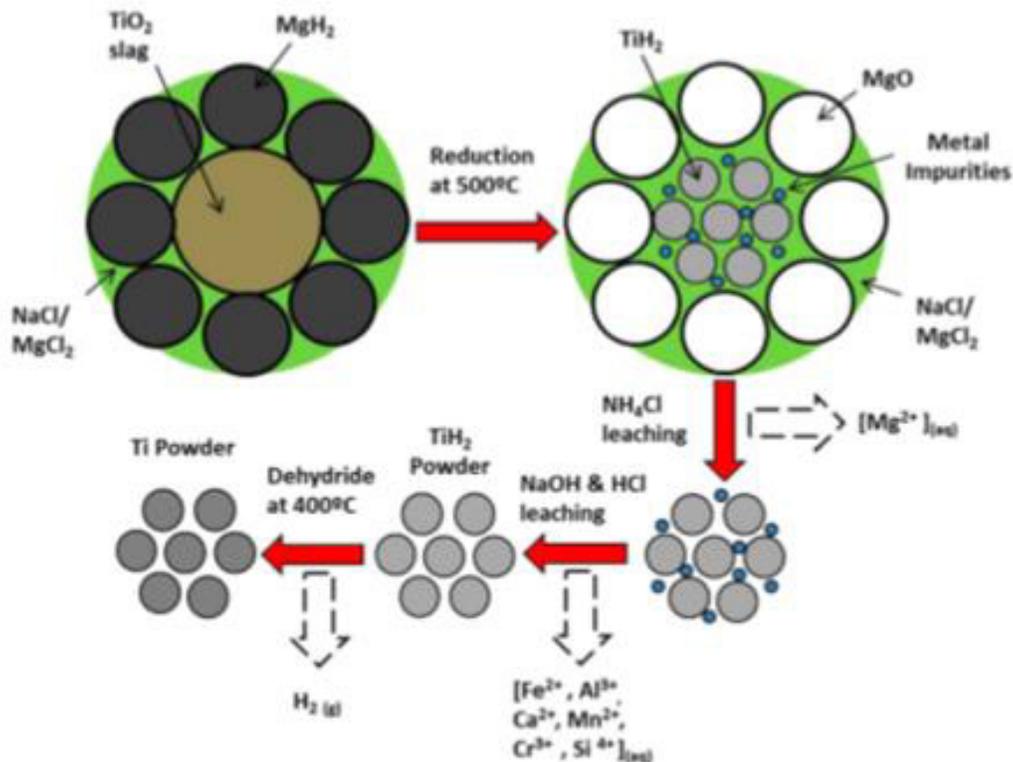


Figura 2. Ilustración esquemática del proceso de tres pasos para extraer Ti del mineral (Ti-escoria): (1) reducción directa de Ti escoria usando MgH_2 , (2) lixiviación para purificar TiH_2 y (3) deshidrogenación. [17].

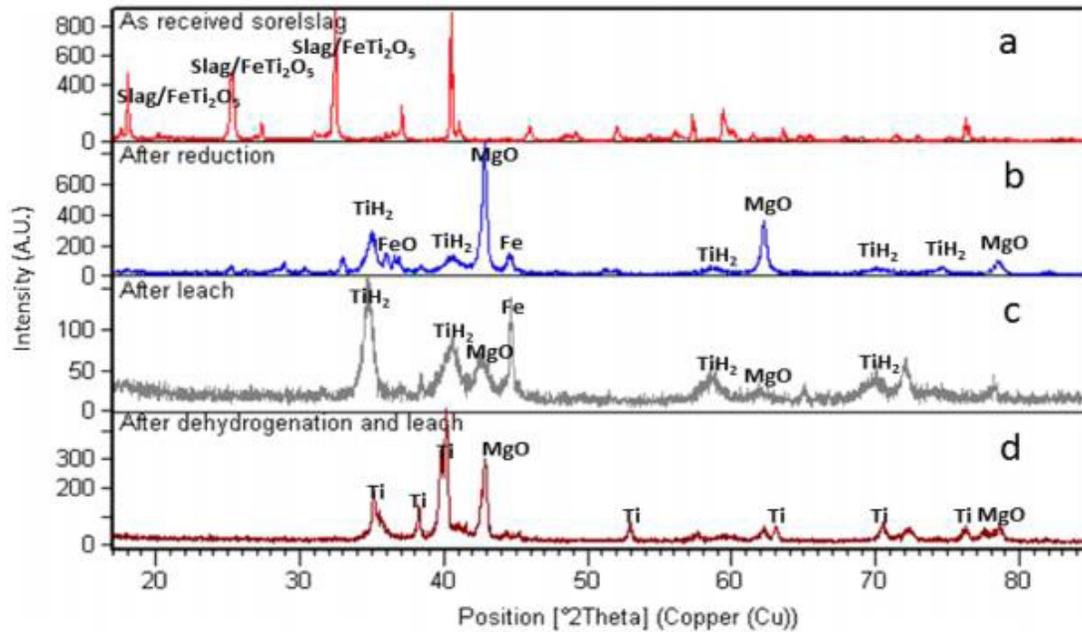


Figura 3. Patrones de difracción de rayos X (*XRD*), (a) escoria de Ti, (b) escoria reducida, (c) producto lixiviado, (d) producto deshidrogenado a 400°C en atmósfera de argón [17].

2.6 Reducción de TiO_2 con Calcio

En 2012, Wan-Hi-Li y colaboradores reportan una síntesis mediante reacción en fase sólida en crisol de grafito utilizando vapores de calcio como reductor y cloruro de calcio como aditivo [20]. Se llevó la reacción a 1000 °C, se logró obtener el titanio al 99.55% con 6 horas de reacción, después de lavar con ácido clorhídrico y agua desmineralizada varias veces por 4 a 6 horas. Se caracterizó con difracción de rayos X (*XRD*), observando los difractogramas a diferentes tiempos de reacción en la figura 4, se aprecia que van desapareciendo señales de impurezas, a las 6 horas de reacción ya no se observan señales de CaTiO_3 y TiC , únicamente se observan señales de Ti y TiH_2 , a las 10 horas de reacción, el difractograma es muy similar al de 6 horas. En este proceso, la mezcla de polvo de TiO_2 y CaCl_2 se prensó en piezas como preforma y se redujo con vapor de calcio, los polvos de titanio se recuperaron después de la lixiviación de la preforma reducida con ácido

clorhídrico y agua desionizada. Se concluye como una propuesta para preparar titanio encontrando que adicionando cloruro de calcio puede ser más eficiente.

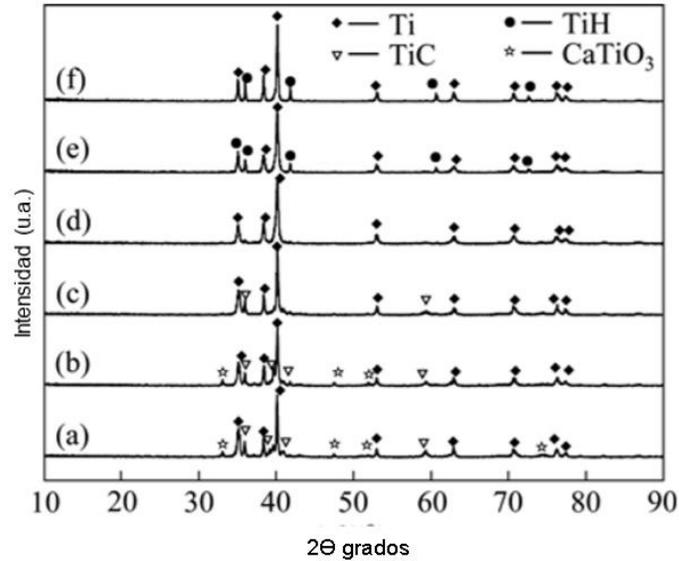


Figura.4 Patrones de difracción de rayos-X (*XRD*) a diferentes tiempos de reacción (a);1h; (b) 2h; (c) 4h; (d) 6h; (e) 8h; (f) 10h [20].

2.7 Reducción de Titanio bajo presión autógena de los reactantes

En 2009, Michael Eshed y colaboradores reportaron un proceso descrito por *Swagelok Company*. La reacción toma lugar en una celda cerrada de acero inoxidable de 3 ml de volumen con una válvula de alivio a 10 atmósferas, la cual fue llenada con los reactantes 0.5 gramos de dióxido de titanio (anatasa) y 0.2 gramos de polvo de magnesio [21]. Se cerró la celda en atmósfera de nitrógeno y se calentó a 10°C por minuto hasta 750°C manteniendo esa temperatura por 5 horas, se enfrió gradualmente a temperatura ambiente y el óxido de magnesio fue removido con lavados de solución de ácido acético por un día. La muestra recolectada se centrifugó a 900 r.p.m. durante 20 minutos y posteriormente lavada con agua, etanol y finalmente se secó; se observó que no todo el MgO fue separado, por lo que se volvió a lavar con ácido fórmico, después con agua y secado repetidas veces por dos días. La caracterización se llevó a cabo con difracción de rayos X (*XRD*), en las etapas de lavado y muestra final, se utilizó también análisis de microscopía electrónica de barrido (*SEM*), donde se

pudo observar el material formado y como se eliminan los sub productos en los lavados figuras 5a y 5b respectivamente.

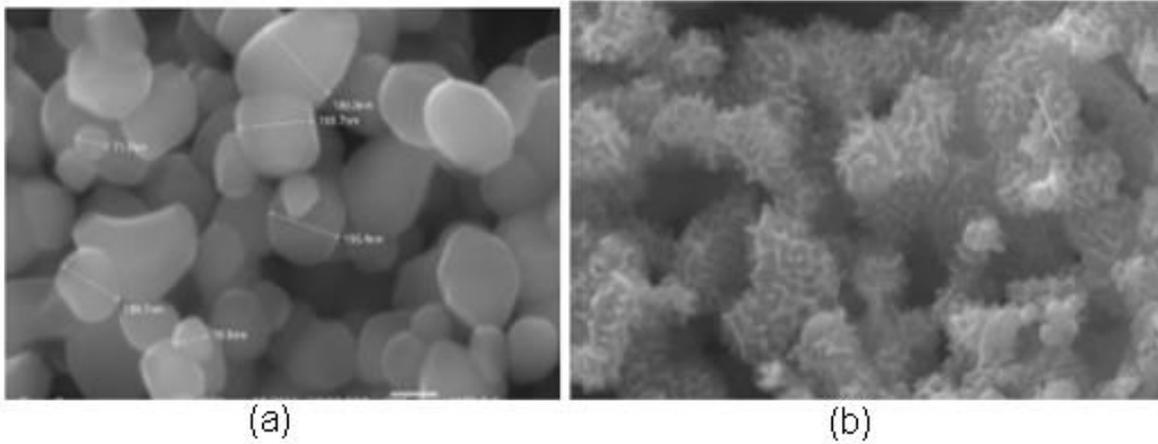


Figura 5a. (a) Imagen de microscopía electrónica de barrido (*SEM*) de nanopartículas de TiO_2 (b) Imagen de microscopía electrónica de barrido (*SEM*) de producto después de lavados[21].

Se obtuvieron las partículas de titanio de 150 nm con porosidad aparente, se logró obtener el titanio, el cual se muestra en la caracterización de difracción de rayos X (*XRD*) en figura 5b; se observa una señal la cual no se logró eliminar, consideran que se debe a la cubierta inerte de la porta muestra y se observan aun señales de impurezas no identificadas.

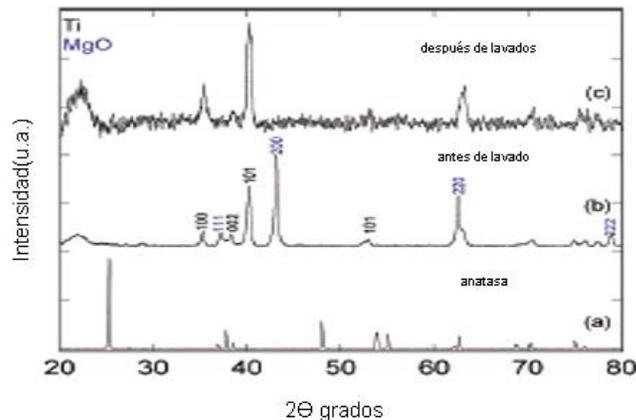


Figura 5b. Patrones de difracción de rayos X (*XRD*), antes y después de lavados con ácidos.

2.8 Reducción de dióxido de titanio en SrCl₂-KCl fundido vía electrólisis

En 2016, se publicó una síntesis en una celda de molibdeno con KCl y SrCl₂ con ánodo de Ni y cátodo de Cr, la cual se colocó dentro de un recipiente de acero inoxidable, se secaron las sales por 24 horas en vacío a 200 °C, se llevó a cabo la primera etapa de electrólisis con atmósfera de argón, se calentó a 800°C, con una aplicación de voltaje de 2 – 2.2 V [22]. Después de varias horas cuando la corriente se mantuvo en valor bajo y estable, se cambiaron los electrodos y se adicionó al electrolito SrO y TiO₂, se llevó una hora la electrólisis completa y se enfrió, posteriormente se lavó con ácido acético, agua destilada y acetona. La prueba se realizó varias veces a diferentes voltajes y con difracción de rayos-X, se comprobó que con 1.7 V durante 6 horas se obtuvo el titanio, la conversión fue solo de 33%, además del sofisticado equipo y llevar dos etapas de electrólisis, se obtuvo baja conversión.

2.9 Desarrollo y optimización de procesos de obtención de titanio

En las décadas de 1950 y 1960, la Unión Soviética fue pionera en el uso de titanio en aplicaciones militares y submarinas, como parte de programas relacionados con la guerra fría, también se comenzó a emplear el titanio de forma extensiva en la aviación militar. Reconociendo la importancia estratégica del titanio, el departamento de defensa de los Estados Unidos comenzó también a apoyar los primeros esfuerzos para su comercialización, mantuvo grandes reservas de este metal, que fueron finalmente agotadas en la década de los 2000. Según datos de 2006, el mayor productor del mundo era la compañía rusa VSMPO-Avisma. En 2015 el titanio esponja estaba siendo producido por China, Japón, Rusia, Kazajistán, Estados Unidos, India y Ucrania [5,7].

Debido a la alta estabilidad termodinámica de los óxidos de titanio, los intentos de preparar el metal directamente a partir del óxido no han tenido éxito y la extracción de metales a través de la ruta del cloruro es ampliamente practicada por la industria [15]. El uso de titanio metálico está subempleada debido a su elevado costo de producción derivado del alto costo de extracción y la dificultad de su

obtención. El mercado de titanio está dominado por la industria aeronáutica y espacial, que es la principal consumidora.

El proceso electrolítico no ha sido capaz de sustituir por completo el proceso por cloración, se han desarrollado muchas investigaciones y experimentaciones con el fin de mejorar el proceso de síntesis de titanio metálico. Los fabricantes de han beneficiado directamente de estos desarrollos, además de haber mejorado la eficiencia de sus procesos con sus propias investigaciones. Después de tantos años operando con el proceso Kroll o proceso FFC Cambridge, se han logrado mejoras a los procesos, algunos casos se mencionan en tabla 5 [16]. Una de las mejoras al proceso electrolítico; es la adición de aluminio u otros metales en el proceso para obtener directamente las aleaciones requeridas, logrando así un valor agregado [16].

Tabla 5. Características de procesos de principales fabricantes de Ti [16]

Fabricante	Proceso
Univ./Qinetiq/TiMeT	Reducción electrolítica de un electrodo sinterizado de TiO_2 en $CaCl_2$ fundido
Amstrog International Titanium Powder(ITP)	Reducción líquida de vapor de $TiCl_4$ con Na.
Mer Corporation	Reducción de TiO_2 por transporte a través de electrolito de haluro y depósito en cátodo.
SRI International	Reducción de haluro de titanio en lecho fluidizado.
Idaho Titanium Technologies	Reducción de plasma de $TiCl_4$ con H_2 .
GTT s.r.l.(ginatta)	Reducción electrolítica de vapor de $TiCl_4$ disuelto en electrolito fundido.
CSIR (S.Africa)	Reducción de $TiCl_4$ con H_2 .
Quebec Fe&Ti (Rio Tinto)	Reducción electrolítica de escoria de titanio para obtener titanio líquido.

Durante la fusión y el procesado en caliente del titanio, el material es susceptible de reaccionar con los instrumentos de trabajo, ya sean metales o cerámicas, introduciendo impurezas en el material por lo que se emplean técnicas de fusión especiales, como la fusión con arco y la fusión por inducción.

La laminación y forja, para producir preformas, comienza con la mezcla del titanio esponja con aleaciones maestras que aportan los elementos de aleación para

producir la composición deseada, la mezcla se prensa posteriormente en forma de compactos que se soldan entre sí para formar un cilindro de mayores dimensiones, el cual, se introduce en cámara de vacío para proceder a su fusión con arco eléctrico, el cilindro actúa como electrodo, al fundir se deposita en un contenedor refrigerado, se vuelve a fundir con arco para asegurar la homogeneidad de la composición, se requieren un total de dos o tres fusiones dependiendo de las especificaciones del material.

A pesar de los estudios realizados [12,15,16,21,22] se siguen utilizando los costosos métodos de obtención de titanio; proceso Kroll de hace 70 años y el proceso electrolítico. Se han realizado investigaciones con el fin de tener una síntesis más económica, se ha logrado mejorar la eficiencia de los procesos, pero en esencia, siguen siendo el proceso Kroll por cloración o el proceso FFC Cambridge por electrólisis. **En este trabajo se propone un proceso de síntesis más económica y amigable al medio ambiente para obtener titanio puro a partir de dióxido de titanio.**

2.10 Selección de reductores

Por lo general, la forma más estable de los metales es su máximo estado de oxidación, es muy común que se encuentren en la naturaleza en forma de óxidos.

2.10.1 Diagrama de Ellinham

Desde hace muchos años ha sido de interés reducir los óxidos para obtener metales puros. Se han desarrollado herramientas basadas en la energía libre de Gibbs, conociendo así lo favorable de las reacciones para seleccionar los reductores adecuados [7,8], en la figura 6 se muestra un diagrama Ellinham donde se observa la dependencia de la estabilidad de los compuestos con la temperatura [23]. Este análisis se utiliza generalmente para evaluar la facilidad de reducción de óxidos y sulfuros metálicos [23,24,25]. Nos permite saber a la temperatura que es posible formar un óxido partiendo del metal elemental y a su vez, con qué metal se puede reducir un óxido. El diagrama de Ellinham, representa, la variación de la energía libre de Gibbs, en función de la temperatura para los óxidos, representando así el calor de formación de cada óxido y la variación de entropía

que este proceso implica, cada recta en el diagrama de la figura 6, representa la formación de determinado óxido, cuya ecuación, está dada por la ecuación 14:

$$\Delta G^\circ = \Delta H - T\Delta S$$

Ec.14

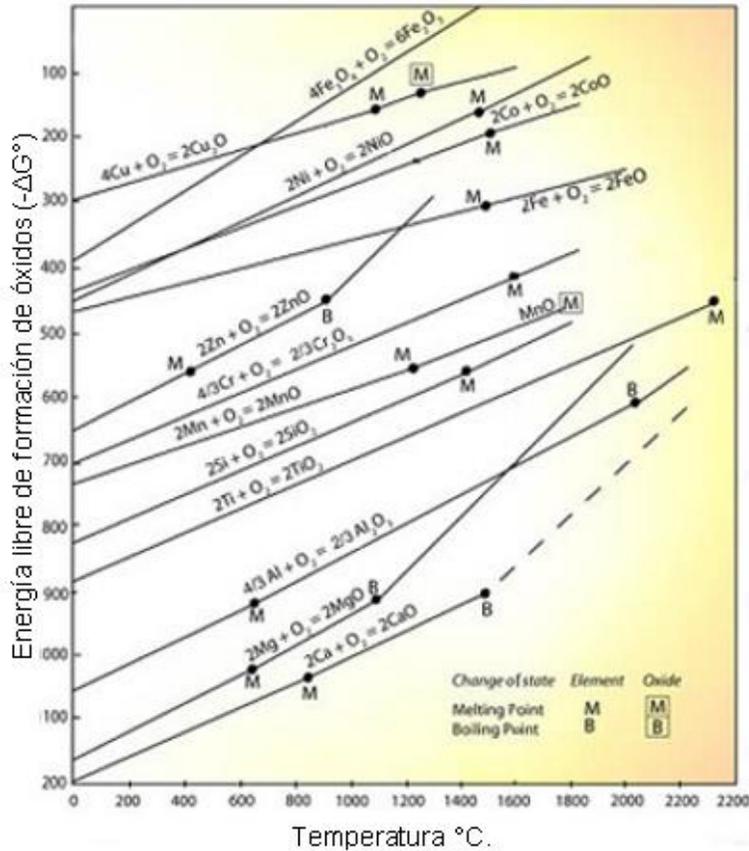


Figura 6. Diagrama de Ellinham [23]

La pendiente de las rectas es la variación de entropía y la intersección de las rectas con el eje vertical, representa la variación de entalpía, se pueden apreciar también los cambios de fase dado que un cambio de fase lleva consigo un cambio de entropía, por lo que se observará un cambio en la pendiente de la recta. De la figura 6, podemos predecir; que los reductores más favorables para sintetizar el titanio puro a partir de TiO_2 son el calcio y magnesio, el aluminio metálico también nos puede ayudar dado que su curva está por debajo de la del óxido de

titanio, la reducción con calcio parece más favorable de acuerdo con el diagrama de Ellingham, el inconveniente es que requiere mayor temperatura y su oxidación es más violenta que la del magnesio.

2.10.2 Reducción de TiO_2 por reducción aluminotérmica

En 2013, se publicó una investigación de producción de titanio metálico, mediante la reducción de dióxido de titanio por técnica de reducción aluminotérmica, usando plasma de hidrógeno como desencadenante de la reacción; el reactor de plasma consiste, en un cilindro de vidrio conectado a dos falanges de acero inoxidable, que funcionan como electrodos [26]. Si bien, no parece una síntesis escalable a nivel industrial, nos proporciona información valiosa para conocer la temperatura a la cual se produce la reacción, mediante un estudio de análisis térmico [26], ver figura 7. El fenómeno marcado como A; presenta un pico exotérmico a 615 °C relacionado con la oxidación del exceso de aluminio, el fenómeno marcado como B corresponde a la fusión del aluminio a 680 °C y el fenómeno marcado como C aproximadamente a 888 °C corresponde a la reacción aluminotérmica.

2.10.3 Análisis de temperatura de auto ignición del Mg:

Por su cinética de ignición del magnesio, bien conocida como propulsor y aditivo pirotécnico, es importante considerar los riesgos de su manejo y la temperatura de auto-ignición en contacto con aire. En 2013 [27], se realizó un experimento con este fin, utilizando un plato caliente a temperatura constante y sensores con indicadores de temperatura en diferentes puntos, se utilizaron cuatro diferentes tamaños de partícula y gráficamente muestran las condiciones de mínima temperatura de auto-ignición para cada tamaño de partícula. La figura 8 muestra la temperatura de auto-ignición de los diferentes tamaños de partícula. La figura 9 los tiempos de exposición y su comportamiento [28].

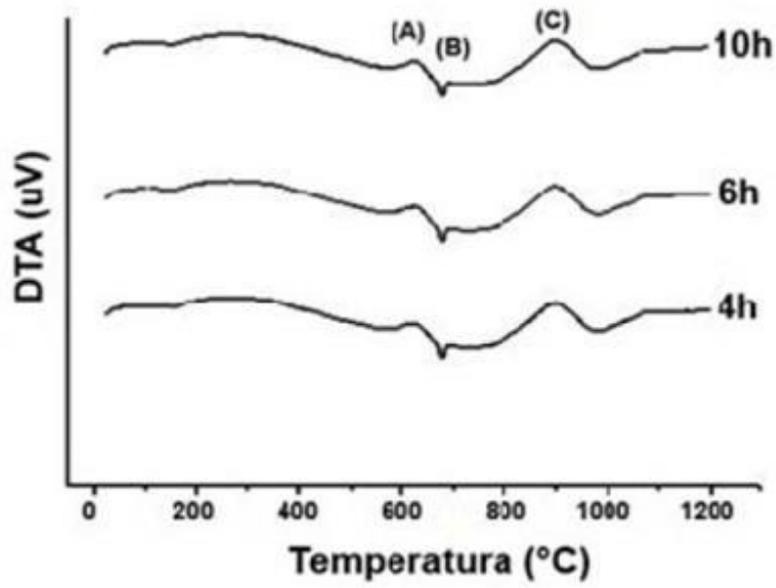


Figura 7. Análisis térmico [26]

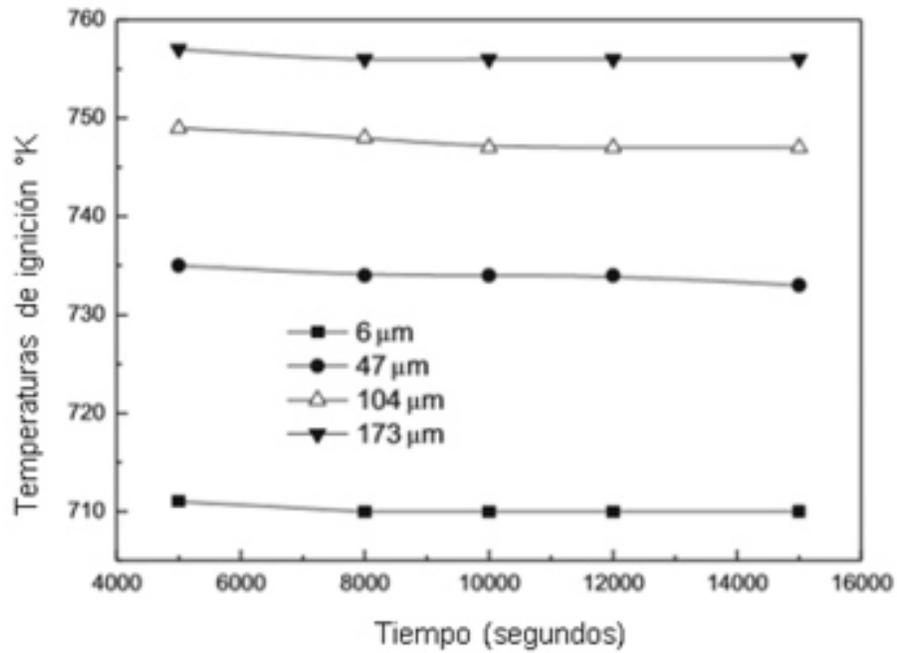


Figura 8. Temperaturas de auto ignición de Magnesio [27]

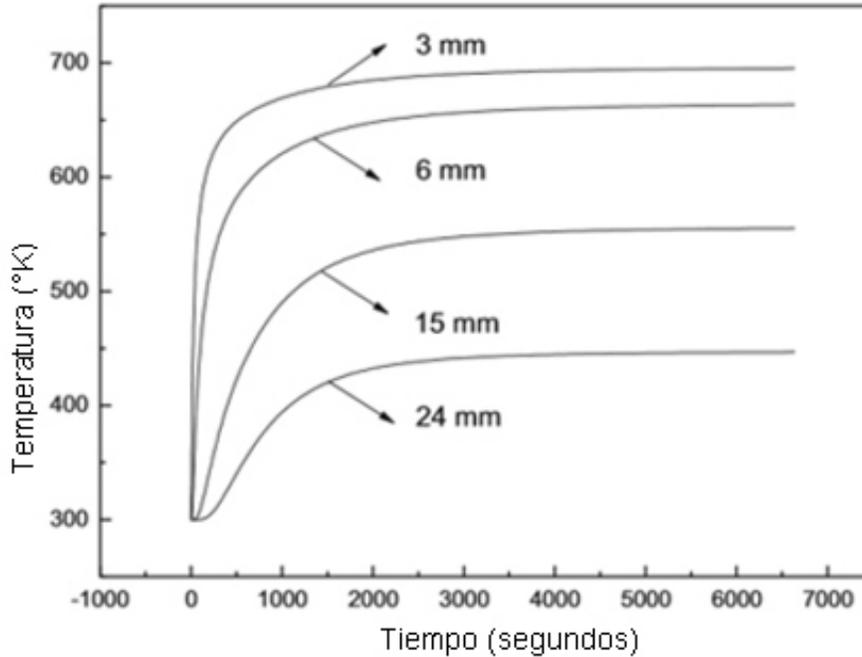


Figura 9. Tiempos de partículas de Magnesio expuestas a temperatura [28]

2.10.4 Selección de atmósfera del sistema:

Se conoce que el TiO_2 , es muy estable, el titanio reacciona con nitrógeno, oxígeno, carbón, para fines de conocer su comportamiento con estos elementos, se muestra en la figura 10 el diagrama de fases titanio–nitrógeno [29], donde podemos observar, que desde 500°C y menos de 33% de nitrógeno, ya se tiene presente la fase de nitruros de titanio, esto nos muestra que no es conveniente utilizar nitrógeno como atmósfera inerte en el sistema. El apoyo carbotérmico tampoco es recomendable porque con pequeñas cantidades de carbón, se tiene la fase γTiC con αTi [30], como se muestra en la figura 11. La atmósfera más adecuada para llevar a cabo la reducción de TiO_2 , es el argón o helio, el argón además de ser 51% más económico que el helio, tiene la ventaja de mejor desplazamiento del aire en el sistema, por ser más pesado, el helio por ser muy ligero desplaza con menor eficiencia el aire y se presenta mayor presión al calentar.

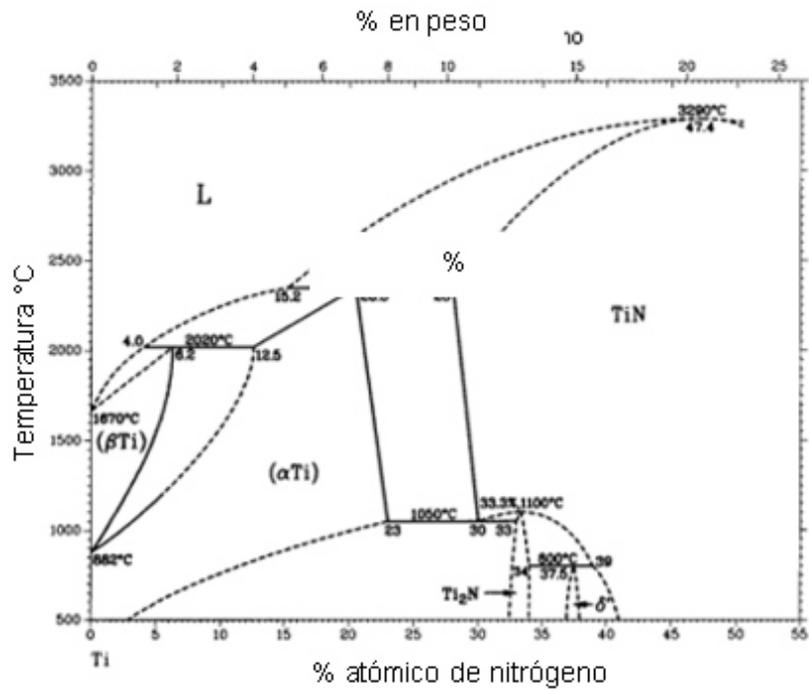


Figura 10. Diagrama de fases titanio-nitrógeno [29]

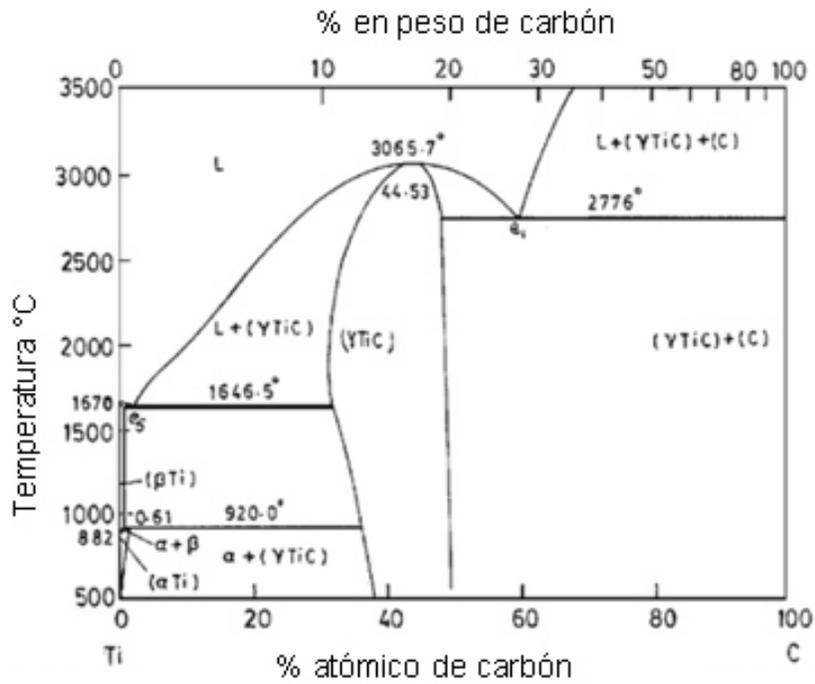


Figura 11. Diagrama de fases titanio-carbón [30]

210.5 Apoyo aluminotérmico

En cuanto al uso de apoyo aluminotérmico, puede ser recomendable, las aleaciones aluminio-titanio muestran buenas propiedades térmicas y mecánicas, se aplican ampliamente en los sectores automotriz, aviación e industria espacial. En la actualidad las aleaciones Al-Ti se producen comúnmente mediante la mezcla directa de metal de titanio puro en fundido de aluminio, en los hornos de plantas de aluminio. Este método tiene la desventaja del alto costo del metal de titanio, el alto consumo de energía y grave segregación de materiales [31]. Por tanto, el apoyo de reducción aluminotérmica puede ser útil, pues en caso de formar aleación, se obtiene un valor agregado, como es el caso del proceso electrolítico para obtener el metal de titanio, que agregar la cantidad de aluminio para obtener la aleación [8, 32], o la producción de aleación en la formación del lingote al fundir con arco eléctrico. En la figura 12 podemos observar el comportamiento del titanio – aluminio en el diagrama de fases [29].

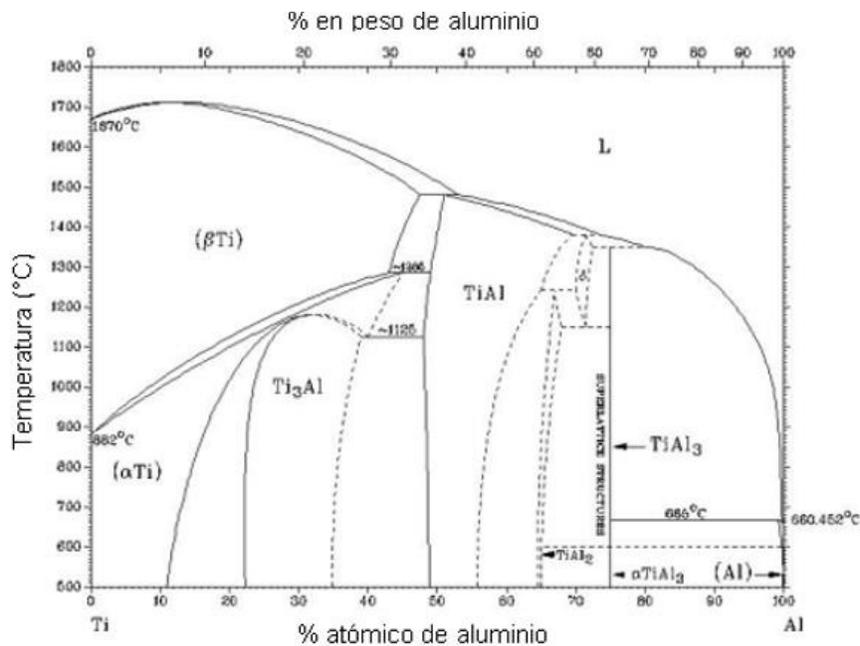


Figura 12. Diagrama de fases titanio-aluminio [29]

2.10.6 Hipótesis:

Es posible obtener titanio con una conversión de 90%, con una reacción directa sólido – líquido, en un proceso atractivo, controlable y escalable a nivel industrial, utilizando partículas de dióxido de titanio con estructura cristalina de rutilo de 0.42 μm y magnesio como reductor, en atmósfera de helio, midiendo y controlando las variables del proceso de la síntesis para encontrar las condiciones óptimas.

2.10.7 Objetivo general:

Sintetizar titanio elemental a partir de TiO_2 (rutilo) con un proceso escalable a nivel industrial.

2.10.8 Objetivos específicos

- Sintetizar titanio elemental con una reducción directa del mineral.
- Evaluar condiciones de temperatura, presión, tiempo de operación y reactivos para determinar las condiciones óptimas.
- Calcular el rendimiento de los ensayos.
- Lograr una conversión de la reacción de reducción de titanio atractiva a nivel industrial.
- Caracterizar el producto obtenido por difracción de rayos X (*XRD*), microscopía electrónica de barrido (*SEM*) y espectrometría dispersiva de energía (*EDS*).

2.10.9 Aportación científica

Determinar la selectividad de las reacciones, tendencias y conversiones de reacción de reducción de titanio bajo diferentes condiciones de operación y proporciones de reactantes.

2.10.10 Metas académicas y científicas

Obtener el grado de Maestro en Ciencias con orientación en Química de los Materiales.

Participar como ponente en un congreso internacional.

3.0 Metodología

3.1 Diseño del reactor:

Se construyó un reactor de acero inoxidable 304, cédula 40 de 8.45 ml de volumen, 3.5 mm de espesor en el cuerpo, domo y fondo, con bridas de 17.4 mm de espesor, presión de diseño de 150 libras/pulgada², boquillas en la tapa para medición y control de presión durante la reacción. Un manómetro y boquilla de alimentación de gas inerte, se colocaron fuera de la mufla con extensiones de tubo flexible de acero inoxidable de 1/8" de diámetro que se muestra en la figura 13. Otros experimentos se llevaron a cabo en un horno tubular con tubo de alúmina, dentro del cual se colocaron los reactivos en un crisol de porcelana, figura 14. La reducción se realizó con diferentes experimentos para encontrar las condiciones óptimas.

3.2 Mineral utilizado

El dióxido de titanio fue proporcionado por la distribuidora *Chemic S.A.* de fabricante; *Chemur, DuPont Ti-Pure R-900* con certificado de calidad mostrado en la tabla 6.



Figura 13. Reactor con control de presión.



Figura 14. Horno tubular con tubo de alúmina.

Tabla 6. Certificado de calidad de TiO₂ R-900.

PROPIEDAD	Cantidad
TiO ₂ % en peso	94
Alúmina,% en peso	4.3
Gravedad específica	4.0
pH	8.1
Tamaño medio de partículas (μm)	0.41

4.0 Resultados y discusión:

4.1 Análisis (XRD) de materia prima

La muestra fue caracterizada con difracción de rayos X (XRD) en difractómetro de rayos X en polvos, utilizando radiación CuK α con $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ en un intervalo de 2θ de 5 a 90° con parámetros de 0.05° cada 0.55 segundos; en la figura 15 se muestra el difractograma obtenido, el cual se comparó con patrones de la base de

datos del *International Center for Diffraction Data (ICDD)*, comprobando la presencia de la estructura de rutilo. La alúmina, que pudiera quedar en el TiO_2 no debiera intervenir en la reacción de reducción, puesto que la reacción de aluminio metálico a alúmina es más favorable que la de dióxido de titanio, debido a que su energía libre de Gibbs es menor para formar la alúmina, lo cual se puede observar en el diagrama de Ellingham (figura 6).

4.2 Experimentos con Mg como agente reductor

Los reductores utilizados son magnesio elemental y cloruro de magnesio con y sin apoyo aluminotérmico. El cloruro de magnesio es 84% más económico que el magnesio elemental, también es un subproducto de muy poco valor del proceso Kroll, el cual es recuperado vía electrólisis después de la purificación para obtener el magnesio elemental.

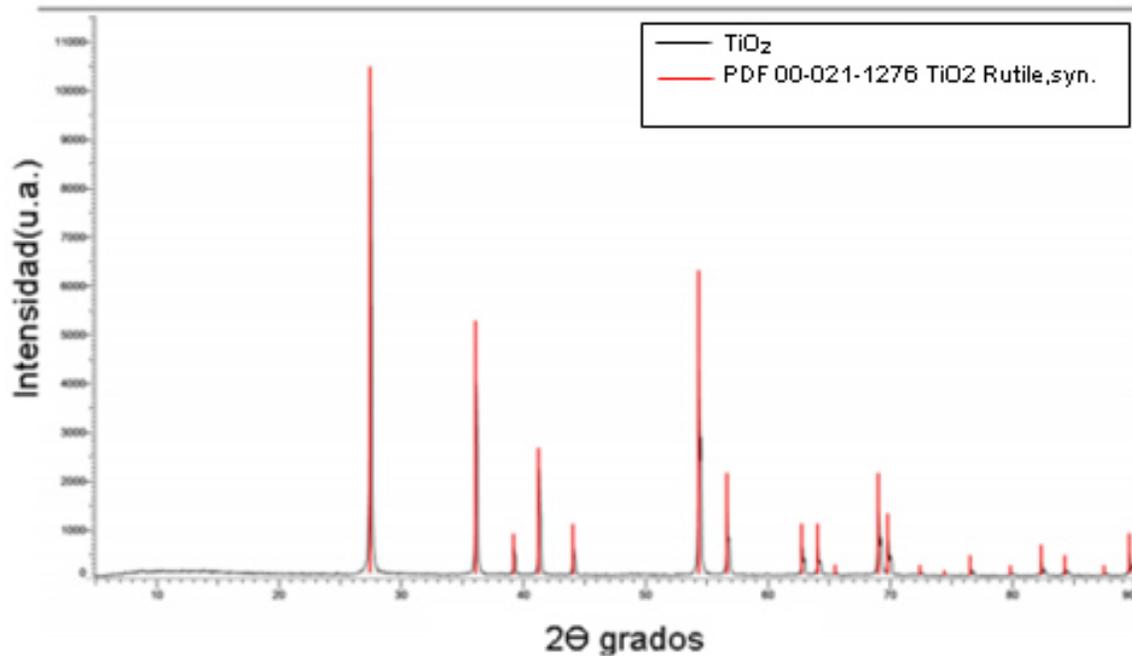


Figura 15. Patrones de difracción de rayos X (XRD) del mineral de titanio utilizado.

Se inician los experimentos con cantidades estequiométricas, los reactivos son pesados, encapsulados en aluminio y colocados dentro del reactor y se cierra herméticamente utilizando un empaque de grafito.

4.2.1 Habilitación de reactor para la síntesis

El reactor con la muestra se coloca dentro de la mufa, con extensiones en las boquillas para medir por fuera de la mufla la presión y alimentación de gas inerte, se desplaza el aire del reactor aplicando un pequeño flujo de gas inerte durante media hora, se alimenta por una de las boquillas y se extrae simultáneamente por la segunda boquilla antes de colocar el manómetro. Para las síntesis con presión inicial mayor a la presión atmosférica, después de desplazar el aire, se cierran las válvulas, manteniendo presión en el reactor, la cual es posible controlar y medir colocando el manómetro y alimentando helio, hasta la presión deseada.

4.2.2 Habilitación de horno tubular para síntesis

Para el sistema en tubo de alúmina, se colocan los reactivos encapsulados en aluminio, en un crisol, dentro del tubo de alúmina, el cual es calentado en un horno tubular, en este equipo, solo se realizan pruebas a presión atmosférica. Se realizaron 20 experimentos con diferentes condiciones, los cuales se resumen en las tablas 7a a 7c, por etapas experimentales. Los productos obtenidos fueron caracterizados por difracción de rayos-X, microscopía electrónica de barrido (*SEM*) y análisis elemental con microscopía dispersiva de energía (*EDS*). En la tabla 7a se pudo apreciar que en el experimento 1, con 700°C, utilizando tiras de 1 cm de cordón de magnesio como reductor, no logró fundirse por completo y parece no haber reaccionado el TiO_2 . Se considera que es debido al tamaño tan grande de partícula y un insuficiente contacto entre los reactantes, por lo cual, en los posteriores experimentos, se encapsulan los reactantes en papel aluminio para mejorar el contacto y se utiliza tamaño de partícula de magnesio de 4mm^2 . Para el experimento 2, en reactor a 800°C el experimento 3 en tubo de alúmina a 760°C, se detectó la presencia de MgTi_2O_4 , TiO y MgO como se puede apreciar en la

figura 16. Se muestra el comparativo de los difractogramas del experimento 3, en tubo de alúmina que se presentan señales de TiO_2 , que aparentemente no reaccionó. Esto probablemente se debe a la falta de hermeticidad en tubo de alúmina, lo cual se comprobó posteriormente en el experimento 6 al observar la formación de MgO con MgCl_2 con el mismo desplazamiento de aire que experimento 3. Para el experimento 2 en reactor, el desplazamiento de aire con helio, se realizó con ayuda de un globo, se presentó resistencia a fluir el helio, debido a la caída de presión de las tomas de reactor de 1/8" de diámetro. Las reacciones más probables ocurridas en los experimentos se muestran en las ecuaciones 14 y 15 [24, 28, 33,34].



La reacción 14 es la más probable, de acuerdo con las síntesis de subóxidos con reducción metalotérmica, las cuales se controlan con las cantidades estequiométricas. La reacción 15, es probable se lleve a cabo, en caso de formar el titanio metálico en la reacción y llegara a entrar aire al reactor durante la etapa de enfriamiento [28,31,32,33]. En la 2ª etapa de experimentos, incluidos en la tabla 7b, el desplazamiento de aire se realiza con un flujo medido de helio durante media hora y dejando presión con helio, dentro del reactor al final del desplazamiento de aire. Durante el calentamiento, la presión del reactor sube debido a la presencia de helio al expandirse con el incremento de la temperatura. En la temperatura de reacción, se genera vacío dentro del reactor, lo cual, se debe a la oxidación del magnesio con los vapores en el sistema, pudiendo ser vapores de magnesio y/o presencia de un poco de aire en el sistema, pues aunque se estimó haber logrado un buen desplazamiento de aire, no se pudo asegurar que esté completamente exento dentro del reactor, al no contar con un medidor de oxígeno. Durante el enfriamiento el vacío se incrementa al enfriar el gas y vapores

dentro del reactor. En los experimentos 8 y 9 tratados a 800°C y 850°C, se detectó la presencia; TiO, TiO₂ y un cambio de fase al detectarse señales de brookita en el difractograma de la figura 17. Esto nos indicó que esa temperatura fue alta para favorecer la reacción deseada y sintetizar el titanio metálico, aunado al exceso de 5% de magnesio mostrando que no fue favorable o benéfico.

Tabla 7^a. 1a. etapa de experimentos, desplazamiento de aire con He a presión atmosférica.

No.	Reactivos.	Sistema.	Observaciones	Fases presentes
1	Cordón de Mg y TiO ₂ . TiO ₂ : 2Mg	Atmósfera de He, 8 horas, 700°C	El 20% del Mg no se fundió y se desacomodó el empaque.	No se caracterizó por entrada de aire al sistema.
2	Partículas de 4 mm ² de Mg y TiO ₂ , TiO ₂ : 2Mg encapsulado en Al.	Atmósfera de He, 8 horas, 800°C.	Polvo gris. El Al, se separa físicamente.	Mg(Ti ₂ O ₄). Mg (TiO ₃). TiO. MgO.
3	Mg: partículas de 4 mm ² (1.5g). TiO ₂ (2.5g), encapsulado en aluminio.	Horno tubular en atmósfera de He en tubo de Al ₂ O ₃ . 7 horas. 760°C.	Gránulos grises claros y oscuros, se separa el Al.	Mg (Ti ₂ O ₄). Mg (TiO ₃). TiO. MgO. TiO ₂ .

En el experimento 10 a 650°C, se obtiene TiO, formación de titanio metálico, aleación de titanio-aluminio (AlTi₃) y la presencia de TiO₂, lo cual se puede atribuir a un insuficiente contacto de los reactantes, debido al exceso de aluminio, el cual se colocó en pequeños trozos de aproximadamente 4 mm²; al inicio del enfriamiento el vacío se rompió con alimentación de helio para iniciar enfriamiento a presión atmosférica y reducir el vacío formado, pues entre 300 y 350°C se pierde la hermeticidad y el vacío. En la figura 18, se muestra el difractograma del experimento 10 donde se señalan los índices de Miller del titanio metálico. La tercera etapa de experimentos se llevó a cabo a presión desde 1 a 3 kg/cm² y con temperaturas entre 550°C y 750°C. Con el cambio se buscó mejorar el contacto

de los reactantes y asegurar la ausencia de aire. En la tabla 7c se muestra un resumen de los experimentos 11 a 17. En la figura 19, se muestra una comparación de los difractogramas de los experimentos 11 a 15. Se observaron pocas señales de baja intensidad de titanatos en los difractogramas de los experimentos a 600°C, con exceso de Al y sin exceso de Al, principalmente se observaron señales de

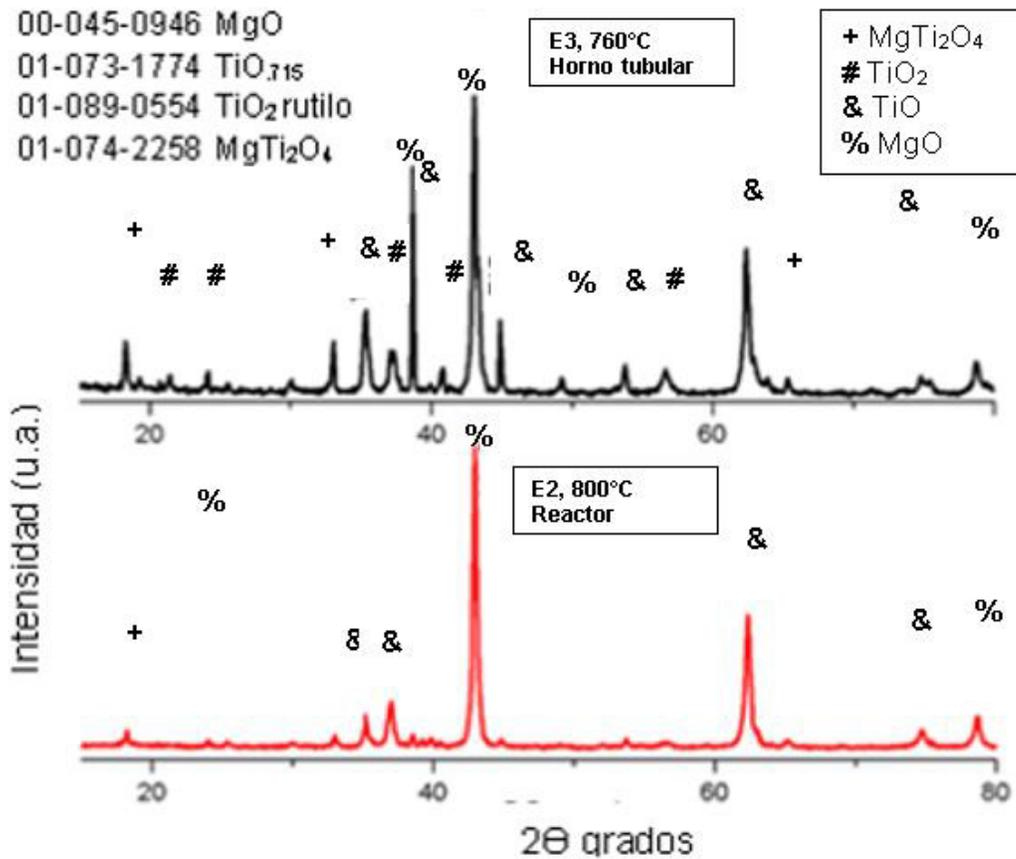


Figura 16. Patrones de difracción de rayos X (XRD) de experimentos 2 y 3 a presión atmosférica.

subóxidos y en el experimento 12 a 700°C, se presentan señales de Ti₃O con un estado de oxidación menor. A 550°C y 1.5 kg/cm², se observan con mayor intensidad, las señales de TiO₂ como se muestra en figura 19. Analizando este comportamiento, se puede concluir, que la temperatura óptima, se encuentra entre

700 a 750°C y si adicionalmente se incrementa la presión, la cual se mantuvo con alimentación de He, no solamente durante la reacción, también en la etapa enfriamiento. En las síntesis de la 8 a la 15, durante el enfriamiento, se formó vacío, el cual fue incrementándose y en aproximadamente 300°C, se perdió, pues el sistema no se diseñó para mantener alto vacío, a esa temperatura, el polvo de titanio puede ser estable, sin embargo aún sin conocer el tamaño de partícula, no se podría asegurar.

Tabla 7b. 2ª. Etapa de experimentos, con desplazamiento de aire con helio, medido con flujómetro, inicio con ligera presión positiva y reacción con vacío.

No.	Reactivos.	Sistema.	Observaciones	(XRD) Fases presentes
8	TiO ₂ , 5% de Mg en exceso	400°C 1 hora 600°C 1 hora 800°C 6 horas. Con ¼ kg/cm ² , purgas de He y vacío.	Polvo gris oscuro y polvo blanco.	MgO. TiO _{0.716} . Mg _{1.8} Ti _{1.1} O ₄ . MgTiO ₃ . Rutilo. Brookita.
9	TiO ₂ , 5% de Mg en exceso	1 kg/cm ² , después de 1 hora a 850°C, perdió la presión.	Polvo gris oscuro y polvo blanco	MgO. TiO _{0.716} . Mg _{1.8} Ti _{1.1} O ₄ . MgTiO ₃ . Rutilo. Brookita.
10	TiO ₂ : 2 Mg, exceso de Al.	7 horas a 650°C, Enfriamiento inicia a presión atmosférica.	Polvo gris oscuro y claro, fácil molienda.	Rutilo MgO TiO AlTi ₃ . Ti.

Los experimentos 16 y 17, se llevaron a cabo a 750°C con 2.5 kg/cm² y 700°C con 3 kg/cm², el tiempo de reacción se incrementó a 7 horas con el fin de obtener una mejor conversión de la reacción. La mayor parte del aluminio del encapsulado no reaccionó y fue separado físicamente del producto. Se caracterizó por difracción de rayos X (XRD), donde se lograron mejores resultados, al obtener en ambos experimentos 16 y 17 señales de titanio metálico, óxido de magnesio y una

pequeña señal de aleación de aluminio-magnesio como se puede apreciar en las figuras 20, 21 y 22 respectivamente. Los análisis de difracción de rayos X, son solo cualitativos ya que cantidades menores a 5% son difícil de detectar en el difractograma, por lo tanto, la muestra se preparó para caracterizar por microscopía electrónica de barrido (*SEM*) para conocer la morfología del producto y por espectrometría de energía dispersiva (*EDS*), para tener el análisis químico elemental.

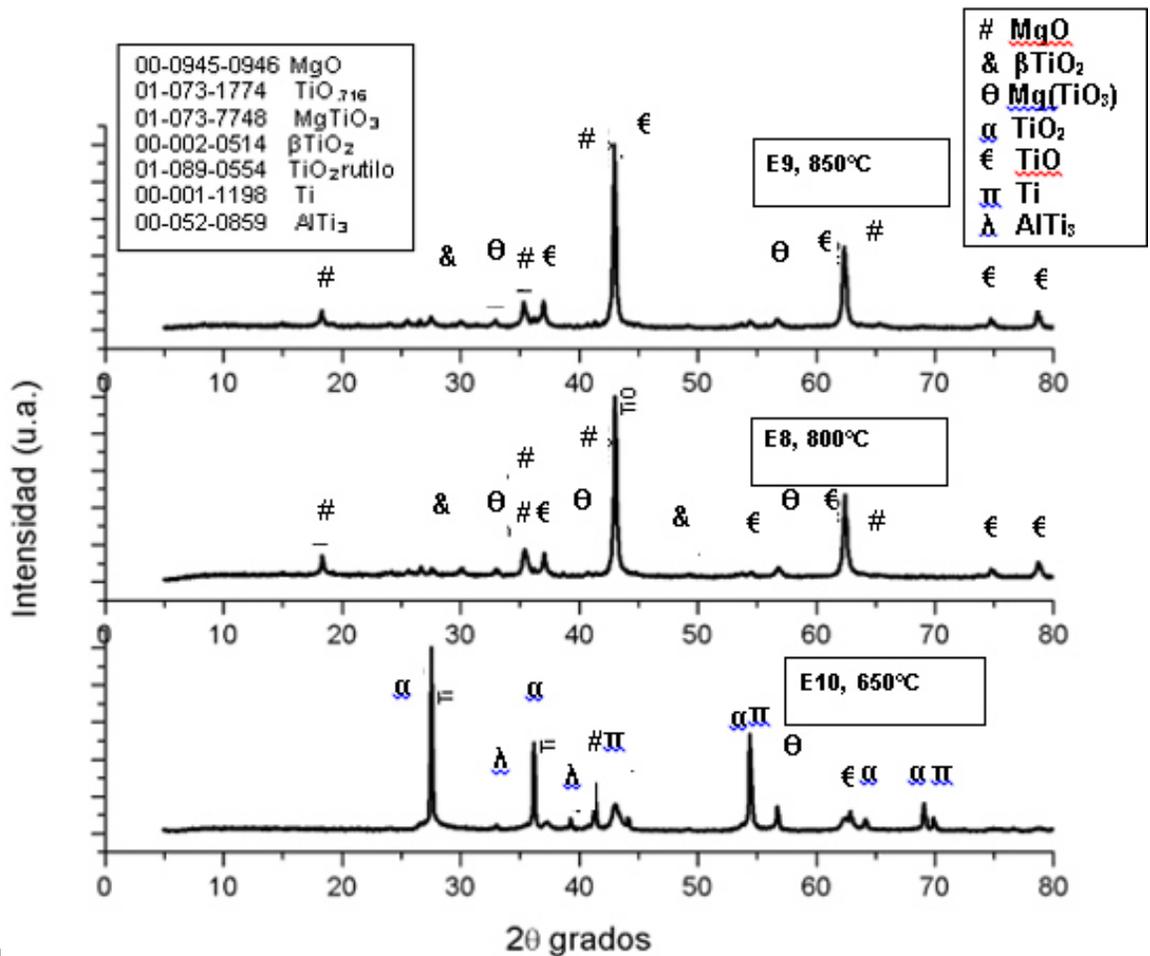


Figura 17. Patrones de difracción de rayos X (*XRD*) de experimentos: E8 a 800°C, E9 a 850°C y E10 a 650°C. (en E10, se rompió vacío con He al inicio de enfriamiento).

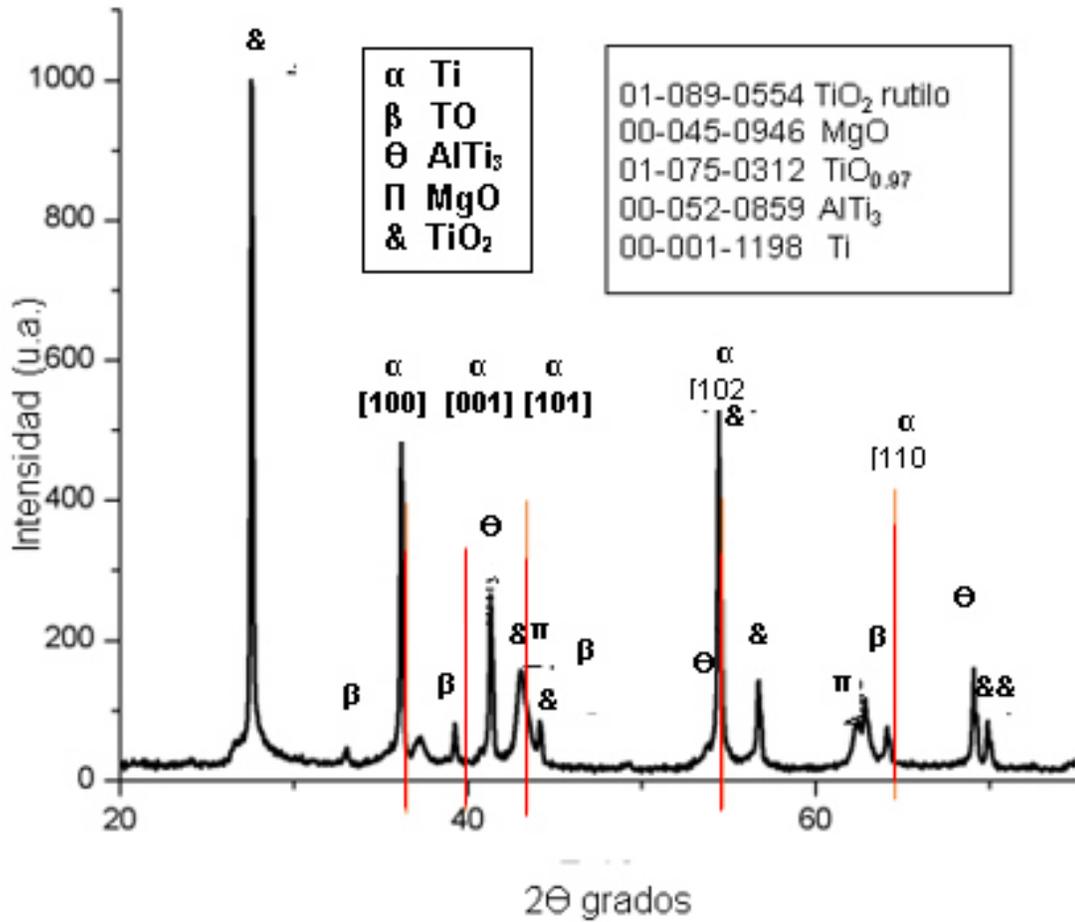


Figura 18. Patrones de difracción de rayos X (*XRD*) de experimento 10, 7 horas a 650°C, rompiendo vacío al iniciar enfriamiento.

En la figura 23 se muestran los resultados obtenidos de la microscopía electrónica de barrido (*SEM*) de los productos de reacción del experimento 16, se aprecian, las partículas de MgO en forma semiesférica, con tamaño de partícula variado, entre 200 a 300 nm.

El titanio se presenta muy aglomerado con un tamaño de partícula aproximado de 20 nm; el aluminio no se distingue y se puede confundir con las partículas de titanio, pues como podemos observar en las imágenes de mapeo elemental en figura 24, también son partículas muy pequeñas.

Tabla 7c. 3ª. Etapa de experimentos, con desplazamiento de aire con helio, medido con flujómetro, y con presión durante la reacción.

No.	Reactivos.	Sistema.	Observaciones.	(XRD), fases presentes
11	TiO ₂ :2 Mg y Al para AlTi ₃ .	½ kg/cm ² , 7 horas a 650°C, formó vacío, se eliminó con He antes de enfriar.	Polvo gris oscuro y partículas de Al.	MgO. Al. TiO ₂ .
12	Al 0.2011g. Mg 0.9360g. TiO ₂ 1.5751g.	1 kg/cm ² , 5 horas a 700°C, formó vacío, se deja con vacío en enfriamiento.	Polvo gris oscuro y claro y partículas de Al, paredes de reactor con polvo blanco	MgO. Al. Ti ₃ O. TiO.
13	Al 1.0294g Mg 2.1572g* TiO ₂ 3.3855g *gránulos no pasivados de 4-30 mesh.	1 kg/cm ² , 5 horas a 600°C, formó vacío.	Polvo gris, poco Al sin reaccionar	MgO. TiO. Mg(TiO ₃).
14	Al 0.2584g Mg 2.0418g* TiO ₂ 3.3973g *gránulos no pasivados de 4-30 mesh.	1.5 kg/cm ² , 8 horas a 550°C. Formación de vacío en 4 horas.	Gránulos grises diferentes tonos y de Al, muy duros.	TiO ₂ . AlMg. Ti ₄ O ₅ . Mg ₂ (TiO ₄)
15	Al 0.2584g Mg 2.0418g* TiO ₂ 3.3973g *gránulos no pasivados de 4-30 mesh.	2 kg/cm ² , 6 horas a 600°C.	Gránulos grises y partículas de Al.	MgO. TiO. Mg(TiO ₃). AlMg ₃₉ . TiO ₂ .
16	Al 0.3387g. Mg 2.3069g. TiO ₂ 3.5310g.	2.5 kg/cm ² , mantenido con He, 7 horas a 750°C.	Gránulos grises y partículas de Al 0.7526g	MgO Ti Mg-Al
17	Al 0.3481g. Mg 2.1912g. TiO ₂ 3.5215g.	3 kg/cm ² , mantenido con He, 7 horas a 700°C.	Gránulos grises y partículas de Al.	MgO Ti Mg-Al.

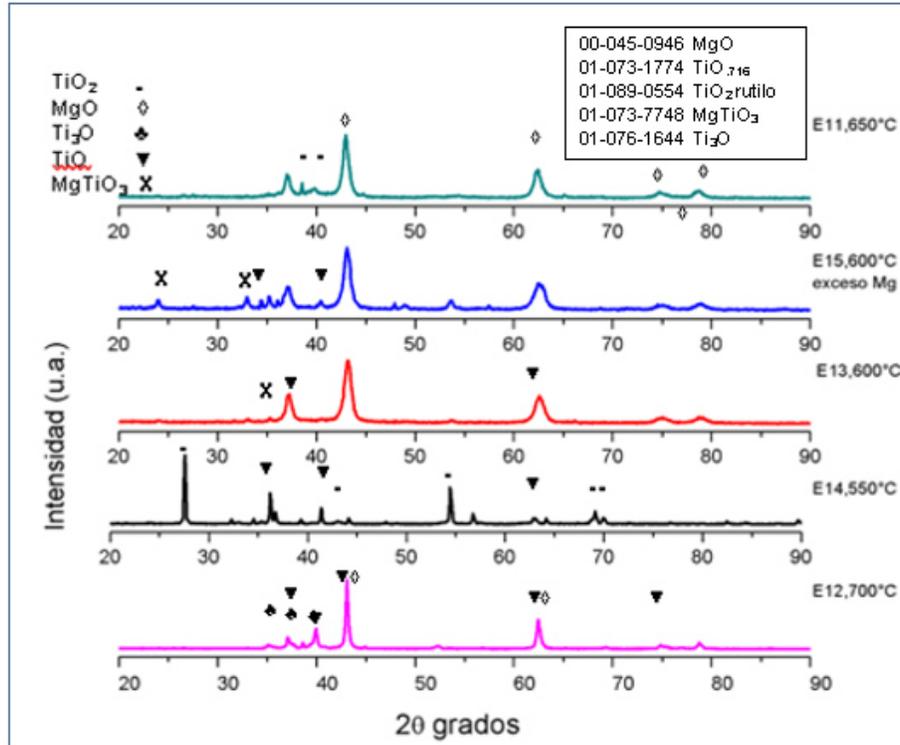


Figura 19. Patrones de difracción de rayos X (XRD) de experimentos 11 a 15 con presión inicial, vacío en reacción y durante enfriamiento.

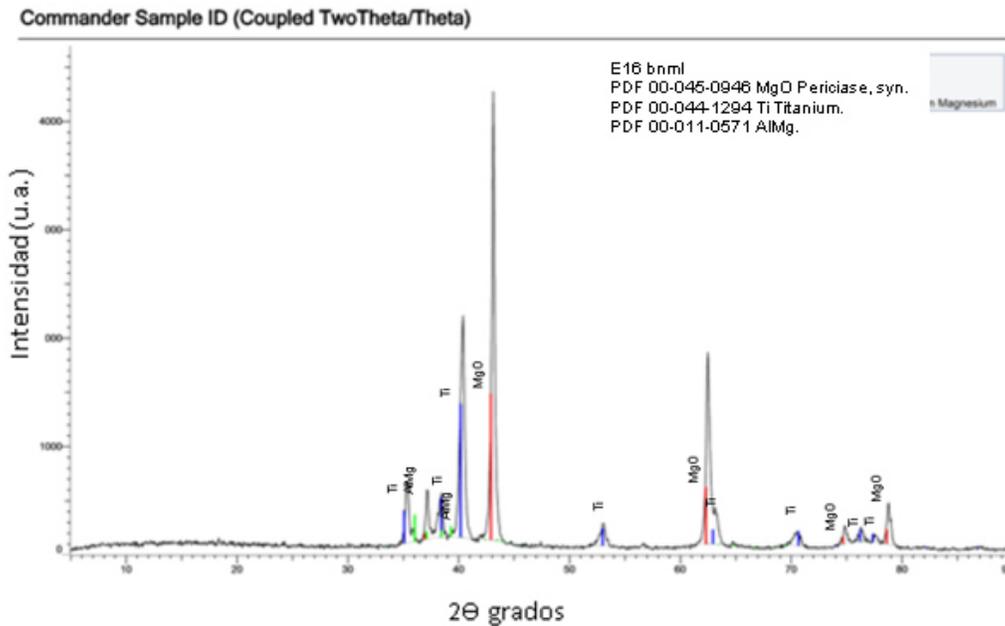


Figura 20. Patrones de difracción de rayos X (XRD) de experimento 16

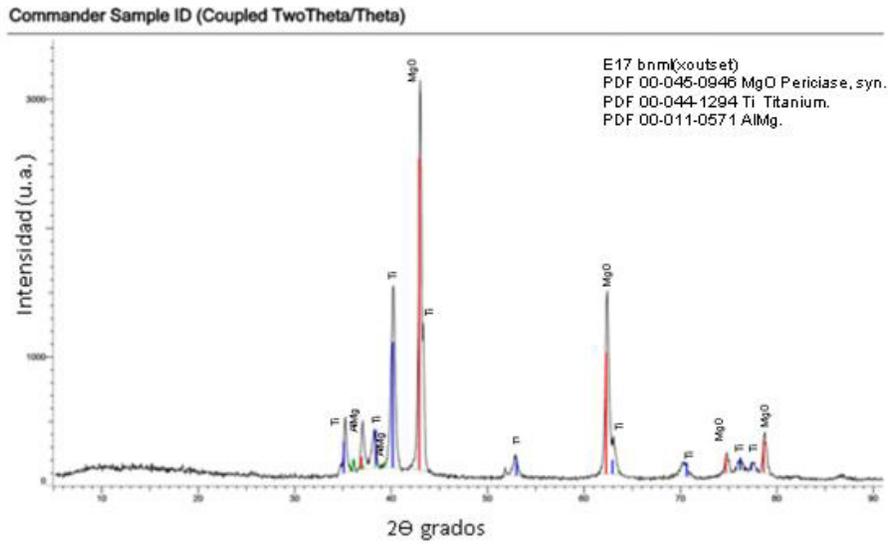


Figura 21. Patrones de difracción de rayos X (XRD) de experimento 17

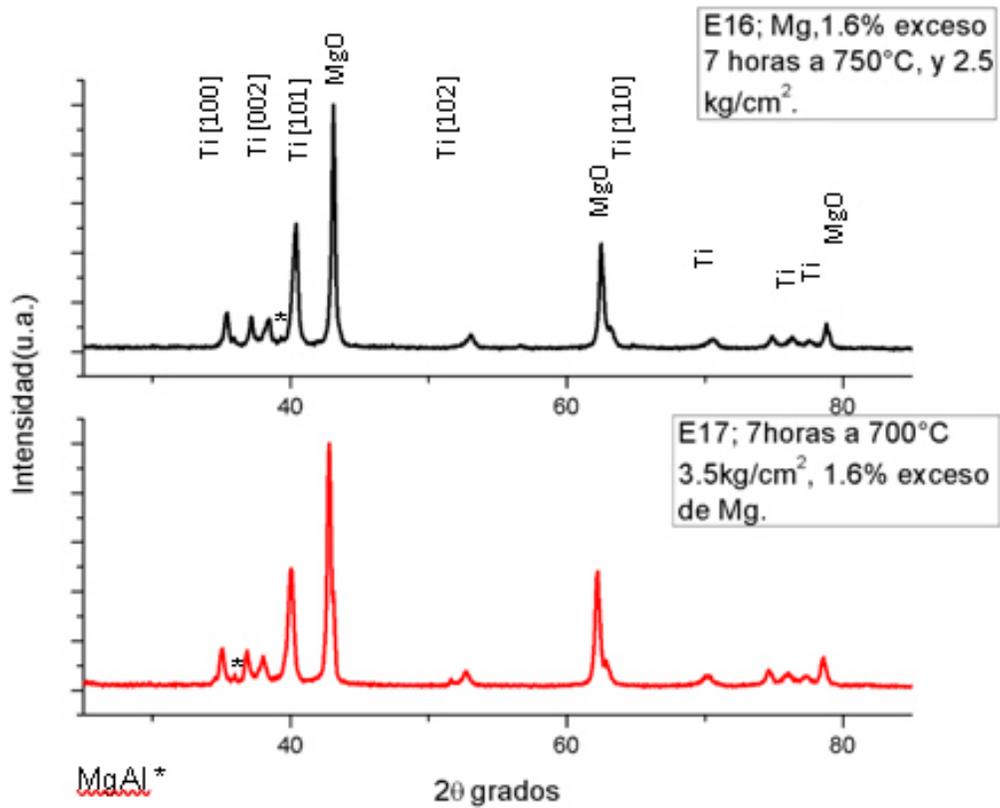


Figura 22. Patrones de difracción de rayos X (XRD) experimentos 16 y 17.

En la Figura 24. se muestra la imagen atómica elemental con espectroscopia de energía dispersiva, del experimento 16, antes de ser lavado y de la separación de subproductos. Con esta imagen, podemos reforzar la identificación hecha de los productos observados en la imagen de microscopía electrónica de barrido (*SEM*). El análisis elemental, con espectrometría de energía dispersiva (*EDS*), se muestra en la figura 25. Se obtuvo el contenido de cada elemento, con el contenido en peso de los elementos. Haciendo un balance de los materiales, se tiene un exceso de oxígeno, el cual no está en el subproducto óxido de magnesio, considerando que el TiO_2 utilizado, tiene un 94% de pureza y 4.3% de alúmina (Al_2O_3), en la cual, se encontraría una parte del oxígeno excedente y el resto probablemente se encuentre en los subóxidos.

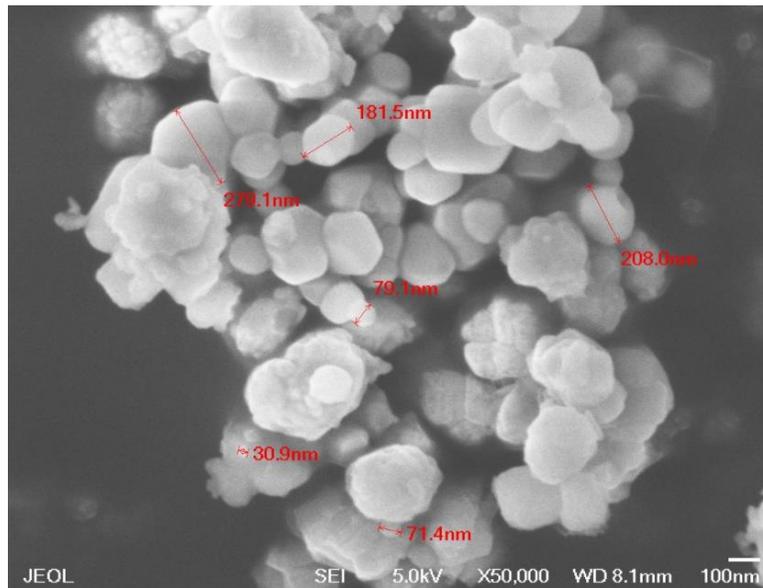


Figura 23. Imagen de microscopía electrónica de barrido (*SEM*) de producto, de experimento 16 antes de lavado y concentración.

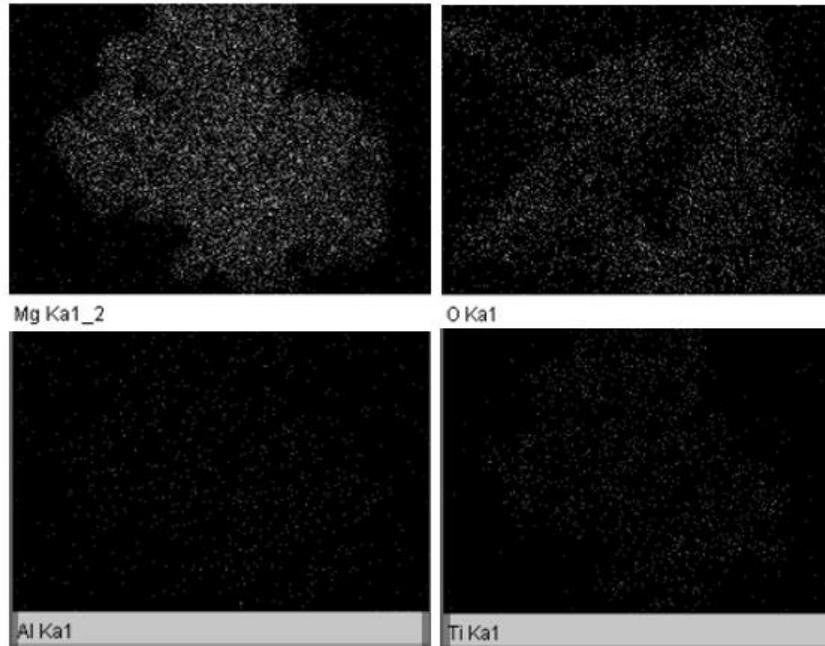


Figura 24. Imagen atómica elemental con espectroscopia dispersiva de energía (EDS), de experimento 16, antes de lavado y separación de subproductos.

Spectrum processing :

Peak possibly omitted : 0.940 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalised)

Number of iterations = 5

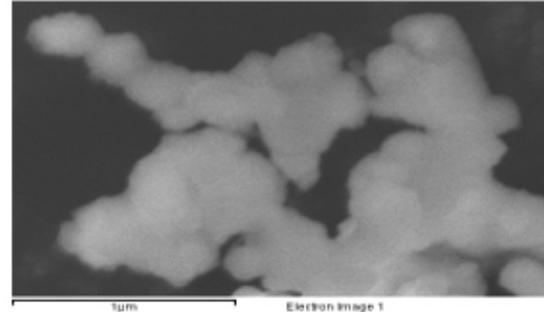
Standard :

O SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM

Mg MgO 1-Jun-1999 12:00 AM

Al Al₂O₃ 1-Jun-1999 12:00 AM

Ti Ti 1-Jun-1999 12:00 AM



Element	Weight%	Atomic%
O K	32.58	53.59
Mg K	17.16	18.57
Al K	0.52	0.51
Ti L	49.74	27.33
otals	100.00	

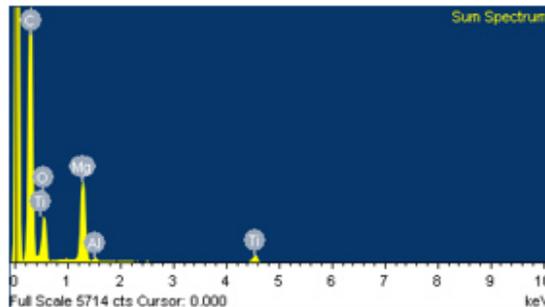


Figura 25. Análisis elemental de espectroscopia dispersiva de energía (EDS), de experimento 16, antes de lavado y separación de subproductos.

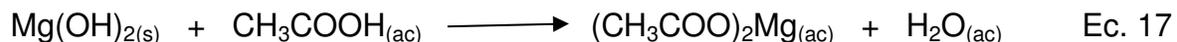
Caracterizado el producto obtenido en el experimento 16, cualitativa y semicuantitativamente, se procedió a separar las impurezas del producto.

4.2.3 Separación de MgO

La impureza de mayor proporción es el óxido de magnesio, para su separación, se procede a reaccionar el óxido de magnesio con agua para formar el hidróxido de magnesio (ecuación 16).



Se le adicionó agua desmineralizada en exceso en un vaso de precipitados, se mantuvo en agitación y a 60°C por dos horas, con el fin de asegurar la formación completa del hidróxido. Se adicionaron 10 ml de ácido acético, se observó la formación de abundante espuma, lo cual es indicio, que se formó el hidróxido de magnesio y al reaccionar con el ácido se formó el acetato, ecuación 17.



Una vez controlada la espuma, se mantuvo dos horas en agitación a 60°C, se centrifugó para decantar el sólido y separar el líquido, en el cual debe de estar disuelto el acetato de magnesio. Una vez decantado el residuo sólido, se lava con agua desmineralizada para volver a centrifugar, en el octavo proceso de centrifugado y con un pH de 7, la decantación se dificultó y fue necesario centrifugar 3 veces 25 minutos cada vez a máxima velocidad de la centrífuga. Posteriormente se lavó una vez más y al sólido decantado, se le adicionaron 30 ml de etanol y se dejó a evaporar para obtener el polvo limpio para su caracterización. Se caracterizó por microscopía electrónica (*SEM*) y análisis (*EDS*),

Los resultados de la microscopia electrónica de barrido (*SEM*) se muestran en la figura 26, en la que se observó una gran cantidad de aglomerados de titanio. En la figura 27 se muestra la comparación de imágenes (*SEM*) de los materiales del experimento 16 antes y después del tratamiento y lavado. La diferencia de las imágenes es notoria, pues con el tratamiento, ya no se aprecia el MgO

observándose una mayor cantidad de aglomerados de nanopartículas de titanio. El tratamiento con agua, ácido acético y etanol fue efectivo. Para identificar los subproductos de reacción, se realizó la caracterización (*EDS*), la cual se muestra en la imagen 28. Se puede apreciar, que efectivamente ya no detecta magnesio en la muestra, la presencia de carbón, se atribuye a la preparación de la muestra sobre grafito, por lo tanto, al descontar el carbono, los porcentajes de elementos son:

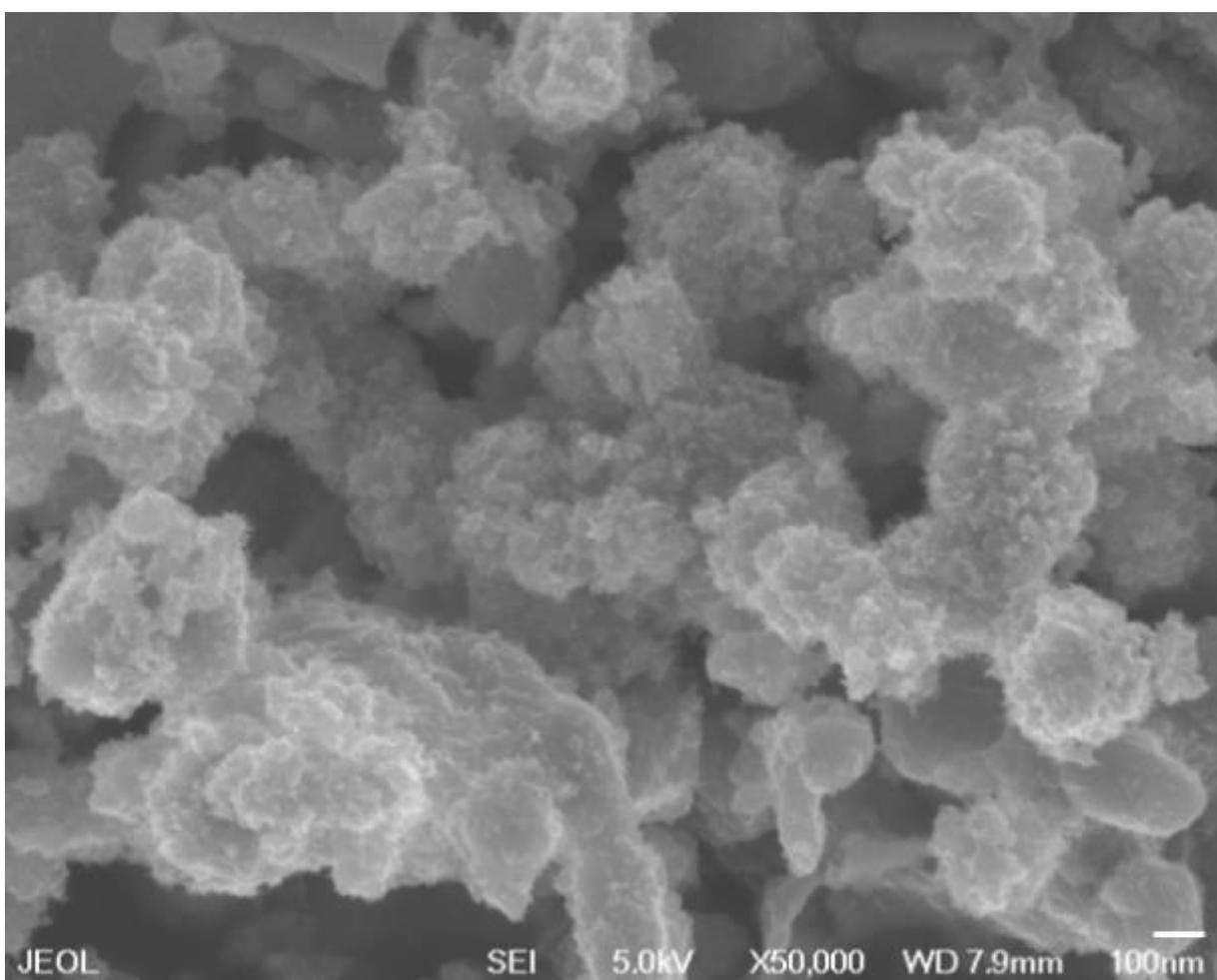


Figura 26. Imagen de microscopía electrónica de barrido (*SEM*) de experimento 16, después de tratamiento y lavado.

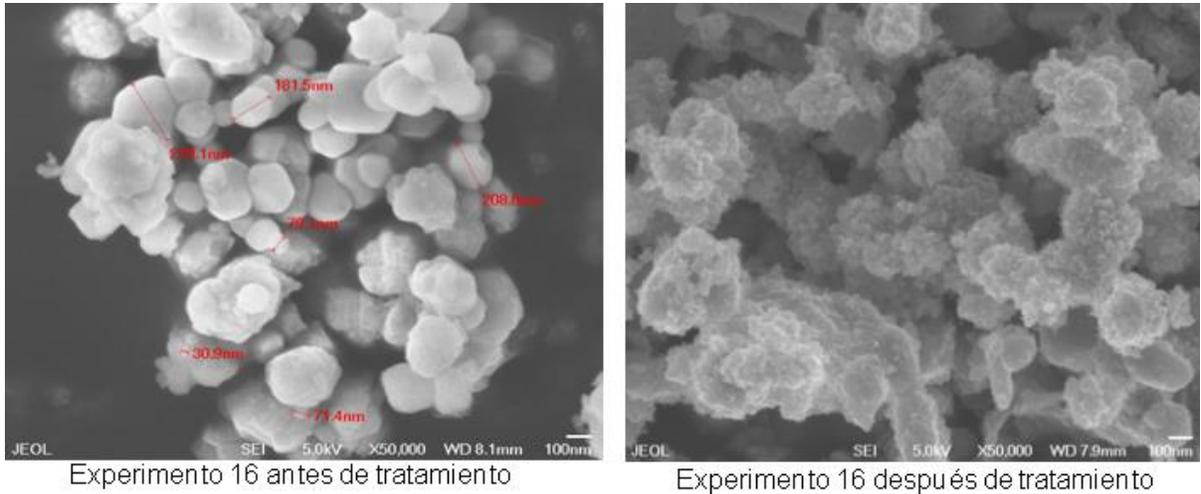


Figura 27. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de experimento 16 antes y después de tratar producto.

89% de titanio, 1.8% de aluminio y aún quedan 9.2% de oxígeno, el cual debe estar en la alúmina que se tenía inicialmente en el TiO_2 y formando subóxidos de titanio. Por medio de este análisis no ha sido posible saber qué tipos de subóxidos. Un análisis por difracción de rayos X (*XRD*), podría ser útil para identificar qué tipo de subóxidos se encuentran presentes. En la figura 29 se puede observar, que la mayoría de las señales de difracción de rayos-X, corresponden a titanio metálico. Además, se encuentran algunas señales con menor intensidad de subóxidos de titanio; $\text{TiO}_{1.2}$, Ti_2O y Ti_6O , en cuanto a la alúmina, que originalmente estaba presente en el TiO_2 probablemente ha permanecido debido a su alta estabilidad, alto punto de fusión e insoluble en los materiales utilizados para tratamiento y lavado. No se observaron señales de la alúmina en el difractograma de la figura 29 debido a su baja concentración, pues su contenido es cercano al 1.28% de aluminio, equivale a 3.405% de Al_2O_3 y esta técnica no posee la sensibilidad para mostrar dichas señales. Aun quedarían 7.5% de oxígeno el cual se puede atribuir a la presencia de una fase de $\text{TiO}_{1.2}$. Las estructuras electrónicas y geométricas de moléculas simples de óxido de titanio y pequeños grupos han sido objeto de numerosos estudios experimentales y teóricos [34 - 38]; la molécula de monóxido de titanio reacciona con O_2 para formar diferentes complejos TiO , TiO_3 , TiO_5 .

Spectrum processing : No peaks omitted
 Processing option : All elements analyzed (Normalised)
 Number of iterations = 4

Standard:

C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM

O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM

Al Al2O3 1-Jun-1999 12:00 AM

Ti Ti 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%	Sin Carbón
CK	23.30	50.23	
OK	7.19	11.63	9.2 %
AlK	1.34	1.28	1.8 %
TiL	68.17	36.85	89.0 %
Totals	100.00		

$\Sigma \text{Al y Ti} = 90.8\%$

Oxígeno sin considerar alúmina: 7.9%

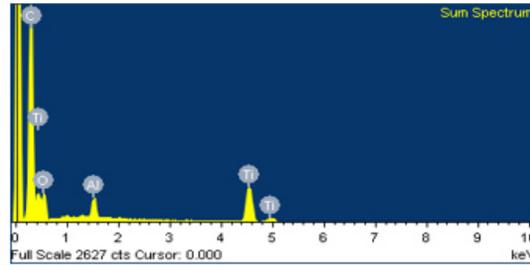
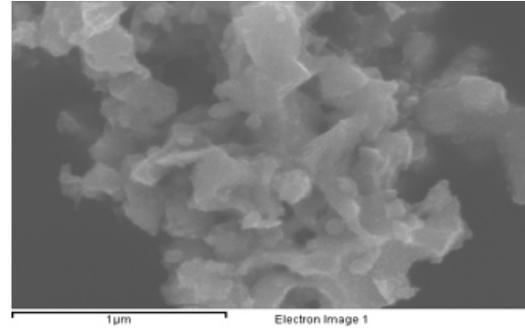


Figura 28. Análisis elemental de espectrometría de energía dispersiva (EDS) de producto de experimento 16 después de tratamiento.

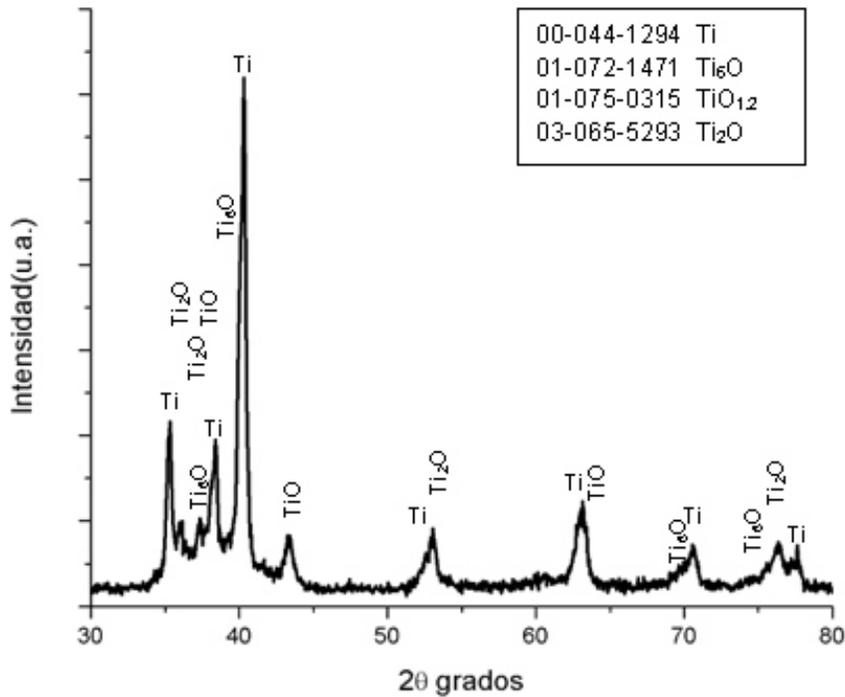


Figura 29. Patrones de difracción de rayos X (XRD) de experimento 16, después de separar MgO.

El monóxido de titanio ($\text{TiO}_{0.80}$ a $\text{TiO}_{1.25}$), ha sido identificado como paramagnético y un conductor metálico, las propiedades de las muestras de fase TiO se determinan principalmente por la concentración relativa de átomos de titanio y oxígeno [33 - 37], pudiendo considerar como metálico el $\text{TiO}_{1.2}$. En la figura 30 pueden representarse esquemáticamente los resultados del experimento 16.

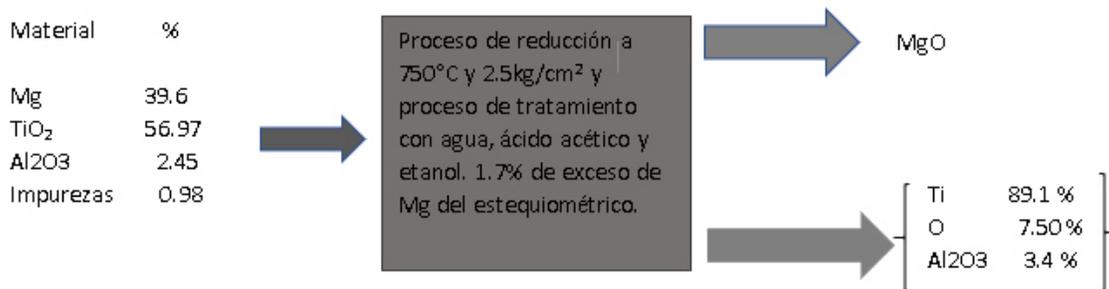


Figura 30. Resultado del experimento 16

4.2.4 Separación de subóxidos

El $\text{TiO}_{1.2}$ es también un material costoso. Para obtener las mejores propiedades del titanio y obtener un subproducto de valor, es conveniente hacer la separación. En la industria metalúrgica, se aplican diversos métodos de separación, se recomienda utilizar los métodos más sencillos, para obtener los metales a precios competitivos. Los métodos de separación aprovechan las diferencias existentes entre las propiedades físicas y características del mineral, siendo los más comunes: Separación por flotación, magnética, hidrometalúrgica y separación por densidad [1,4].

La separación por flotación de espumas es aplicable cuando la diferencia de humectación de las diferentes partículas es considerable, si la partícula, se moja fácilmente, se dirige al fondo de la solución, de lo contrario, flotará en la espuma, la solución debe contener un agente hidrofóbico. En el caso de nuestros

subproductos; subóxidos y alúmina, la velocidad de humectación es lenta, incluso les han llamado, materiales súper flotantes [38 - 42]. La separación magnética, es la más económica; el material pulverizado, se transporta por una banda con rodillos con electro magnetos para separar y retener el material magnético, solo aplicable cuando existe una diferencia en el paramagnetismo de los materiales. La separación hidrometalúrgica se basa en la solubilidad selectiva en soluciones acuosas, para producir una solución concentrada de alguna sal metálica. La separación por densidad es aplicable cuando las diferencias en propiedades son apreciables, esta técnica, utiliza la acción de chorro de agua y aire sobre el material en una mesa vibratoria horizontal o inclinada. La separación por densidad podría ser la más adecuada a no ser por la velocidad lenta de humectación de nuestro subproducto, pues la velocidad de precipitación depende de tres factores principales; la densidad, tamaño de partícula y la forma de la partícula, en tabla 8, se muestran las características de los componentes.

Tabla 8. Características de componentes de experimento 16, después de tratamiento con agua, ácido acético y etanol.

Componente.	Densidad. (g/cm ³)	Tamaño. (nm)	Estructura
Ti	3.90	20 – 40	Hexagonal
TiO _{1.2}	4.95	250 -300	Tetragonal, centrada en el cuerpo
Al ₂ O ₃	4.50	150 - 250	Romboédrica

Se utilizó un tubo de ensaye para realizar decantaciones parciales en agua, separando el material que precipita más rápidamente. Se probó con diferentes velocidades y tiempos de centrifugado, la forma en que se observaron mejores separaciones, fue sin centrífuga, dejando 10 minutos de reposo el tubo de ensaye después de una suave agitación de la muestra con agua, se observó un precipitado en el fondo del tubo de ensaye, partículas suspendidas en el líquido y

material flotante. La separación, no fue eficiente, pues se arrastraba material precipitado al separar el líquido, se quedaba material muy fino pegado en el tubo. Una vez separado gran parte del material flotante y suspendido, se adicionó agua destilada al tubo de ensaye, se agitó y se dejó reposar otros 10 minutos, esta operación se repitió, hasta no observar sólidos suspendidos y una gran cantidad del sólido se había precipitado, lo cual se logró en la décima separación. Se perdió una cantidad considerable de material adherido al tubo de ensaye y no fue posible despegar con este método. El sólido se caracterizó con microscopía electrónica y análisis (*EDS*) para evaluar el resultado de la separación de subóxidos, ver figuras 31 y 32. Podemos apreciar que se logró concentrar el oxígeno presente de 9.8% a 31.64%. Si bien, en este proceso de separación, perdimos gran parte del titanio metálico, con el sistema de separación adecuado para la separación de subóxidos a nivel industrial, es posible separar el monóxido de titanio y la alúmina, impureza que viene desde la materia prima TiO_2 . El experimento 17 se efectuó a 3 Kg/cm^2 y 700°C , cuyo difractograma se muestra en la figura 22, muy similar, al del experimento 16, se caracterizó por microscopía electrónica (*SEM*) y (*EDS*); se muestran los resultados en la figura 33. Ambas imágenes son parecidas. Se observan aparentemente mayor cantidad de aglomerados, El análisis (*EDS*) del experimento 17 que se muestra en la figura 34. Se observa en comparación del experimento 16, mayor porcentaje de titanio, pero menor cantidad de magnesio, por lo que al separarlo como MgO , quedaría un 10% de oxígeno según el cálculo teórico, muy similar al experimento 16. Se considera que se obtuvo una conversión aceptable en ambos experimentos 16 y 17. Para el análisis (*EDS*): figura 34, la muestra se preparó sobre grafito, razón por la cual, se detecta carbón. Se muestran los porcentajes sin considerar carbón y calculando los porcentajes esperados eliminando MgO con tratamiento de agua, ácido acético y etanol, resultando aproximadamente 88.9% de Ti , 1.8% de Al y 9.3% de oxígeno, con esta aproximación, podemos considerar una conversión similar al experimento 16.

Spectrum processing :
No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 3

Standard :
C CaCO₃ 1-Jun-1999 12:00 AM
O SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM
Al Al₂O₃ 1-Jun-1999 12:00 AM
Ti Ti 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%	Elemento	% en peso
C K	54.49	74.42	O	31.64
O K	14.14	14.50	Al	2.8
Al K	1.30	0.79	Ti	66.07
Ti K	30.07	10.30		
Totals	100.00			

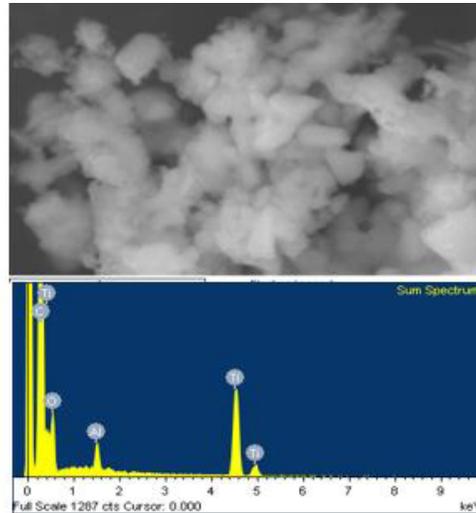


Figura 31. Análisis elemental de espectrometría de energía dispersiva (EDS) de material flotante y en suspensión.

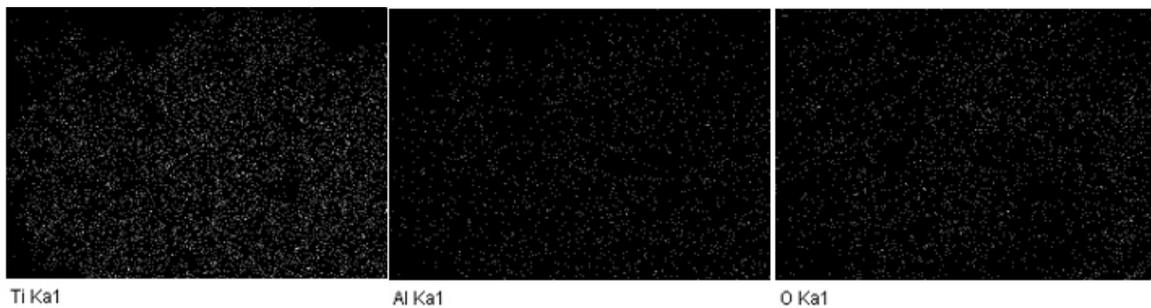


Figura 32. Mapeo elemental de material flotante y en suspensión.

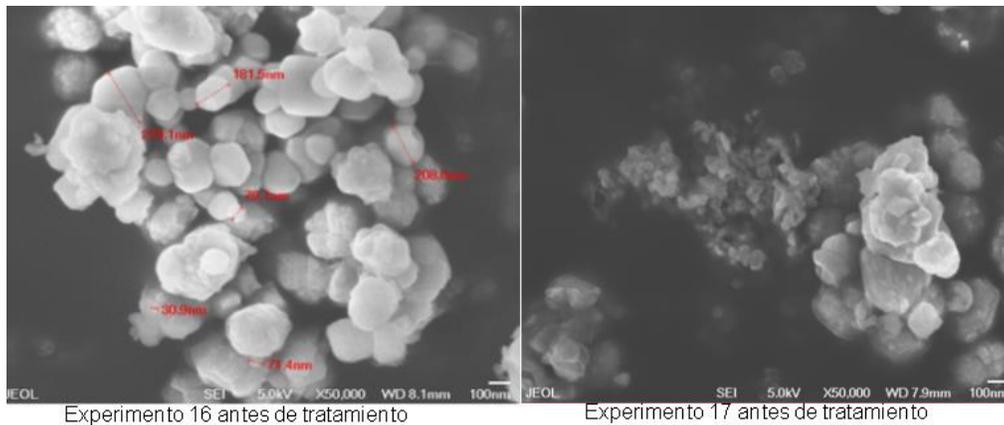


Figura 33. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (*SEM*) comparativo de experimentos 16 y 17 antes de tratamiento.

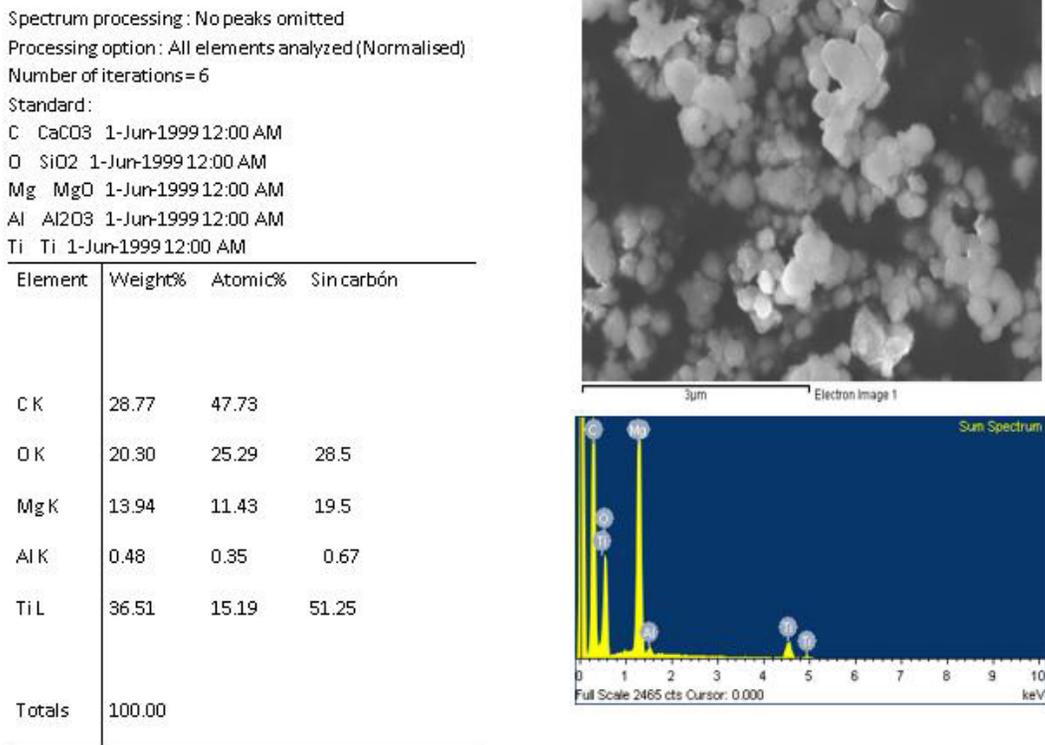
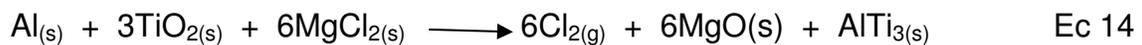


Figura 34. Análisis elemental de espectrometría de energía dispersiva (EDS) de experimento 17, sin tratamiento.

4.2.5 Experimentaciones con $MgCl_2$

El $MgCl_2$ es un residuo de bajo precio del proceso Kroll, se requiere grandes inversiones de equipo y alto consumo de energía para su recuperación por proceso electrolítico y obtener el magnesio metálico y cloro gaseoso [38,39]. En la búsqueda de optimización del proceso Kroll, se han realizado investigaciones, en 2017 se publicó un estudio de descomposición térmica por oxidación directa de cloruro de magnesio y proponen un nuevo método de pirólisis *in situ* de cloruro de magnesio fundido para obtener MgO muy fino y de alta pureza [40], material de mayor costo que el $MgCl_2$. Estudiaron el impacto de cada factor en el proceso de pirólisis, éste proceso supera los estudios de pirólisis por pulverización difícil de controlar y el método sol-gel, de alto costo de las materias primas. En el método de fase de vapor de láser y el método de deposición de vapor químico, las condiciones de reacción y la atmósfera eran fáciles de controlar y se obtenían fácilmente nanopartículas uniformes y de alta pureza, pero la tecnología de los

dos métodos era compleja y el consumo de energía era alto. El polvo de óxido de magnesio se preparó por pirólisis directa de $MgCl_2$ fundido en atmósfera de oxígeno. Los resultados del experimento de factor único muestran que cuando la temperatura de reacción es de $1200\text{ }^\circ\text{C}$, la presión parcial de oxígeno es de 1 atm, el tiempo de reacción es de 50 min, la tasa de pirólisis puede alcanzar el 99,9% y el diámetro promedio de las partículas está entre 80 y 100 nm [35]. En vista del alto costo del magnesio metálico y los requisitos para conseguirlo de importación, se realizaron algunos experimentos utilizando cloruro de magnesio como reductor ($MgCl_2$). En los experimentos realizados para reducción de Ti^{4+} a Ti, con $MgCl_2$, se pretende extraer el cloro, para formar el magnesio metálico en una atmósfera libre de oxígeno y con la presencia de TiO_2 en el sistema para lograr la obtención de titanio metálico así como de óxido de magnesio como subproducto según las ecuaciones 14 y 15.



Para estas experimentaciones, se habilitó el horno tubular, inicialmente con un tubo de alúmina y colocando los reactantes TiO_2 y $MgCl_2$ dentro de un crisol, el cual se colocó dentro del tubo de alúmina, en la tabla 9a, se muestra el resumen de la primera etapa de experimentos con $MgCl_2$.

Los experimentos 4 al 7 se caracterizaron por difracción de rayos X (*XRD*). En la figura 35 se muestran los difractogramas, el experimento 4, se llevó a cabo en tubo de alúmina, con atmósfera de nitrógeno alimentado al sistema con ayuda de un globo, la reacción se llevó a cabo a 760°C ; el experimento 5, se llevó en reactor a mayor temperatura. Los difractogramas muestran señales de titanatos. El difractograma del experimento 4 muestra señales de TiO_2 y TiO que no se observaron en el experimento 5, pero si se observan señales de $MgCl_2$. El hecho de presentarse TiO_2 solo en experimento 4, no se debió a la falta de temperatura en la reacción, se debió a falta de hermeticidad en el tubo de alúmina y entrada de aire al sistema lo cual se comprobó con experimento 6, que presenta la fase MgO

como se indica en tabla 9^a. Solamente se tenía en el sistema $MgCl_2$ encapsulado en aluminio, por tanto hubo entrada de aire al sistema. Para el difractograma del experimento 5 en el reactor que muestra las señales de $MgCl_2$, se debe al taponamiento del ducto de purga de vapores durante el proceso pues el $MgCl_2$ por ser, muy higroscópico, se tiene presencia de agua. En el intervalo de temperatura de 300 a 350°C, se desprende y salen en forma de vapor con el cloro, al taponarse el ducto, no se purgó el total de vapores. Para asegurar la ausencia de aire en el sistema, en experimento 7, se mantuvo un flujo constante de helio durante toda la experimentación, desplazamiento de aire previo al calentamiento con un flujo de 2 LPM, durante media hora y durante el proceso se ajustó el flujo a 1.5 LPM. También se llevó la reacción a menor temperatura; 600°C para evitar la formación de

Tabla 9a. 1^a. Etapa de experimentos con $MgCl_2$.

No.	Reactivos.	Sistema.	Resultados.	(XRD) Fases presentes
4	Al 0.77g MgCl ₂ 6.67g TiO ₂ 1.65g.	Tubo de alúmina con N ₂ , 760°C por 5 horas	Gránulos grises Se separa el aluminio que no reaccionó.	MgO, TiO TiO, MgTi ₂ O ₄ . MgAlO ₄ .
5	Al 0.77g MgCl ₂ 6.67g TiO ₂ 1.65g.	En reactor con atmósfera de N ₂ , 4 horas a 750°C, purgando vapores y 3 horas a 915°C.	Gránulos grises, se separa el aluminio que no reaccionó.	MgO, MgAlO ₄ . MgTi ₂ O ₄ , Al ₂ O ₃ . MgCl ₂ , Mg ₂ C ₃ .
6	Al 0.77g MgCl ₂ 6.67g	En tubo de alúmina, inertizado con flujo de N ₂ a 760°C por 6 horas.	Gránulos grises se separa el aluminio que no reaccionó.	MgO. Al _{3.16} Mg _{1.84} . MgAl ₂ O ₄ . Al.
7	MgCl ₂ 4.248g TiO ₂ 1.692g	En crisol dentro de tubo de alúmina encapsulado en Al y flujo de 1.5 SLPM de He, 300°C una hora y 600°C 6 horas.	Polvo blanco, el tubo se fracturó a 300°C	TiO _{0.8} MgTiO ₃ TiO TiO ₂ . AlTi ₃ .

aluminatos y titanatos, durante el calentamiento, en 350°C, al estar extrayendo los vapores de agua y cloro del sistema, el tubo de alúmina se fracturó, entre la salida de vapores y el crisol con los reactantes. La fractura del tubo se puede explicar por la posibilidad de formar un gradiente de temperatura en el tubo de alúmina, pues simultáneamente, se está calentando y manteniendo flujo de helio, el cual, es muy probable, se mantenga el flujo en la parte superior, generando gradientes de temperatura en el tubo de alúmina, material con mucha dureza pero poca resistencia a la deformación. El experimento se concluyó con el tubo fracturado y se continuó aplicando el flujo de helio. El difractograma del producto de reacción de este experimento 7 se muestra en la figura 36. Se observaron señales de subóxidos de titanio, titanatos de magnesio, óxido de magnesio y la aleación $AlTi_3$. El obtener esta aleación nos indica que se formó previamente el titanio elemental, la aleación titanio – aluminio es un material muy valioso y costoso, con muy buenas propiedades térmicas y mecánicas, se utilizan generalmente en los sectores automotriz, aviación y la industria espacial. En la actualidad, las aleaciones Al-Ti se producen comúnmente mediante la mezcla directa de metal de titanio puro en aluminio fundido en los hornos de plantas de aluminio [38,39]. Sin embargo, el método de mezcla en estado fundido tiene las desventajas de alto costo del metal puro de titanio, el alto consumo de energía y alta segregación de materiales [37,38]; ha sido de interés los estudios para reducir el costo de la formación de aleaciones.

En 2015, se publicó la experimentación de Aimin Liu y colaboradores [39], para fabricar la aleación de aluminio- titanio con un proceso más económico, con TiO_2 y aluminio en criolita fundida a 960°C. El análisis cinético por calorimetría diferencial de barrido indicó que la energía de activación aparente de la reacción de reducción de dióxido de titanio por el aluminio es 22,3 kJ / mol, mediante difracción de rayos X (*XRD*), se observaron las aleaciones producidas de Al_3Ti y aleaciones Al-Ti que contenían 2-6% en masa de Ti a diferentes tiempos de reducción aluminotérmica de 2-5 horas, la conversión fue baja y una grave pérdida de criolita. Se presentaron los posibles mecanismos de reacción para las aleaciones; en la figura 37 se puede apreciar que, con apoyo de aluminio, puede obtenerse el

titanio en reacción directa de TiO_2 , se pueden formar subóxidos que son más favorables dado que su energía libre de Gibbs es menor.

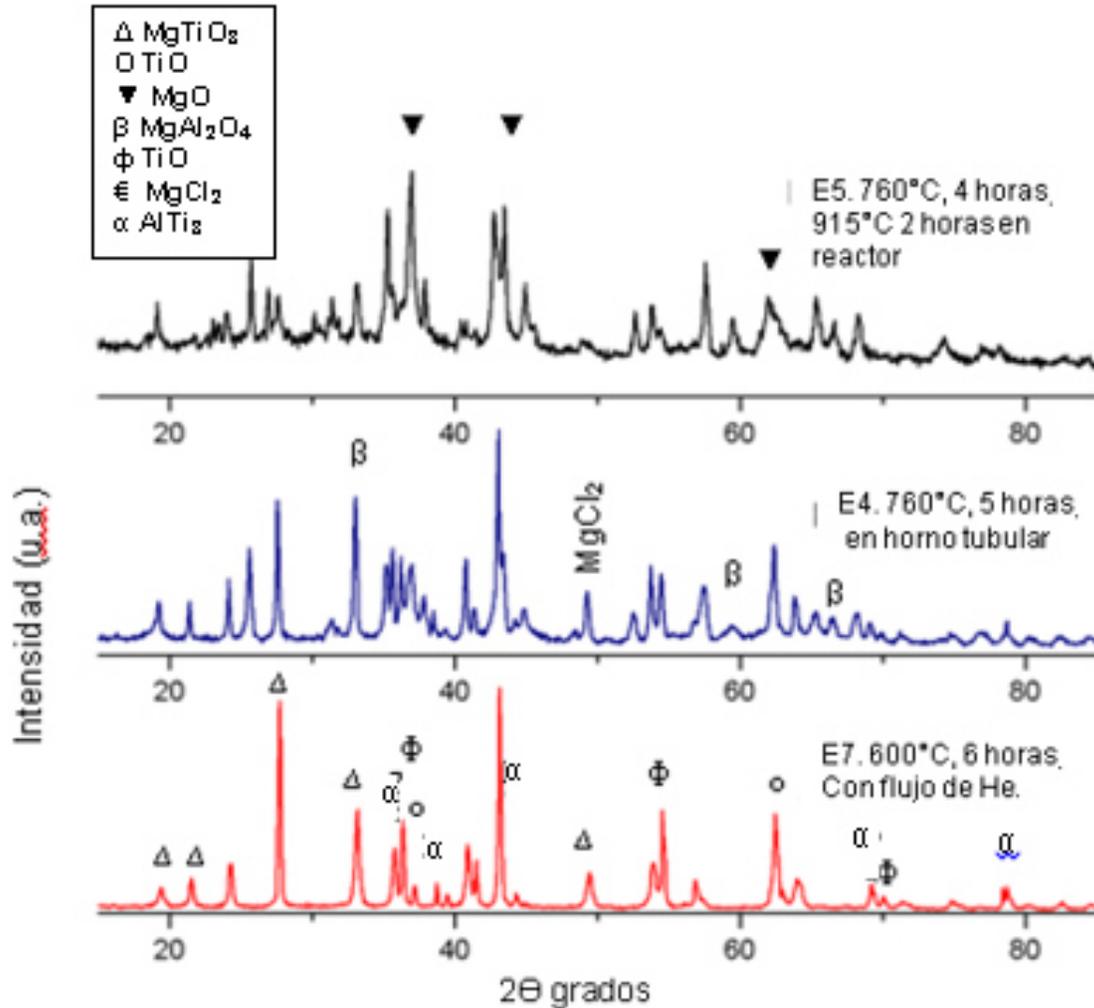


Figura 35. Patrones de difracción de rayos X (XRD); (E5) en reactor, 4 horas a 760°C y dos horas a 915°C, (E4) en horno tubular 5 horas a 760°C, (E7) en horno tubular 6 horas a 600°C con flujo continuo de He. (01-085-1380 TiO , 01-073-7748 $\text{Mg}(\text{TiO}_3)$, 00-052-0859 AlTi_3 , 01-089-0553 TiO_2 , 00-003-0854 MgO , 00-003-0854 MgCl_2).

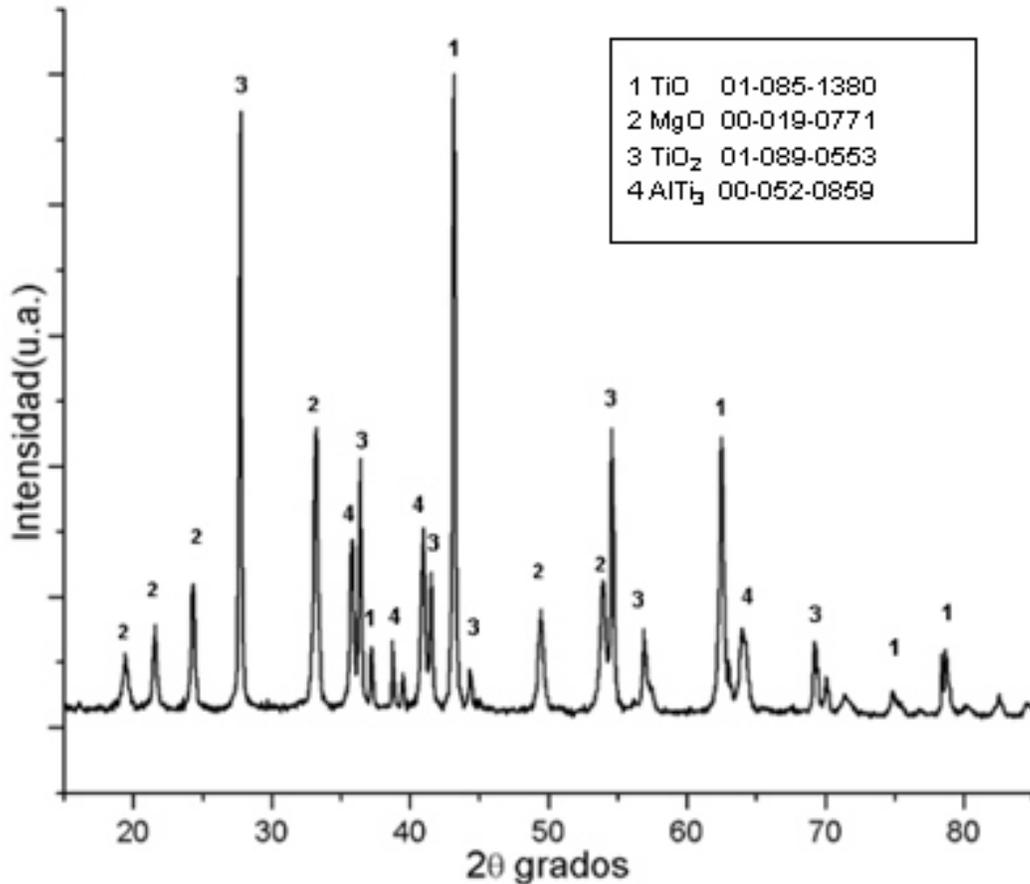


Figura 36. Patrones de difracción de rayos X (*XRD*) de experimento 7.

En el experimento 18, que se muestra en la tabla 8b, se pretendía realizar la síntesis con presión, una vez extraído el cloro del sistema, por lo cual, se llevó a cabo en el reactor, considerando que manteniendo un flujo continuo de helio, evitaríamos el taponamiento de los ductos de entrada y salida de gas. Durante la extracción de vapores de Cl_2 y agua, los conductos de acero inoxidable de 1/8 de pulgada de diámetro se taparon, no se continuó con la experimentación, por no tener manera de medir la presión dentro del reactor. Para evitar este problema, se habilitó un tubo de acero inoxidable 304, cédula 40, con sus conexiones y válvulas en los extremos, los ductos de entrada y salida de vapores de 1/2 pulgada y continuar la 2ª etapa de experimentos con MgCl_2 utilizando un flujo continuo de helio. En el centro del tubo de acero, se colocaron dos crisoles con MgCl_2 y TiO_2

en cantidades estequiométricas considerando el MgCl_2 hexahidratado, en un crisol se colocaron los reactantes encapsulados en aluminio y en el otro crisol, sin aluminio, se mantuvo 5 horas en 650°C y 1.5 L.P.M. de flujo de helio, ver tabla 8b; al paso de 300°C , la extracción de vapores era muy notoria, posteriormente disminuyó, pero se mantuvo la salida de vapores durante todo el experimento. Se caracterizó por difracción de rayos X (*XRD*), ver en la figura 38. En ambos experimentos se formaron titanatos. El difractograma del producto del experimento 19, sin apoyo aluminotérmico, presentó señales de TiO_2 ; en el experimento con presencia de aluminio, no se observaron señales de TiO_2 , por lo que la presencia de aluminio, puede favorecer la reducción del titanio.

Al no haber obtenido óxido de magnesio en los experimentos 19 y 20, nos indica, que se mantuvo libre de aire el interior del tubo de acero inoxidable, si bien, en esta 2ª etapa de experimentos con MgCl_2 no se logró obtener titanio metálico ni aleación de titanio, podemos encontrar las causas más probables, con las referencias que tenemos y poder planear condiciones experimentales más favorables. La atmósfera del sistema estuvo libre de oxígeno en los experimentos 19 y 20 razón por la cual no se observan señales de MgO en los difractogramas de la figura 36. En el experimento 7, en el cual, al fracturarse el tubo, pudo haber entrada de aire, razón por la cual, sí se observaron señales de MgO en experimento 7 que se puede comparar con el estudio de Niu. L. Zhang, T.A.,Lv,G.,& Zhang,B, en 2017, acerca de la descomposición térmica por oxidación directa de cloruro de magnesio por pirólisis *in situ* de cloruro de magnesio fundido para obtener MgO muy fino [40]; para su experimentación estuvieron controlando una relación de oxígeno-argón en el sistema. Estos experimentos con MgCl_2 , pueden ser un buen principio para encontrar las condiciones para lograr la obtención de aleación Al-Ti, en la cual se consideró, se requiere tener una atmósfera controlada con una cierta cantidad de oxígeno. Fue conveniente considerar el uso de nitrógeno, el cual es más económico en vez de argón o helio, siempre y cuando, se tenga la presencia de aluminio para formar la aleación, pues de otro modo, al formar el titanio metálico en presencia de

nitrógeno se puede formar los nitruros de titanio, como se observa en el diagrama de fases de la figura 10. En los experimentos 4 a 6 se utilizó nitrógeno y no se formó el nitruro de titanio por lo que no se logró formar el titanio metálico, solo se lograron los subóxidos y titanatos.

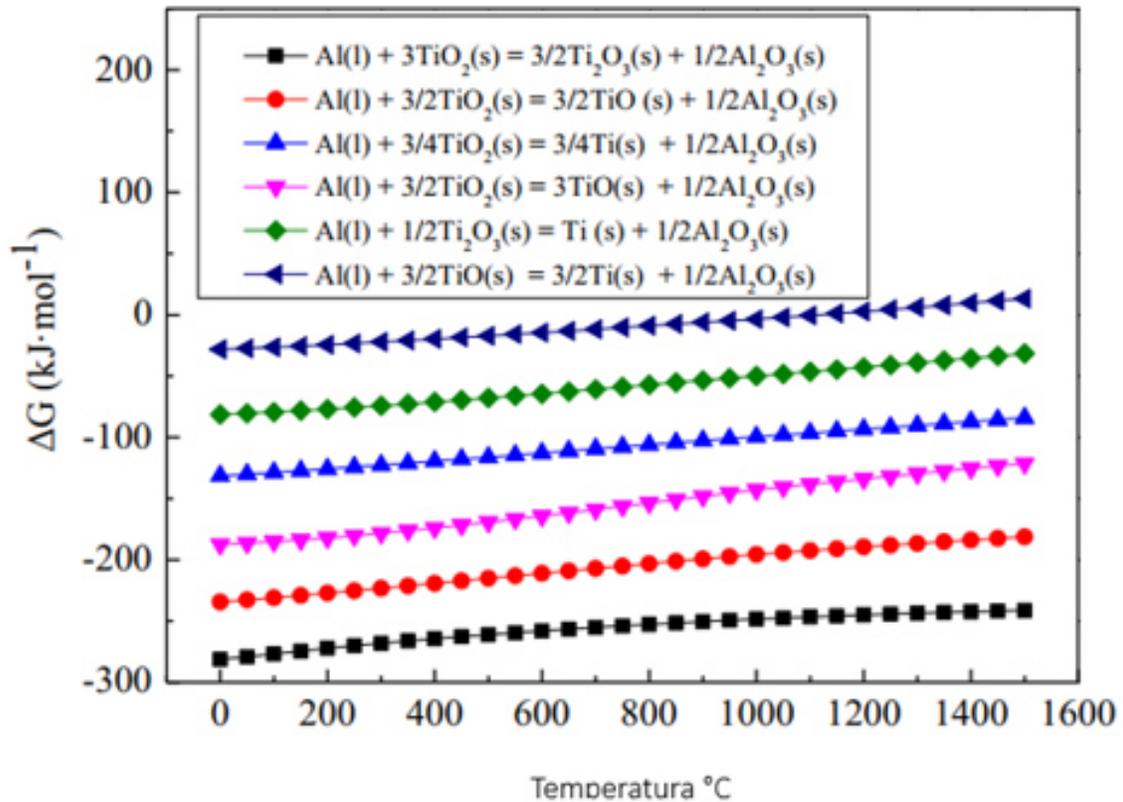


Figura 37. Energías libres de Gibbs de formación de subóxidos y titanio [39]

Tabla 9b. 5^a. Etapa de experimentos, con MgCl₂ en tubo de acero inoxidable en horno tubular, con flujo continuo de helio.

No.	Reactivos.	Sistema.	Resultados.	(XRD) Fases presentes.
18	Al 0.4908 g MgCl ₂ 16.0600g TiO ₂ 3.2785g	7 horas a 650°C, 2 kg/cm ² , con flujo de He en el reactor.	Se tapó ducto en 417°C. Experimento, suspendido.	
19	MgCl ₂ 6.67g TiO ₂ 1.65g	Dos crisoles en tubo para experimento 19 y 20. 300°C, ½ hora, 650°C por 5 horas, con extracción continua de vapores.	Flujo continuo de He, sacando vapores y calentamiento en 2.5 horas a 650°C y se mantiene por 5 horas	MgTiO ₄ , MgTiO ₃ , MgAl ₂ O ₄ MgCl ₂
20	Al 0.4908g. MgCl ₂ 4.0150g TiO ₂ 0.8196g.			MgTiO ₃ , TiO ₂ , MgTi ₂ O ₅ , MgCl ₂ .

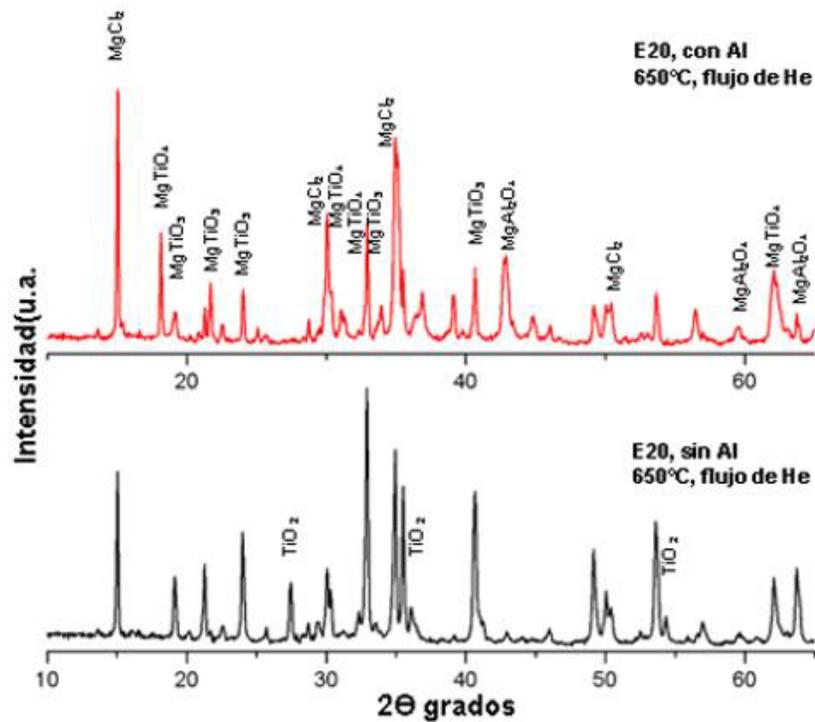


Figura 38. Patrones de difracción de rayos X (XRD) comparativos de experimentos 19 y 20.

5.0 CONCLUSIONES

Se logró obtener el titanio metálico con una reducción directa del mineral de titanio con magnesio en experimento 16 y con reproducibilidad en experimento 17.

La conversión de la reacción de reducción puede ser atractiva a nivel industrial, pues se utilizó TiO_2 con 94% de pureza y se logra obtener el titanio con 89.1% de pureza, antes de separar los subóxidos.

Las condiciones óptimas encontradas son de 7 horas a 700-750°C, con una presión de 2 a 3 Kg/cm^2 y 1.6% de exceso de magnesio.

Para obtener la aleación Ti-Al utilizando MgCl_2 como reductor, se requiere una cantidad controlada de oxígeno en el sistema y es posible utilizar nitrógeno en vez de helio o argón.

Un ligero exceso de magnesio del orden de 1 a 2% favoreció la reacción para formar el titanio metálico, un exceso mayor de magnesio, o exceso de aluminio, no fue adecuado, por favorecer la formación de titanatos y aluminatos.

La separación de subóxidos con el método utilizado en este trabajo no fue eficiente pero se considera que, utilizando un flujo controlado de aire puede mejorarse y a nivel industrial con las tecnologías y equipos existentes podría ser muy eficiente.

Para la síntesis de titanio utilizando como reactante MgCl_2 y TiO_2 se requiere tener cierta presencia de aire.

6.0 RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS

El proceso de los experimentos 16 y 17 podría optimizarse utilizando un reactor piloto que cuente con indicador de temperatura, indicador de oxígeno en interior, tubo buzo y distribuidor de gas. Con las opciones de nitrógeno, argón y oxígeno para controlar la atmósfera deseada.

Para la síntesis de titanio utilizando como reactante $MgCl_2$ y TiO_2 se requiere controlar el contenido de oxígeno, pues se requiere cierta presencia de aire, la cual puede variarse para encontrar la atmósfera óptima, para la síntesis con Mg, es recomendable uso de atmosfera de argón, pues es más económico que el helio y desplaza mejor el aire.

Para la separación de subóxidos y alúmina, el proceso por flotación es adecuado pudiéndose mejorar; separando únicamente el material flotante y ayudar con un ligero burbugeo de aire.

En el proceso de obtención de aleación aluminio- titanio, se recomienda utilizar nitrógeno en vez de argón solo si se asegura que todo el titanio metálico formado en el proceso interviene en la formación de la aleación.

7.0 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Lakshmanan, V. I., Roy, R., & Halim, M. A. (2016). *Innovative Process for the Production of Titanium Dioxide. In Innovative Process Development in Metallurgical Industry (pp. 359-383). Springer, Cham.*
- [2] Enciclopedia Salvat de Ciencia y Tecnología PDF tomo 13. 1984, páginas 190 y 191.
- [3] Kumar, S. G., & Rao, K. K. (2014). *Polymorphic phase transition among the titania crystal structures using a solution-based approach: from precursor chemistry to nucleation process. Nanoscale, 2014, 6, 11574–11632*
- [4] Definición y análisis del proceso más ventajoso para la concentración de ilmenita presente en la arena de la playa Ventanilla en el estado de Oaxaca, Pavel Martín Sarmiento Santiago, tesis UNAM 2011.
- [5] Luo, R. (2016). *Encyclopedia of color science and technology. Springer Publishing Company, Incorporated.*
- [6] Gázquez, M. J., Bolívar, J. P., Garcia-Tenorio, R., & Vaca, F. (2014). *A review of the production cycle of titanium dioxide pigment. Materials Sciences and Applications 5(07), 441*
- [7] Gázquez, M. J., Bolívar, J. P., Garcia-Tenorio, R., & Vaca, F. (2014). *A review of the production cycle of titanium dioxide pigment. Materials Sciences and Applications, 5(07), 441.*
- [8] Esteban, P. G., Bolzoni, L., Ruiz-Navas, E. M., & Gordo Odériz, E. (2011). *Introducción al procesado pulvimetalúrgico del titanio. Revista de metalurgia, 47 (2) marzo-abril, 0-0,2011, 0034-8570, 1988-4222.*
- [9] Blair, R. G., Gillan, E. G., Nguyen, N. K. B., Daurio, D., & Kaner, R. B. (2003). *Rapid solid-state synthesis of titanium aluminides. Chemistry of materials. 15(17), 3286-3293.*
- [10] Pedro, C. (1992). *Manual del Aluminio, 2da. Edición, Editorial Reverté SA, Barcelona España.*

- [11] Kathleen A. Davis, *Chemical of the month, the culver academies, Journal of Chemical Education Volume 59 Number 2 February 1982., Titanium Dioxide, American Chemical Education, 1982.*
- [12] Davis, K. A. (1982). *Titanium dioxide. Journal of Chemical education, Chemical of the month, volume 59, number 2 february 1982.*
- [13] Lütjering, G., & Williams, J. C. (2007). *Beta Alloys (pp. 283-336). Springer Berlin Heidelberg.*
- [14] Peláez Abellán, E., Valdés Pedroso, M., Núñez Valdés, C., Rocha Sousa, L., Utuni, V., & Guastaldi, A. C. (2006). Preparación de TiO₂ en polvo mediante oxidación anódica. *Revista CENIC. Ciencias Químicas, 37(3).*
- [15] Nagesh, C. R., Sitaraman, T. S., Ramachandran, C. S., & Subramanyam, R. B. (1994). *Development of indigenous technology for production of titanium sponge by the Kroll process. Bulletin of Materials Science. Bulletin of Materials Science, 17(6), 1167-1179.*
- [16] Esteban, P. G., Bolzoni, L., Ruiz-Navas, E. M., & Gordo, E. (2011). Introducción al procesado pulvimetalúrgico del titanio. CSIC - Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM). *Revista de Metalurgia 47 (2) 169-188 (2011).*
- [17] Fang, Z. Z., Middlemas, S., Guo, J., & Fan, P. (2013). *A new, energy-efficient chemical pathway for extracting Ti metal from Ti minerals. Journal of the American Chemical Society. 135(49), 18248-18251.*
- [18] Centeno-Sánchez, R. L., Fray, D. J., & Chen, G. Z. (2007). Study on the reduction of highly porous TiO₂ precursors and thin TiO₂ layers by the FFC-Cambridge process. *Journal of Materials Science, 42(17), 7494-7501.*
- [19] Ma, M., Wang, D., Wang, W., Hu, X., Jin, X., & Chen, G. Z. (2006). Extraction of titanium from different titania precursors by the FFC Cambridge process. *Journal of Alloys and Compounds, 420(1-2), 37-45.*

[20] Wan, H. L., Xu, B. Q., Dai, Y. N., Yang, B., Liu, D. C., & Sen, W. (2012). Preparation of titanium powders by calciothermic reduction of titanium dioxide. *Journal of Central South University*, 19(9), 2434-2439.

[21] Eshed, M., Irzh, A., & Gedanken, A. (2009). Reduction of Titanium Dioxide to Metallic Titanium Conducted under the Autogenic Pressure of the Reactants. *Inorganic chemistry*, 48(15), 7066-7069.

[22] Tang, C. Yu. X, Chen, J. Han. Q, & Liu. K (2016). Preparation of titanium by electrochemical reduction of titanium dioxide powder in molten $\text{SrCl}_2\text{-KCl}$. *Journal of Alloys and Compound*, 684, 699-706.

[23] Robino, C. V. (1996). Representation of mixed reactive gases on free energy (Ellingham-Richardson) diagrams. *Metallurgical and materials Transactions B*, 27(1), 65-69.

[24] Gunnarsson, I., & Arnórsson, S. (2000). Amorphous silica solubility and the thermodynamic properties of H_4SiO_4 in the range of 0 to 350 C at P sat. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(13), 2295-2307..

[25] Yan, B., Ma, L., Xie, L., Ma, J., Zi, Z., & Yan, X. (2013). Reaction mechanism for iron catalyst in the process of phosphogypsum decomposition. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(49), 17383-17389.

[26] Lütjering, J.C. Williams. Heidelberg 2003, 2007. *Engineering Materials and Processes TITANIUM 2^a*. Edición Springer.G. Lütjering,

[27] Chunmiao, Y., Dezheng, H., Chang, L., & Gang, L. (2013). Ignition behavior of magnesium powder layers on a plate heated at constant temperature. *Journal of hazardous materials*, 246, 283-290.

[28] Ono, H., Nakajima, K., Agawa, S., Ibuta, T., Maruo, R., & Usui, T. (2015). Formation conditions of Ti_2O_3 , MgTi_2O_4 , Mg_2TiO_4 , and MgAl_2O_4 in Ti-Mg-Al complex deoxidation of molten iron. *Steel Research International*, 86(3), 241-251.

- [29] Wriedt, H. A., & Murray, J. L. (1987). The N-T (nitrogen-titanium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*.
- [30] Pietzka, M. A., & Schuster, J. C. (1994). Summary of constitutional data on the aluminum-carbon-titanium system. *Journal of Phase Equilibria*, 15(4), 392-400.
- [31] Isobe, M., & Ueda, Y. (2004). Synthesis, structure and physical properties of spinel solid solutions Mg_2TiO_4 – $MgTi_2O_4$. *Journal of Alloys and Compounds*, 383(1-2), 85-88
- [32] Schlender, P., & Adam, A. E. (2017). Combined Carboreduction–Iodination Reaction of TiO_2 and $FeTiO_3$ as the Basic Step toward a Shortened Titanium Production Process. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 56(23), 6572-6578.
- [33] Miller, D. N., Azad, A. K., Delpouve, H., Quazuguel, L., Zhou, J., Sinha, A., ... & Irvine, J. T. (2016). Studies on the crystal structure, magnetic and conductivity properties of titanium oxycarbide solid solution ($TiO_{(1-x)}C_x$). *Journal of Materials Chemistry A*. 4(15), 5730-5736.
- [34] Gong, Y., & Zhou, M. (2008). Matrix infrared spectra and density functional calculations of TiO_3 and TiO_5 in solid argon. *The Journal of Physical Chemistry*, 112(40), 9758-9762.
- [35] Denker, S. P. (1966). Electronic properties of titanium monoxide. *Journal of Applied Physics*, 37(1), 142-149.
- [36] Xu, B., Sohn, H. Y., Mohassab, Y., & Lan, Y. (2016). Structures, preparation and applications of titanium suboxides. *RSC Advances*, 6(83), 79706-79722.
- [37] Wang, D., Huang, C., He, J., Che, X., Zhang, H., & Huang, F. (2017). Enhanced Superconductivity in Rock-Salt TiO . *ACS Omega*, 2(3), 1036-1039.
- [38] Clayden, N. J., & Jones, P. J. (1990). A study of titanium and magnesium chloride complexes with dialkyl phthalates by solid state ^{13}C CP MAS NMR

spectroscopy. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions, 2*, (1), 175-178.

[39] Liu, A., Xie, K., Li, L., Shi, Z., Hu, X., Xu, J., ... & Wang, Z. (2015). Preparation of Al-Ti Master Alloys by Aluminothermic Reduction of TiO_2 in Cryolite Melts at $960^\circ C$. In *6th International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing* (pp. 239-246). Springer International Publishing.

[40] Niu, L., Zhang, T. A., Lv, G., & Zhang, B. (2017). Study on the Direct Oxidation Thermal Decomposition of Magnesium Chloride by Product in the Sponge Titanium Production Process to Prepare Magnesium Oxide. In *Magnesium Technology 2017* (pp. 209-213). Springer International Publishing.