


Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA



**TITANIO; RECOPIACION Y ANALISIS DE
ESTUDIOS DE LOS YACIMIENTOS MEXICANOS
Y DE LOS PROCESOS DE APROVECHAMIENTO**

OLGA ARCE LEON

INGENIERO QUIMICO

1979

III

15815



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CONTENIO

CAPITULO		PAG.
1.-	Generalidades	1
1.1	Historia	3
1.2	Principales compuestos de titanio	4
1.2.1	Compuestos inorgánicos de titanio	4
1.2.1.1	Hidruro de titanio	4
1.2.1.2	Compuestos de titanio con halógenos	4
1.2.1.3	Compuestos de titanio con oxígeno	11
1.2.1.4	Titanatos inorgánicos	14
1.2.1.5	Compuestos pesados de titanio	19
1.2.1.6	Compuestos de titanio que contienen azufre	21
1.2.1.7	Compuestos de titanio que contienen fósforo	24
1.2.2	Compuestos orgánicos de titanio	25
1.2.2.1	Compuestos covalentes	25
1.2.2.2	Compuestos sandwich	28
1.2.2.3	Compuestos sandwich-covalente	28
1.2.2.4	Compuestos organotitánicos de baja valencia (II) y (III)	28
1.2.2.5	Alcóxidos de titanio y sus derivados	28
1.3	Principales usos	35
1.3.1	Principales usos del titanio metálico y sus aleaciones.	35
1.3.2	Principales usos de los compuestos de titanio	40

		PAG.
II.-	Caracterización y composición del titanio	49
2.1.	Estado natural	49
2.2	Minerales de titanio	51
2.3	Menas de titanio	53
III.-	Importancia nacional de la utilización del titanio	70
3.1	Producción mundial de concentrados por país	71
3.2	Cotización del titanio en U. S. A.	72
3.3	Producción de bióxido de titanio en México	73
IV.-	Yacimientos conocidos en el País	76
4.1	Localización geográfica en la República Mexicana	77
4.2	Localización geográfica por estados	76
4.2.1	Baja California	76
4.2.2	Coahuila	78
4.2.3	Colima	79
4.2.4	Guerrero	79
4.2.5	Oaxaca	82
V.-	Procesos usados para el tratamiento industrial de las menas de titanio	85
5.1	Minerales y/o concentrados	85
5.2	Escorias de titanio	86
5.3	Tetracloruro de titanio	87
5.4	Bióxido de titanio	89

		PAG.
5.5	Titanio esponja	104
5.6	Titanio metálico	106
5.7	Aleaciones de titanio	108
	Conclusiones	109
	Bibliografía	110

LISTA DE TABLAS		PAG.
Tabla I	Principales propiedades del tetracloruro de titanio.	5
Tabla II	Propiedades del TiO y Ti_2O_3 .	13
Tabla III	Compuestos organotitánicos sandwich.	29
Tabla IV	Compuestos organotitánicos sandwich biciclo-pentadienil.	30
Tabla V	Compuestos organotitánicos sandwich-ciclo-pentadienil.	31
Tabla VI	Compuestos organotitánicos de baja valencia.	32
Tabla VII	Aplicaciones más comunes del TiO_2 en México.	41
Tabla VIII	Producción mundial de concentrados por país.	71
Tabla IX	Cotización del titanio en U.S.A.	72
Tabla X	Producción de bióxido de titanio en México.	73
Tabla XI	Importación Mexicana de escorias de titanio	74
Tabla XII	Importación Mexicana de bióxido de titanio.	75
Tabla XIII	Composición mineralógica de las arenas de las costas del estado de Colima.	80
Tabla XIV	Análisis químico cuantitativo del yacimiento de Hultzio.	83
Tabla XV	Análisis de escorias de titanio.	88

LISTA DE DIAGRAMAS

PAG.

Diagrama I	Diagrama de flujo para la manufactura de bióxido de titanio. Proceso al sulfato	92
Diagrama II	Diagrama de flujo para la manufactura de bióxido de titanio. Proceso al cloro	98
Diagrama III	Preparación de titanio esponja	105

LISTAS DE FIGURAS

- Fig. 1 Rutilo, cristal prismático alargado
- Fig. 2 Macia simple de rodilla de dos cristales
- Fig. 3 Macia de tres cristales en forma de zig-zag
- Fig. 4 Macia por repetición centrada con dos ejes verticales en un mismo plano
- Fig. 5 Anillo cerrado con macias centradas con signos del plano alternados
- Fig. 6 Ilmenita cristales tabulares
- Fig. 7 Ilmenita cristales romboedricos
- Fig. 8 Esfeno cristales tabulares
- Fig. 9 Esfeno cristales prismáticos.
- Fig. 10 Yacimientos de titanio, localización geográfica en la República Mexicana

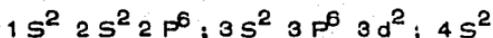
OBJETIVO.

EL PRESENTE TRABAJO TIENE COMO OBJETIVO PRINCIPAL EL RECALCAR LA IMPORTANCIA Y EL DESPERTAR EL INTERES POR NUESTROS YACIMIENTOS TITANIFEROS, A FIN DE QUE SE REALICEN LOS ESTUDIOS APROPIADOS QUE PERMITAN SU EXPLOTACION.

1. GENERALIDADES

El titanio, símbolo Ti, peso atómico 47.9, número atómico 22, es un elemento metálico del cuarto grupo del sistema periódico situado arriba del zirconio y hafnio, a los que se asemeja en muchas de sus propiedades (19). Horizontalmente está entre el escandio y el vanadio, tiene valencia 4+ en sus compuestos más estables, al mismo tiempo es el primero de los metales de transición y también puede ser di y trivalentes.

La estructura electrónica del titanio es:



Los cuatro electrones externos $4 S^2$ y $3 d^2$, toman parte en la formación de los compuestos tetravalentes del titanio. Como metal de transición es capaz de extender su grupo de electrones externos y formar un gran número de compuestos de adición, forma compuestos por coordinación como átomos donadores tales como el oxígeno y nitrógeno (20).

Su isótopo más abundante es el Ti^{48} , 73% del titanio natural, otros son Ti^{46} , Ti^{47} y Ti^{50} , cada uno en cantidades entre 5 y 8% (19), se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza siendo el noveno en abundancia (42).

El titanio es uno de los 16 metales industriales no ferrosos empleados específicamente como elementos de aleación (10).

El titanio no ha tenido sustitutos debido a sus características tan especiales sin embargo, ha reemplazado a ciertos metales en

algunas manufacturas.

Es un metal blanco plateado mal conductor del calor y la electricidad, en estado líquido combina con muchos metales, metaloides y materia carbonosa, obteniéndose aleaciones de importancia.

Sus propiedades mecánicas, de tensión, ductibilidad, dureza, resistencia al impacto y fatiga, hacen que tenga gran aplicación en la industria pesada.

En forma de aleaciones se emplea en la elaboración de fuselajes de aviones, aspas de compresores, discos de turbinas, así como en plataformas de barcos.

En los últimos años la importancia del titanio ha aumentado ya que se utiliza en la construcción de proyectiles balísticos y cohetes dirigidos, para hacer ejes de ruedas de ferrocarril, debido a su resistencia a la corrosión la industria química lo utiliza en torres de reflujo, filtros, recipientes y tuberías (24).

La demanda de compuestos de titanio es considerada más grande que la del metal, especialmente de dióxido de titanio el cual se usa en las industrias de pigmentos, pinturas, textil, cerámica, barnices y lacas, cubrepisos, hule, tintas para imprenta y en las industrias del papel y plásticos.

Las industrias son el mayor comprador del metal y utilizan cerca del 90% de la presente producción. Aunque el titanio tiene un precio relativamente alto, sin embargo, es el material más económico para muchas aplicaciones (20)

1.1 Historia

En el año de 1790 William Gregor, mineralogista y clérigo de la parroquia de Menachan en Cornwall, Inglaterra, descubrió una arena negra magnética (ilmenita) que era el mineral de un desconocido elemento metálico.

Gregor llamó a la arena menacanita en honor a su parroquia. Se mostro muy poco interes en el descubrimiento - hasta 1795, cuando el químico Alemán Martin H. Klaproth funde un mineral de Boinick, Hungría (rutilo) que resultó - ser el óxido de un nuevo elemento al cual se le asigno después el nombre mítico de titanio.

Poco después se estableció que la menacanita y el mineral descubierto por Klaproth son del mismo metal desconocido, a pesar de que la prioridad del descubrimiento era de Gregor se adoptó el nombre del titanio (20).

La preparación del metal puro fue realizada en 1815 por Berzelius, reduciendo el fluoruro de titanio y potasio con potasio metálico (17). Y en 1887, Nilson y Peterson lograron aislar el metal con una pureza de 94.7%.

Más de cien años pasaron antes de que el titanio tuviera uso comercial. Se empleó primero en los Estados Unidos como aditivo del hierro y del acero.

El bióxido de titanio como pigmento convino aprovecharlo comercialmente en el mercado Americano en 1918. La va-

rilla de soldadura fue preparada con revestimientos titaníferos desde 1935. Debido a sus altos costos no tuvo importancia comercial hasta después de 1948 (19).

1.2 Principales compuestos de titanio.

1.2.1 Compuestos inorgánicos de titanio.

1.2.1.1 Hidruro de titanio.

Su fórmula es TiH_2 , en un polvo ligero de apariencia metálica, se obtiene por la absorción del hidrógeno en el titanio esponja a $400^\circ C$.

1.2.1.2 Compuestos de titanio con halógenos.

Compuestos clorados.

Tetracloruro de titanio.

Su fórmula es $TiCl_4$, se prepara por cloración directa del rutilo (generalmente escorias) en presencia de coque como agente reductor, las reacciones son las siguientes:



Las arenas utilizadas en este proceso deben de tener un alto contenido de TiO_2 .

También se puede obtener pasando una corriente de cloro seco por una mezcla de bióxido de titanio y carbón o pasando vapor de cloroformo en bióxido de titanio, o calen-

T A B L A I.

PRINCIPALES PROPIEDADES DEL TETRACLORURO DE TITANIO

Peso específico	1.70 g/cm. a 20°C.
Punto de congelación	-24°C.
Calor de fusión	2.24 Kcal/mol
Punto de ebullición	135.8°C.
Presión de vapor	
a 20°C.	10.0 mm Hg
a 50°C.	41.4 mm Hg
a 100°C.	266.0 mm Hg
Calor de vaporización	
a 25°C.	9.1 Kcal/mol
a 135°C.	8.4 Kcal/mol
Calor específico 20°C.	0.193 cal/g (cal/mol)
Temperatura crítica	358.0°C.
Calor de formación líquido a 25°C.	-192.3 [±] 0.9 Kcal/mol
Viscosidad	0.0079 (dyn)(seg)/cm
Índice de refracción	1.6085
Suceptibilidad magnética	-0.287 x 10 ⁻⁶
Constante dieléctrica a 20° C.	2.79°C.

tando una mezcla de este último con protocloruro de azufre, o a partir de ferrotitanio industrial tratando primero este con ácido clorhídrico. Es un líquido transparente e incoloro.

Tricloruro de titanio.

Es el producto de la reducción de tetracloruro de titanio -- por hidrógeno a 700°C. es un sólido cristalino de color morado deslustrado, tiene una densidad de 2,66 g/ml, se sublima entre 425-550°C. en vacío pero la reacción - - - - -
 $2\text{TiCl}_3 \longrightarrow \text{TiCl}_4 + \text{TiCl}_2$ es apreciable a 450°C.

Existen cuatro formas anhidras de tricloruro de titanio; - Alfa - TiCl_3 , fue la primera forma descubierta. La reducción de tetracloruro por hidrógeno la produce prácticamente pura.

Beta - TiCl_3 , se obtiene por la reacción de tetracloruro de titanio con trietil aluminio, ambos disueltos en heptano a 80°C.

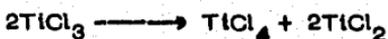
Gama - TiCl_3 , se obtiene por reducción de tetracloruro de titanio con compuestos organoaluminícos entre 150 - 200°C. en algunos casos pequeñas cantidades de aluminio aparecen como sólido en la solución.

Delta - TiCl_3 , se obtiene en seco moliendo las formas - - alfa y gama.

Dicloruro de titanio.

El dicloruro de titanio $TiCl_2$, se obtiene por reducción de tetracloruro de titanio, bajo condiciones más severas que las que se requieren para obtención de tricloruro.

Las reacciones son las mismas que en la reducción de tetracloruro con sodio o la descomposición de tricloruro de titanio:



El proceso para la producción industrial de titanio metálico por reducción de tetracloruro de titanio con sodio consiste de dos pasos, siendo el primero la reducción del dicloruro.

El dicloruro de titanio es un polvo negro, el cual tiene un punto de fusión de $1,035 \pm 10^\circ C$. y su punto de ebullición es de $1,500 \pm 40^\circ C$. es propenso a la descomposición, la reacción $2TiCl_2 \longrightarrow TiCl_4$, ocurre a $1,600^\circ C$.

Hexacloratitanato.

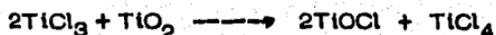
El complejo ácido H_2TiCl_6 , se forma cuando el HCl gaseoso y seco se disuelve en $TiCl_4$, la solución se vuelve amarilla y se descolora con la adición de agua. Este ácido y sus sales son más estables a la hidrólisis que los correspondientes derivados fluorados.

Son conocidos los hexacloratitanatos de amonio, potasio, rubidio y cesio, son sales amarillas higroscópicas y ex-

puestas a hidrólisis.

Oxicloruro de titanio.

El oxicloruro TiOCl se prepara por adición de TiO_2 , Fe_2O_3 , vapor de agua u oxígeno en TiCl_3 .



El TiOCl es amarillo en forma de tabletas rómbicas, es estable en el aire e inerte en agua y ácidos minerales.

Fluoruros de titanio.

Tetrafluoruro de titanio.

El tetrafluoruro de titanio se prepara haciendo reaccionar tricloruro de titanio con fluoruro de hidrógeno anhidro. Es un sólido blanco que tiene una densidad de 2.8 g/ml, el cual se sublima a 284°C ., es soluble en solventes no polares.

El sodio, magnesio y calcio reducen el tetrafluoruro a metal. La reducción parcial del titanio metálico nos da el trifluoruro.

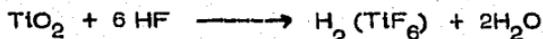
Trifluoruro de titanio.

El trifluoruro de titanio es un sólido cristalino de color azul, estable a temperaturas ordinarias, insoluble en agua y se disuelve en ácidos, pero se descompone en ácidos o bases concentradas y calientes. Se sublima en vacío a cerca de 900°C .

Hexafluorotitanatos.

Hexafluorotitanato de fluor.

Se prepara un bióxido de titanio y ácido fluorhídrico.



Aunque el ácido no ha sido aislado es muy estable en solución y resistente a la hidrólisis y a la descomposición. Aún no se define la serie de sales existentes correspondientes al ácido.

Fluorotitanato de potasio.

Se puede preparar disolviendo bióxido de titanio en ácido fluorhídrico, añadiendo fluoruro de potasio enfriando y cristalizando, cuando el monohidrato $\text{K}_2\text{TiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ puede ser didratado por calentamiento. La sal es anhidra, sus cristales brillantes y transparentes, tienen una densidad de 3.022 g/ml y un punto de fusión de 780°C., ocurre una ligera descomposición cerca de 600°C. y con aire caliente a 500°C., se puede reducir con sodio a 500°C., produciendo titanio metálico.

Bromuros de titanio.

Tetrabromuro de titanio.

Se prepara por síntesis directa de titanio metal y bromo, por la acción de HBr en tetracloruro de titanio, o por bromación directa del bióxido de titanio, en presencia de carbón.

Es un sólido de color amarillo limón, cristaliza en el sistema isométrico, su punto de fusión esta entre 38-39° C., su punto de ebullición es de 233° C., su densidad es 3.25g/ml, es soluble en agua y fácilmente hidrolizable, es igualmente en alcohol, éter, cloroformo y tetracloruro de carbono, forma compuestos de adición con NH_3 , H_2S , PCl_3 , HCN y algunos compuestos orgánicos.

Tribromuro de titanio

Se prepara por la reducción de tetrabromuro de titanio con hidrógeno o titanio metal.

Tiene forma de placas hexagonales negras o en forma de agujas, correspondiente a alfa-tricloruro de titanio. Expuesto al aire húmedo los cristales cambian de violeta a rojo $2\text{TiBr}_3 \rightarrow \text{TiBr}_2 + \text{TiBr}_4$ esta reacción ocurre a cerca de 400° C en vacío.

Dibromuro de titanio

Se obtiene por la descomposición del tribromuro de titanio - - -



Lo que propiamente ocurre es $2\text{TiBr}_2 \rightarrow \text{TiBr}_4 + \text{Ti}$

El dibromuro tiene poder blanqueador es un agente reductor que se disuelve en el agua liberando hidrógeno y formando una solución - que contiene titanio trivalente. Se inflama espontáneamente con el aire y reacciona con tetrabromuro de titanio a 300° C dando tribromuro de titanio.

1.2.1.2.4 Yoduros de titanio

Tetrayoduro de titanio

El tetrayoduro de titanio se puede preparar a partir de tetracloruro de titanio y ácido yodríico o por reacción directa del yodo con titanio

metal. El mismo método es usado bajo condiciones apropiadas para el di y el triyoduro.

Es de color café rojizo, cristales actaédricos, su punto de fusión es de 150°C y su punto de ebullición de 377°C .

Triyoduro de titanio.

Es de color violeta oscuro, sus cristales tiene forma de aguja, el hexaedrito se obtiene por reacción electrolítica de tetrayoduro de titanio en ácido yodhírico.

Diyoduro de titanio.

Se prepara controlando la reacción de titanio metal con yodo o por reducción de tetrayoduro de titanio con plata o mercurio.

Es de color blanco, cristaliza en sistema hexagonal es higroscópico y se oxida rápidamente en presencia de aire húmedo.

1.2.1.3 Compuesto de titanio con oxígeno

Los óxidos TiO y Ti_2O_3 .

Se preparan por calentamiento de una mezcla estequiométrica de polvo de titanio y bióxido de titanio a 1600°C en vacío.

La reducción de TiO_2 por hidrógeno nos dá según las condiciones

Ti_2O_3 , TiO_2 o una mezcla de ambos. El magnesio reduce al --

TiO_2 a TiO a una temperatura entre $900-1100^{\circ}\text{C}$.

Bióxido de titanio

El bióxido de titanio ocurre naturalmente en tres formas cristalinas anatasa, brookita y rutilo, estos cristales son fundamentalmente bióxido de titanio puro, pero contienen pequeñas cantidades de impurezas, como hierro el cual les dá un color oscuro.

Preparación.- El bióxido químicamente puro se puede preparar a partir de tetracloruro de titanio el cuál ha sido purificado y destilado, se hidroliza en solución acuosa en adición de amoníaco, la cuál es necesaria para completar la precipitación del ácido titánico el cuál después es lavado y secado a 110°C y calcinado a 800°C .

La preparación del bióxido de titanio de alta pureza contiene Si, Mg y Fe los cuáles están en cantidades del orden de $10^{-5}\%$, también se puede obtener por precipitación con amoníaco en solución de hexaclorotitanato de potasio.

Propiedades químicas.- Es resistente a la acción de ácidos y bases, en ácido sulfúrico concentrado y a ebullición se disuelve formando sulfato de titanio $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$, y por fusión con álcalis la formación de titanato de sodio Na_4TiO_4 , ambas combinaciones se descomponen por el agua; si se diluye la disolución obtenida con ácido sulfúrico se forma el sulfato de titanio TiOSO_4 , y si se trata con agua la masa fundida con álcalis, se forma según la temperatura y la concentración, ácido titánico coloidal H_4TiO_4 , o precipita ácido metatitánico H_2TiO_3 .

El hidrógeno, monóxido de carbono y carbono lo reducen a altas

T A B L A II

PROPIEDADES DEL TiO Y Ti_2O_3

Propiedad	TiO	Ti_2O_3
Color	Amarillo	Violeta
Densidad g/ml	4.888	4.486
Punto de Fusión °C.	1750	1900
Estructura	cara centrada	hexagonal
Solubilidad		
40% HF	se disuelve lentamente en frío, rápidamente en caliente.	se disuelve en caliente.
HCl caliente conc.	ataque lento	no lo ataca
H_2SO_4 caliente conc.	ataque lento	ataque lento
HNO_3 caliente conc.	ataque lento en la superficie	no lo ataca
NaOH caliente conc.	ataque lento	no lo ataca

temperaturas. La reducción por metales (Na, Al, Mg, Ca) no es completa, la cloración solo es posible en presencia de un agente reductor.

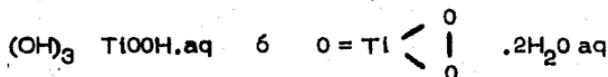
Acidos orto y metatitánico.

Se obtienen por precipitación de soluciones acuosas de sales de titanio IV y la adición de un álcali o por la adición de ácido clorhídrico en soluciones de titanatos alcalinos.

El ácido ortotitánico $TiO_2 \cdot 2H_2O$ ó $Ti(OH)_4$ se hidroliza a ebullición y se obtiene el llamado ácido metatitánico TiO_2 ó $Ti(OH)_2$.

Peróxidos

La acción de peróxido de hidrógeno en TiO_2 ó la hidrólisis en los compuestos de los peróxidos tales como $K_2(TiO_2(SO_4)_2)$ dan un sólido después de la hidratación se lava con acetona y nos da un sólido el cuál es estable a temperaturas bajo cero y cuya fórmula es $TiO_3 \cdot 2H_2O$ cuya fórmula desarrollada se puede escribir.



1.2.1.4 Titanatos Inorgánicos

Titanatos alcalinos.

Titanatos de litio.

El metatitanato de litio, Li_2TiO_3 , gravedad específica 3.42, es un sólido blanco de estructura cúbica. El dititanato de litio $Li_2Ti_2O_5$, gravedad específica 3.50, de estructura isométrica.

Ortotitanato de litio, Li_4TiO_4 .

Los titanatos de litio se preparan por calentamiento de cantidades pequeñas de bióxido de titanio y carbonato de litio aproximadamente a 950°C .

Titanatos de sodio.

Son tres los principales titanatos de sodio;

Na_2TiO_3	punto de fusión 1030°C
$\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$	punto de fusión 985°C
$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}$	punto de fusión 1128°C .

Son blancos, ligeramente higroscópicos, sólidos cristalinos. Los titanatos de sodio se obtienen por calentamiento de una mezcla de sodio o carbonato con óxido de titanio anhidro o bióxido de titanio.

Titanatos:

El metatitanato de potasio, K_2TiO_3 y el dititanato de potasio $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ son sólidos blancos con puntos de fusión de 806°C y 980°C , respectivamente.

Los titanatos de potasio se preparan por la reacción de carbonato o bicarbonato de potasio y bióxido de titanio.

Titanato de bario.

El titanato de bario, BaTiO_3 , punto de fusión aproximado 1625°C ., sólido que presenta 4 formas cristalinas, hexagonal, isométrico tetragonal, ortorrómbica.

La forma tetragonal es la más importante para aplicaciones -- eléctricas, su gravedad específica es de cerca de seis y la constan

ta dieléctrica 4000 en la dirección alfa pero en la dirección c, es mucho más pequeña. Generalmente se prepara mezclando en cantidades adecuadas, carbonato de bario y bióxido de titanio.

Titanato de estroncio.

El titanato de estroncio, SrTiO_3 , punto de fusión 2080°C . es de estructura isométrica con $\alpha=3.90\text{A}$, y una densidad de 5.12g/ml . La preparación del titanato de estroncio puro se obtiene por calcinación del oxalato doble de estroncio y titanio, precipitado de una solución de tetracloruro de titanio.

Titanato de calcio.

El titanato de calcio, CaTiO_3 , se encuentra en la naturaleza como un mineral llamado perovskita. Se sintetiza por calentamiento de una mezcla equimolecular de TiO_2 y CaO . La reacción ocurre a 700°C . y se completa después de calentar a 1350°C . por 10 horas. La perovskita es pseudo isométrica monoclínica, sintética es de color blanco, pero el mineral natural es marfillo, café o gris, su densidad es 4.02 g/ml y su punto de fusión es de 1980°C ., su constante dieléctrica es 140 a 21°C . y su rango de frecuencia es de $1.5-9450\text{ Hz}$.

Titanatos de magnesio.

Son conocidos tres titanatos de magnesio:

El metatitanato MgTiO_3 , es el que más comunmente se usa llamarlo titanato de magnesio, es un sólido blanco, de estructura romboédrica, gravedad específica de 3.84, y punto de fusión de 1565°C .

El ortotitanato Mg_2TiO_2 , punto de fusión $1840^\circ C.$, gravedad específica 3.53, cristaliza en el sistema isométrico.

El dititanato de magnesio $MgTi_2O_5$, punto de fusión $1645^\circ C.$, cristaliza en sistema ortorrómbico.

Titanato de aluminio.

El titanato de aluminio (tielita) Al_2TiO_5 es un sólido blanco que existe en dos formas alfa y beta. La forma alfa es estable a $1820^\circ C.$ y funde a $1880^\circ C.$, es preparado artificialmente por fusión de óxidos.

Titanato de Cadmio.

El titanato de cadmio, $CdTiO_3$, gravedad específica 6.5 es un sólido amarillo que cristaliza en sistema ortorrómbico.

Titanatos de cobalto

El metatitanato de cobalto, $CoTiO_3$, es un sólido de color verde y estructura romboédrica, su gravedad específica es cinco. Se obtiene calentando carbonato de cobalto y dióxido de titanio (reacción molar $1CoCO_3: 1TiO_2$) a $900^\circ C.$

El ortotitanato de cobalto, Co_2TiO_4 es un sólido de color amarillo oscuro y estructura isométrica, su gravedad específica es 5.07

Titanatos de fierro.

El metatitanato de fierro $FeTiO_3$, punto de fusión $1470^\circ C.$ gravedad específica 4.72 de estructura romboédrica, color negro opaco con un lustre metálico. O curre en la naturaleza como mineral y

es llamado ilmenita. Se prepara artificialmente calentando una mezcla de óxido de hierro y bióxido de titanio en un tubo cerrado por varias horas a 1200°C . y también por reducción de una mezcla de óxido férrico y bióxido de titanio a 450°C .

El ortotitanato ferroso Fe_2TiO_4 , punto de fusión 1470°C ., es ortorrómbico y opaco, se prepara por fusión de óxido de hierro y bióxido de titanio.

El dititanato ferroso FeTiO_2O_5 , es ortorrómbico y se forma calentando ilmenita con carbón a 1000°C .

El titanato férrico (seudobrookita) Fe_2TiO_5 , es ortorrómbico, se presenta en la naturaleza bajo el sistema Fe_2O_3 . TiO_2 se prepara por calentamiento de una mezcla de óxido férrico y dióxido de titanio en un tubo de cuarzo cerrado y a una temperatura de 1000°C .

Titanatos de manganeso.

El metatitanato de manganeso, MnTiO_3 , es un sólido de color amarillo con estructura hexagonal, gravedad específica 4.54 y punto de fusión de 1360°C .

El ortotitanato de manganeso, punto de fusión de 1455°C . gravedad específica 4.49 y estructura isométrica.

Titanato de níquel.

El titanato de níquel, NiTiO_3 , gravedad específica 5.08 es un sólido amarillo canario de estructura romboédrica.

Titanatos de zinc.

El ortotitanato de zinc, Zn_2TiO_4 , gravedad específica 5.12, es un

sólido blanco que se obtiene calentando óxido de zinc con óxido de titanio anhidro. La reacción ocurre a 430°C , pero se necesita una temperatura de 1000°C para completar la reacción.

Existen muchas referencias sobre la preparación del metatitanato de zinc y otros titanatos ($\text{Zn}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$, ZnTi_3O_7 y $\text{Zn}_4\text{Ti}_8\text{O}_{14}$) cuya existencia no ha sido establecida con certeza.

Titanato de plomo .

El titanato de plomo, PbTiO_3 , es un sólido amarillo, con una densidad de 7.3 g/ml, insoluble en agua se forma mezclando bióxido de titanio y óxido de plomo a 400°C .

1.2.1.5 Compuestos pesados de titanio .

Carburo de titanio.

El carburo de titanio, TiC , se forma cuando el bióxido de titanio es reducido por carbón.



Este método se usa para la manufactura del carburo comercial .

Existen otros procesos en los cuales el metal o el óxido metálico se mezclan con sulfuro de carbón, la reacción ocurre a 300°C .

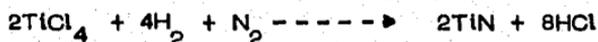
El carburo de titanio compacto es gris claro, el máximo punto de fusión de los compuestos que tienen como estructura básica

TiC es 3067°C . y su densidad es de 4.91 g/ml, su dureza está entre 9 - 10 en la escala de Mohs.

Expuesto al oxígeno reacciona para dar las formas anatasa o rutilo dependiendo de la temperatura, es refractario natural y resistente a la corrosión.

Nitruro de titanio.

El nitruro de titanio TiN se puede preparar por reacción directa entre titanio y nitrógeno o por reacción de tetracloruro de titanio con nitrógeno e hidrógeno; esta reacción se lleva a cabo rápidamente en la superficie de alambre de tungsteno caliente y producen un producto muy puro.



También se obtiene cuando el dióxido de titanio es reducido con carbón en presencia de nitrógeno.



El nitruro de titanio es un polvo amarillo brillante que cristaliza en el sistema isométrico, su densidad es 5,21 g/cm³, su dureza entre 8-9 en la escala de Mohs, funde a 2950° C. pero existen algunas evidencias de descomposición a esa temperatura.

Silisuros de titanio.

Disilisuro de titanio.

Su fórmula es TiS₂ su estructura es ortorrómbica ligeramente torcida, se prepara por síntesis directa, sus cristales son de forma piramidal, color plateado, funde a 1540° C., su dureza es de 618 Kg/mm², su densidad 4.39 g/ml y es buen conductor de la electricidad.

Trisilisuro de pentatitanio.

El compuesto Ti₅S₃, se prepara por síntesis directa de los elementos y también por la reacción del bióxido de titanio y el silisuro de

calcio en la siguiente proporción $TiO_2 : Ca_2Si = 5:4$

calentando primero a $900^\circ C.$ y después a $1200 - 1300^\circ C.$



Funde a $2120^\circ C.$, es heptagonal, de color gris, su dureza Knoop es de 986 kg/mm^2 .

Boruro de titanio.

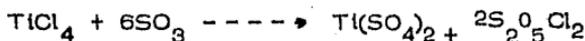
El diboruro de titanio TiB_2 se prepara por síntesis directa de una mezcla estequiométrica de titanio y boro a $2000^\circ C.$, es hexagonal y su punto de fusión es de $2920^\circ C.$, su densidad de 4.52 g/cm^3 y su dureza θ en la escala de Mohs, es buen conductor de la electricidad no lo ataca el ácido clorhídrico, pero reacciona con ácido sulfúrico caliente, se disuelve rápidamente en mezclas de ácido nítrico con peróxido o ácido sulfúrico. Se descompone por fusión con hidruros alcalinos, carbonatos o bisulfatos.

1.2.1.6 Compuestos de titanio que contienen azufre.

Sulfatos de titanio.

Sulfato de titanio IV.

Su fórmula es $Ti(SO_4)_2$ se puede obtener como polvo blanco higroscópico por la reacción de tetracloruro de titanio con trióxido de azufre.



Es muy sensible a la humedad y rápidamente se degrada en productos básicos por hidrólisis. Por calentamiento pasa a sulfato de titanio y eventualmente a bióxido de titanio.

Sulfato de titanilo.

El sulfato de titanilo $TiOSO_4$, es mejor conocido como sulfato de

titanio, es un polvo blanco cristalino e higroscópico, es soluble en agua fría, por calentamiento produce bióxido de titanio.

El dihidrato es estable ($\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y puede ser preparado calentando una solución de 10% de TiO_2 y 40 - 50% de ácido sulfúrico hasta que ocurra la cristalización.

El sulfato de titanio comercial se obtiene tratando una mol de -- bióxido de titanio hidratado, con dos moles de ácido sulfúrico concentrado.

Sulfato de titanio III.

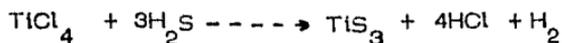
Soluciones de sulfato de titanio III han sido preparadas por reacción química, o reducción electrolítica de soluciones de sulfato de titanio IV. Los cristales tienen la fórmula:

$3\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$, es una sal púrpura, estable en el aire a temperaturas ordinarias, la sal anhidra es verde e insoluble en agua y en ácido sulfúrico concentrado, pero es soluble en una mezcla de ácido sulfúrico y clorhídrico.

Sulfuros de titanio.

Trisulfuro de titanio.

El trisulfuro de titanio TiS_3 es una sustancia negra cristalina que se obtiene por calentamiento de titanio esponja en exceso de azufre o por reacción de tetracloruro de titanio con sulfuro de hidrógeno seco.



Ambos métodos de preparación pueden dar productos contaminados con disulfuro, el trisulfuro de titanio es monoclinico, con una densidad de 3,2 g/ml es insoluble en ácido clorhídrico pero es soluble en ácido sulfúrico concentrado y caliente, el ácido nítrico concentrado y caliente lo óxida a TiO_2 , y también es atacado por soluciones de sosa cáustica.

Disulfuro de titanio.

El disulfuro de titanio TiS_2 es el primer sulfuro de titanio conocido. Se puede preparar por calentamiento de titanio esponja con azufre, por la reacción de tetracloruro de titanio con sulfuro de hidrógeno, o por pirólisis de trisulfuro de titanio a $550^\circ C.$, se obtiene un polvo de color bronce en forma de platos hexagonales los cuales tienen una densidad de 3,22 g/ml.

Sulfuro de titanio.

El sulfuro de titanio Ti_2S_3 se obtiene por la pirólisis del disulfuro de titanio en vacío, es un sólido negro cristalino que tiene una densidad de 3,52 g/ml, es atacado por ácido clorhídrico concentrado, es soluble en ácido sulfúrico concentrado y se oxida con ácido nítrico concentrado.

Monosulfuro de titanio.

El monosulfuro de titanio TiS , es un sólido café, que se separa por la reducción de disulfuro de titanio con hidrógeno a altas temperaturas o por la unión de los elementos bajo condiciones controladas.

Es atacado por los ácidos clorhídrico y nítrico concentrados pero no con álcalis.

Subsulfuro de titanio.

El subsulfuro de titanio se ha reportado como un sólido gris cuya densidad es de 4.60 g/ml se obtiene por calentamiento prolongado de monosulfuro de titanio en un tubo sellado.

1.2.1.7 Compuestos de titanio que contienen fósforo.

Fosfato de titanio III.

El fosfato de titanio III, de composición desconocida el cuál es soluble en ácidos diluidos, sus soluciones son relativamente estables y resistentes a la hidrólisis, se puede preparar por adición de fosfato de sodio a sulfato de titanio III o solución de cloro.

Fosfato de titanio IV.

El fosfato de titanio IV, TiP_2O_7 , es un polvo blanco que cristaliza en el sistema isométrico, su punto de fusión es $1490^\circ C$. y su densidad calculada por Rayos X es de 3,106 g/ml, es insoluble en agua y se puede preparar calentando un peso fórmula de TiO_2 como óxido de titanio anhidro, con un peso fórmula de P_2O_5 , como ácido fosfórico a $900^\circ C$. El fosfato de titanio anhidro es un material gelatinoso de composición variable, cuando esta bien preparado es altamente insoluble en ácidos.

Fosfato de titanio.

El fosfato de titanio, TiP , se prepara mezclando polvo de titanio con fósforo o tetracloruro de titanio con titanio esponja. Es un -

polvo metálico gris, su densidad es de 4.08 g/ml es insoluble en ácido y en álcalis, el agua regia y el ácido nítrico tienen un ligero efecto.

1.2.2 Compuestos orgánicos de titanio (19) (20)

Se pueden clasificar de la siguiente manera:

Compuestos covalentes $R_n Ti X_{4-n}$ donde $n = 1, 2, 3 \text{ ó } 4$.

Compuestos sandwich $(C_5H_5)_n Ti X_{4-n}$ donde $n = 1 \text{ ó } 2$.

Compuesto covalente-sandwich $(C_5H_5)_n TiR_{4-n}$ donde $n = 1 \text{ ó } 2$ (R = alquil o aril y X = halógeno o alcóxido)

1.2.2.1 Compuestos covalentes.

Compuestos de alquil titanio.

Tricloruro de metil titanio.

Se obtiene por la reacción de tetracloruro de titanio con dicloruro de metil aluminio en relación de 1:1. Son cristales violeta oscuro, dando soluciones amarillas con hidrocarburos, forma complejos violetas dióxano y rojo con trifenilfosfina.

Tribromuro de metil titanio.

Se obtiene por la reacción de tetrabromuro de titanio con dimetilzinc, en relación de 2:1. Son cristales violeta que fundidos dan un líquido amarillo.

Tricloruro de etil titanio.

Se obtiene por la reacción de tetracloruro de titanio en exceso y tetraetileno de plomo. Es un sólido violeta que

funde a temperatura ambiente dando un líquido rojo. Sus derivados son sólidos violetas que al fundir son líquidos amarillos.

Tricloruro de isobutil titanio.

Se obtiene por la reacción de tetracloruro de titanio y cloruro de isobutilaluminio.

Dicloruro de dimetiltitanio.

Se obtiene por la reacción de tetracloruro de titanio y trimetilaluminio en relación 1:2. Son cristales negros.

Ioduro de trimetiltitanio.

Se obtiene por la reacción de tetrametil titanio y yoduro de trifluorometil. Son cristales amarillos en forma de agujas, es estable solamente a bajas temperaturas en ausencia de aire y humedad.

Tetrametiltitanio.

Se obtiene por la reacción de tetracloruro de titanio y cloruro de metil magnesio en exceso. Son cristales estables a temperaturas arriba de -20°C . en ausencia del aire y humedad forma complejos naranja-rojizos con piridina diamina, los cuales son mucho más estables que el metiltitanio mismo.

Dietóxidimetiltitanio.

Se obtiene por la reacción de dicloruro de dietoxititanio y metil-litio en relación 1:2. Son cristales que funden -

a - 90°C. siendo un líquido rojizo a temperatura ambiente.

Disopropilidimetil titanio.

Se obtiene por la reacción de dicloruro de disopropiltitanio y metil-litio en relación 1:2. Son cristales amarillos que funden entre 78 - 88°C.

Dísobutoxidimetil titanio.

Se obtiene por la reacción de dicloruro de dibutoxititanio con metil-litio en relación 1:2, a temperatura ambiente es un aceite café claro.

Anilos de Titanio.

Tetrafenil titanio.

Se obtiene por la reacción de fenil litio con tetracloruro de titanio en éter a - 70°C.

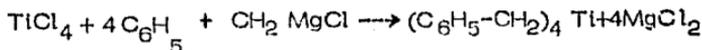
Relación mol 4:1.



Son cristales amarillos - naranja normalmente inestables que se descomponen a temperaturas mayores de - 20°C.

Tetrabencil titanio.

Se obtiene por la reacción del cloruro de bencil magnesio con tetracloruro de titanio en éter, separando el cloruro de magnesio por filtración y evaporando el éter queda un sólido rojo con punto de fusión entre 70 - 71°C.



1.2.2.2 Compuestos sandwich.

Estos son los compuestos organotitánicos más estables.

Estos compuestos se conocen en que si $n = 1$ tendremos compuestos ciclopentadienil (Véase Tabla IV), y si $n = 2$ tendremos compuestos biclopentadienil (Véase Tabla III)

1.2.2.3 Compuestos sandwich - covalente.

Estructuralmente es el grupo más importante en donde el átomo central de titanio tiene un enlace π con uno o dos grupos ciclopentadienil y un enlace σ con grupos arilo o alquilo en la misma molécula. (Véase Tabla V)

1.2.2.4 Compuestos organotitánicos de baja valencia (II) (III).

Los compuestos organotitánicos de baja valencia (II) y (III), que sólo contienen los enlaces σ han sido muy poco estudiados. (Véase Tabla VI)

1.2.2.5 Alcoxidos de titanio IV y sus derivados.

Se pueden representar por las siguientes fórmulas generales:

Alcoxidos o tetralcoxidos	$Ti(OR)_4$
Alcoxihaluros	$Ti(OR)_n X_{4-n}$
Quelatos	$Ti(OR)_2(OR'-N)_2$
Acilatos	$Ti(OR)_n(OCOR')_{4-n}$

Alcoxidos de titanio.

Sus características principales son las siguientes:

TABLA III COMPUESTOS ORGANOTITANICOS SANDWICH - BICICLOPENTADIENIL.

COMPUESTO	X en $(C_5H_5)_2 TiX_2$	APARIENCIA
$(C_5H_5)_2 TiCl_2$	haluro	crisales rojo vivo
$(C_5H_5)_2 TiBr_2$		crisales rojo vivo
$(C_5H_5)_2 TiI_2$		crisales púrpura
$(C_5H_5)_2 TiF_2$		amarillo
$(C_5H_5)_2 Ti(OC_2H_5)_2$	ácido	
$(C_5H_5)_2 Ti(OC_2H_5)_2$	ácido	amarillo
$(C_5H_5)_2 TiK(O-C_6H_4-O)_2$		amarillo-naranja
$(C_5H_5)_2 Ti(-CH_3-C_6H_4-O)$		amarillo
$(C_5H_5)_2 Ti(o-NO_2-C_6H_4-O)_2$		rojo
$(C_5H_5)_2 Ti(p-Cl-C_6H_4-O)_2$		amarillo
$(C_5H_5)_2 Ti(p-Cl_2-C_6H_4)_2$		amarillo
$(C_5H_5)_2 Ti(OC_2H_5)Cl$	ácidohaluro	
$(C_5H_5)_2 Ti(OC_3H_7)Cl$	ácidohaluro	
$(C_5H_5)_2 Ti(SH)_2$	mercapto	
$(C_5H_5)_2 Ti(SCl_3)_2$	disulfimercapto	rojo profundo
$(C_5H_5)_2 Ti(SC_2H_5)_2$		
$(C_5H_5)_2 Ti(SC_3H_7)_2$		
$(C_5H_5)_2 Ti(SC_4H_9)_2$	disulfimercapto	
$(C_5H_5)_2 Ti(SCH_2C_6H_4)_2$		
$(C_5H_5)_2 Ti(OOCCH_3)_2$	ácido	naranja
$(C_5H_5)_2 Ti(OOCC_2H_5)_2$		rojo-naranja
$(C_5H_5)_2 Ti(OOCC_3H_7)_2$		rojo-naranja
$(C_5H_5)_2 Ti(OOCC_4H_9)_2$		rojo-naranja
$(C_5H_5)_2 Ti(OOCCF_3)_2$		naranja
$(C_5H_5)_2 Ti(OOCC_6H_5)_2$	benzato	amarillo
$(C_5H_5)_2 Ti(OSiMe_3)_2$	siloxi	
$(C_5H_5)_2 Ti(OSiPh_3)_2$		
$(C_5H_5)_2 Ti(OSiMe_3)Cl$	ácidohaluro	naranja
$(C_5H_5)_2 Ti(OSiPh_3)Cl$		
$(C_5H_5)_2 Ti(CO)_2$	carbónilo	café-rojo oscuro crisales
$(C_5H_5)_2 TiCl_2$	haluro	espejas verdes obscuro
$(C_5H_5)_2 TiBr_2$		espejas verdes obscuro
$(C_5H_7)TiI_2$		café oscuro
$R_1 C_5H_4(R_2 C_5H_4)TiCl_2$	haluro (aun incluyendo ciclopentadieno)	
R_1	R_2	
metil	metil	rojo naranja
isopropil	isopropil	
isopropil	hidrógeno	
cumeno	cumeno	rojo edido
cumeno	hidrógeno	rojo edido
benzidril	benzidril	edido rojo naranja
benzidril	hidrógeno	edido rojo
1,1 dimetil pentil	1,1 dimetil pentil	edido rojo
1,1 dimetil pentil	hidrógeno	

TABLA IV COMPUESTOS ORGANOTITANICOS SANDWICH - CICLOPENTADIENIL

COMPUESTO	X en $C_5H_5TiX_3$	APARIENCIA
$C_5H_5TiCl_3$	Haluro	naranja
$C_5H_5TiBr_3$		naranja
$C_5H_5TiI_3$		rojo profundo
$C_5H_5TiBrCl_2$		naranja
$C_5H_5Ti(OCH_3)_3$	alcoxi	
$C_5H_5Ti(OC_2H_5)_3$		
$C_5H_5Ti(OC_3H_7)_3$		
$C_5H_5Ti(OC_4H_9)_3$		
$C_5H_5Ti(OCMe_3)_3$		
$C_5H_5Ti(OC_6H_{13})_3$		
$C_5H_5Ti(OCH_3)_2Cl$	alcoxilhaluro	crisales amarillos
$C_5H_5Ti(OC_2H_5)_2Cl$		
$C_5H_5Ti(OC_3H_7)_2Cl$		amarillo verdoso
$C_5H_5Ti(OCH_3)_2Cl$		
$C_5H_5Ti(OC_2H_5)_2Cl$		
$C_5H_5Ti(OC_3H_7)_2Cl$		amarillo verdoso
$C_5H_5Ti(OC_4H_9)_2Cl$		
$C_5H_5Ti(OC_4H_9)_2Br$		
$C_5H_5Ti(OC_6H_5)_2Cl$	ariloxihaluro	
$C_5H_5Ti(OC_2H_5)_2OAc$	alcoxiacetato	
$C_5H_5Ti(O.COCH_3)_3$	acetato	
$C_5H_5Ti(SCH_3)_3$	mercapto	
$C_5H_5Ti(SCH_3)_2Cl$	mercaptohaluro	
$C_5H_5Ti(SC_{10}H_{17})_2Cl_2$		
$C_5H_5Ti(OSiMe_3)_3$	siloxy	
$C_5H_4CH_3TiCl_3$	Haluro (sustituyendo ciclopentadieno)	
$C_5H_4C_2H_5TiCl_3$		
$C_5H_4CH_3Ti(OC_2H_5)Cl_2$	alcoxilhaluro (sustituyendo al ciclopentadieno)	verde
$C_5H_4CH_3Ti(OC_2H_5)_2Cl$		
$C_5H_4CH_3Ti(OC_2H_5)_3$	alcoxi (sustituyendo ciclopentadieno)	
$C_5H_4C_2H_5Ti(OC_2H_5)_3$		

TABLA V
 COMPUESTOS ORGANICOS DE TITANIO CON ESTRUCTURA
 SANDWICH - COVALENTE

COMPUESTO	R en $(C_5H_5)_2 TiR_2$	APARIENCIA
$(C_5H_5)_2 Ti(CH_3)_2$	alquil	amarillo-naranja
$(C_5H_5)_2 Ti(CH_3)Cl$	alcohaluro	rojo-naranja
$(C_5H_5)_2 Ti(C_3H_7)Cl$		naranja
$(C_5H_5)_2 Ti(C_6H_5)_2$	arilo,	amarillo-naranja
$(C_5H_5)_2 Ti(m-Cl_3C_6H_4)_2$		rojo
$(C_5H_5)_2 Ti(p-Cl_3C_6H_4)_2$		amarillo-naranja
$(C_5H_5)_2 Ti(p-Me_2NC_6H_4)_2$		marrón
$(C_5H_5)_2 Ti(p-FC_6H_4)_2$		naranja
$(C_5H_5)_2 Ti(p-ClC_6H_4)_2$		naranja
$(C_5H_5)_2 Ti(p-BrC_6H_4)_2$		naranja
$(C_5H_5)_2 Ti(m-CF_3C_6H_4)_2$		amarillo-naranja
$(C_5H_5)_2 Ti(p-CF_3C_6H_4)_2$		
$(C_5H_5)_2 Ti(C_6CC_6H_4)_2$		crystalos naranja café
$(C_5H_5)_2 Ti(C_6F_4)_2$	fluorofenil	agujas naranja
$(C_5H_5)_2 TiCl(C_6F_5)$		agujas naranja pálido
$(C_5H_5)_2 Ti(OC_2H_5)(C_6F_5)$		sólido amarillo
$(C_5H_5)_2 Ti(OH)(C_6F_5)$		sólido amarillo
$(C_5H_5)_2 Ti(C_6F_5)F$		Sólido amarillo
$C_5H_5 Ti(CH_3)_3$	alquil (ciclopentadienil)	crystalos amarillos
$C_5H_5 Ti(C_6H_5)_3$	arilo (ciclopentadienil)	

TABLA VI

COMPUESTOS ORGANOTITANICOS DE BAJA VALENCIA

COMPUESTO	TIPO	APARIENCIA
$Ti(CH_3)_3$	Ti(III) trialquil	no aislado; verde en sol. de THF
$(C_5H_5)_2 TiCl$	Ti (III) haluro	cristales verdes
$C_5H_5 TiCl_2$	Ti (III) haluro	violeta
$(CH_2=CH)_2 TiCl$	Ti (III) haluro (vinilo)	polvo infulsible
$(C_9H_7)_2 Ti Cl$	Ti (III) haluro (indenilo)	rojo amarillento
$(C_5H_5)_2 TiCH_2CH=CH_2$	Ti (III) alil	purpura azulado
$(C_5H_5)_2 TiOCOCH_3$	Ti (III) carboxilato	azul
$(C_5H_5)_2 TiOCOC_9H_{19}$		azul
$(C_5H_5)_2 TiBH_4$	Ti (III) hidrobórato	agujas negro violaceas
$(C_5H_5)_2 TiBF_4$	Ti (III) fluorobórato	azul claro
$(C_5H_5)_3 Ti$	Ti (III) triciclopentadienil	verde
$Ti(C_6H_5)_2$	Ti (II) difenil	sólido negro
$C_5H_5 Ti(C_6H_5)$	Ti (II) ciclopentadienil	sólido negro
$(C_5H_5)_2 Ti$	Ti (II) biciclopentadienil	verde oscuro

El metóxido y el etóxido son sólidos blancos cristalinos, después de prepararlos son un líquido incoloro el cual — gradualmente asume la forma sólida. El isopropóxido — cuando es puro, tiene forma de hermosas agujas incoloras que funden a temperatura ambiente (19°C.), todos — los otros alcoxidos de titanio arriba de C_{10} , son líquidos incoloros o amarillentos de alto punto de ebullición. Cerca de C_{10} , muchos productos son sólidos cerosos incoloros de forma y apariencia de alcoholes de los cuales se derivan. Los alcoxidos de titanio son casi siempre — sólidos muy coloridos (amarillo, naranja, rojo oscuro, café), mostrando un alto grado de estabilidad como — derivados alifáticos.

Alcoxihaluros de titanio.

De fórmula general $Ti(OR)_n X_{4-n}$, R puede ser alquilo, cicloalquilo o arilo, n puede ser 1, 2 ó 3, y los — átomos de halógeno son invariablemente fluor, cloro, — bromo.

Los métodos de preparación involucran el reemplazo de átomos de halógeno en tetrahaluros por grupos alcóxido o alternativamente el reemplazo de grupos alcoxi en alcóxido por átomos de halógeno.

Los fluoruros y cloruros de alcoxítitanio son sólidos — cristalinos o líquidos viscosos, incoloros o amarillos —

pálidos cuando están recién preparados, pero se oscurecen con el tiempo. Los bromuros son sólidos — cristalinos de color amarillo. Los cloruros de alcoxiti-
tanio son invariablemente de colores fuertes (naranja, ro-
jo), son sólidos cristalinos de alto punto de fusión.
Todos los alcoxihaluros son higroscópicos.

Quelatos de titanio.

Los quelatos son formados por la reacción de alcoxidos-
de titanio (usualmente $C_2 - C_4$) con una amplia variedad —
de compuestos con dos o más funciones orgánicas. Uno —
de los últimos grupos funcionales es usualmente hidroxil,
para intercambio con un grupo alcoxi, ataca a un átomo —
de titanio en el alcoxido, así libera una mol de alcohol.
Otro grupo puede ser hidroxilo o carboxilo, carbonilo o —
amino, y da como resultado compuestos útiles para la —
formación de quelatos con alcoxidos.

Acilatos de titanio.

Como por regla general tanto los tetrahaluros o alcóxi—
dos de titanio pueden ser usados como materiales básic—
cos para la preparación de acilatos de titanio, pero sólo
en casos muy particulares tienen reacciones con ácidos —
carboxílicos. De este modo, la mayoría de los compues—
tos conocidos de este grupo son cloroacilatos o alcoxilatos.

Alcoxidos de titanio de baja valencia.

Los alcóxidos de titanio (III) datan de 1928 . Los quelatos que contienen la unión $Ti - O - C$, se pueden obtener por reacción de $TiCl_4$ con acetilcetona.

1.3 Principales usos.

1.3.1 Principales usos del titanio metálico y sus aleaciones .

En las siguientes propiedades se basan muchas de las aplicaciones del titanio metálico y sus aleaciones.

Fuerza.- Las aleaciones de titanio son de 2 a 3 veces más fuertes que las aleaciones de aluminio, 5 veces más fuertes que las aleaciones de magnesio y tan fuertes como algunas aleaciones de acero.

Rigidéz.- El titanio es 8 veces más rígido que el aluminio y el magnesio, su módulo de elasticidad es aproximadamente la mitad que el del acero y considerablemente más alto que el del aluminio y el magnesio .

Bajo peso.- El titanio es aproximadamente la mitad de pesado que el acero.

Relación fuerza - peso .- La combinación de su gran fuerza y liviano peso es probablemente la más importante propiedad del titanio y sus aleaciones, de igual fuerza se ahorra en peso alrededor del 40%.

Resistencia a la corrosión.- Tiene mayor resistencia a la corrosión que el acero inoxidable, lo cual lo hace de-

primaria consideración en muchas aplicaciones químicas (13).

Las principales aplicaciones del titanio metálico en orden de importancia son, motores de máquinas aéreas, carrocerías de aviones, proyectiles y ferretería espacial, equipo de proceso químico y aplicaciones diversas.

En el motor de turbojet, se utiliza más titanio que en cualquier otra aplicación en particular y se espera que la demanda aumente. En algunos de los diseños más avanzados, casi toda la sección de compresión es hecha de aleaciones de titanio.

Los principales usos del titanio en motores aéreos son en ruedas y discos, placas y cárteres, en cajas y estructuras.

En carrocerías y diversos aparatos aeroespaciales el titanio se usa en estructuras secundarias de carrocerías, reemplazando el acero y al aluminio por su poco peso y en la estructura primaria de máquinas aéreas tanto militares como comerciales. Como más del 90% de la estructura pesa, se propone que las máquinas supersónicas puedan ser de aleaciones de titanio.

Las formas en que se usa son; lámina, tira, plancha, estructura y forjado.

Gruesos rotores forjados de aleaciones de titanio se

usan en helicópteros, con tratamientos caloríferos, las aleaciones de titanio pueden usarse para cajas de motores y en los tanques de cohetes voladores.

Numerosos productos apoyan la aplicación del titanio en lámina en los modernos aeroplanos, incluyendo algunos miembros como, ductos, brazos de maquinaria pulido, pisos artesonados y muros contra incendio. La estructura de los cascos de las naves espaciales Mercurio y Gemini se fabricaron principalmente de láminas de aleaciones de titanio y de titanio puro comercial.

Equipo de proceso químico.- El titanio se usa principalmente en la industria donde se manejan líquidos corrosivos.

En la estructura fundamental y en las construcciones de las industrias que manejan cloro y sustancias orgánicas. En especial todas las nuevas torres de enfriamiento para cloro son de este metal, los costos bajan y la unidad es más pequeña.

En añadidura a las torres la industria emplea titanio en cabezas, ductos, pilas cubiertas, ánodos coladores de pipas, compresores y rejillas de empaque en las torres de absorción.

El metal se usa en la industria del calcio y del hipoclorito de sodio en servicios tales como cambiadores de ca-

lor, tanques, torres de enfriamiento, filtros prensa, atomizadores, secadores, paredes aislantes, tanques, valvulas y otros componentes que se emplean en la industria del cloro.

El titanio es muy popular en la industria papelera por su excelente resistencia a los ácidos orgánicos, sulfuros y blanqueadores comerciales, en tuberías, paredes aislantes y en otras partes en donde se maneja ácido nítrico.

Gran cantidad de titanio se usa en la producción de acetaldéhidido por oxidación de aire y etileno. El metal puro tiene otros muchos usos, como línea de acero, vasijas de más de 10 pies de diámetro, tubería de proceso, equipo de transferencia de calor, bombas y válvulas, también se utiliza extensamente en reactores de urea y en medios amontacales en los hazes de tubos descubiertos. El titanio se usa en todos los tipos de soldadura.

Equipo electroquímico.— La primera gran aplicación del titanio fue en la industria del aluminio anodizado, donde el metal se usa casi exclusivamente como soporte de tuberías. El titanio puro es resistente a los agentes químicos y puede usarse indefinidamente. Una pequeña capa de óxido reduce la corriente pero permite buen contacto eléctrico con las partes de aluminio. El titanio también encuentra gran uso en los porta-ánodos en la industria —

de revestimientos de níquel.

El titanio no es efectivo como ánodo activo pero la aplicación de una pequeña placa de platino u otro material conveniente nos provee con un pequeño costo de un material insoluble con excelentes características de ánodo. Anodos de ese tipo prestan servicio continuo por varios años, estos son particularmente atractivos en la producción de cloro, sosa y celdas en operación.

Evidentes ventajas, como que requiere menos mantenimiento, pureza del producto y celdas más eficientes que lo comparan con el ánodo de grafito.

Anodos recubiertos de titanio se utilizan para electrorrecubrimientos de oro, platino, cobre, plata y otros metales de alta pureza. Anodos similares se usan en los sistemas de protección catódica en los barcos, en las instalaciones de los puertos, equipo químico, calentadores de agua y líneas de limpieza en la producción de acero inoxidable.

Aplicaciones diversas.- El titanio es atractivo como material de construcción y como tal se propone su uso.

Las plantas que utilizan tubería de titanio puro comercial no han tenido problemas por cerca de cinco años.

Otra aplicación es en las plantas donde el vapor de generación proviene de agua salobre. En temperaturas cerca

de 100°C. y que se requiera resistencia a la corrosión — aleaciones tales como las de Ti - 0.2 Pd ó Ti- 1Ni, son las indicadas.

En las industrias de la droguería y alimenticias se ha descubierto que el titanio no es afectado por estos productos, ni por los fuertes limpiadores y purificadores empleados y una gran variedad de productos son procesados sin aparente contaminación.

Por su poca reactividad, alta resistencia y bajo peso se usa en los trasplantes ortopédicos tales como juntas para cadera, uñas, placas, valvulas para corazón, tornillos y ligaduras externas, para humanos empieza a tener importancia y han dado servicio por más de 15 años.

Algunas de las aleaciones de titanio se les esta dando gran importancia ya que estan siendo usadas en los submarinos de investigación por su excelente resistencia a la erosión y corrosión. Hay numerosas aplicaciones, las cuales son de importancia potencial o bien las cuales en el presente requieren de insignificantes cantidades de metal (20).

1.3.2 Principales usos de los compuestos de titanio.

Óxido de titanio.— La mayor parte de la ilmenita se utiliza como TiO_2 para pigmentos, el resto (1% aprox.) se utiliza en aleaciones base no-titanio, carburo y diversos.

TABLA VII

 APLICACIONES COMUNES DEL TiO_2 EN MEXICO
 (37)

GRADO	TIPO	USOS PRINCIPALES
Anatasa	A-10	Cuero, papel, hule y donde se requiera pigmento de poca dureza y dispersable en agua.
Anatasa	A-52	Opacificante de fibra poliestética.
Anatasa	A-53	Acabados blancos de horneo o para interiores donde la blancura inicial es importante.
Anatasa	A-23	Opacificante y deslustrante de fibras sintéticas.
Anatasa	C-12	Esmaltes vitreos, sanitarios y cerámica.
Anatasa	A-10 F	Opacificante para nylon o fibra acrílica.
Rutilio	R-63	Acabado de interiores y de horneo de la más alta calidad en cuanto a color y brillo, enseres domésticos y línea blanca.
Rutilio	R-81	Pinturas y esmaltes para exteriores blancos o de color, que requieran la máxima resistencia al "caleo", acabados automotivos y arquitectónicos.

La mayor parte del rutilo se utiliza para hacer metal y pigmentos, entre un 15 y 18% para soldaduras y recubrimientos y alrededor de un 1% para aleaciones base no-titanio, carburos, cerámicos, fibra de vidrio y compuestos químicos.

Las escorias se utilizan en su totalidad para la producción de pigmentos (41).

Los pigmentos de bióxido de titanio se fabrican como bióxido de titanio o en mezclas con 70 ó 50% de sulfato de calcio y se usan extensamente en pinturas, papel, recubrimientos de pisos, en caucho, cerámica, esmaltes de porcelana, revestimientos de textiles, tintas de imprenta, plásticos y otros (36).

El TiO_2 hidratado mezclado con sulfato de bario, se usa como pigmento (blanco de titanio) el cual se utiliza para teñir los dientes postizos, para fabricar un barniz amarillo para la porcelana y una solución de tricloruro de titanio en los tintes. Es también un mordiente, se usa para eliminar los tintes en los géneros. La industria de la pintura es su principal consumidor aproximadamente el 75%, se emplea en pinturas para carretera y señales de tránsito, en tintas para imprenta, linoleum, telas ahuladas y acabados de cuero, agente deslustrante en el hilo de acetato. Se han producido grados de TiO_2 que se usan en -

tinta de impresión offset, en la industria del jabón y los cosméticos, papel y seda artificial estampada y cemento. Por lo tanto el TiO_2 se usa en la industria de la cerámica y metalurgia (temperaturas muy altas), se usa en la laca vítrea por su resistencia al ataque de los ácidos y su opacidad. para elevar el índice de refracción de vidrios ópticos. El TiO_2 tipo rutílico tiene alta fuerza dieléctrica, mezclando en pequeñas cantidades caolines y bentonitas se obtienen porcelanas con constantes dieléctricas altas usadas en radios, en electrodos usados, en soldadura autógena. Se usa en aleaciones con hierro, cobre o manganeso, en mínima proporción en la industria de los curtientes, pirotecnia, abrasivos y en la fabricación de rubíes.

El dióxido de titanio grado alimenticio tiene gran uso en la industria alimenticia como, colorante y mezclado con alimentos colorantes ingestivos, fundamentalmente porque no es tóxico por lo cual se utiliza en lecherías y manufactura de alimentos en general.

El TiO_2 purificado tiene aplicación en:

Dulcerías (en los rellenos de caramelos, chicles, etc), en panaderías, pastelerías, en empaques para carnes frías, en pastas dentífricas, para el blanqueo de dentaduras postizas, cápsulas de gelatina etc. (34).

El hidruro de titanio se usa como punto de partida para la preparación de boruros, silisuros y nitruros de titanio - en donde el hidrógeno proporciona atmósferas reductoras. También se usa en la formación del vidrio en cerámica, para sellar el metal y para producir una cubierta de titanio en cobre o cobre plata metálico, también se usa como catalizador en la hidrogenación de ciertos compuestos orgánicos insaturados.

El tetracloruro de titanio.- Es producto de uno de los dos principales métodos de ataque a las arenas de titanio, es el punto de partida para la preparación del titanio metal y de los compuestos orgánicos de titanio. Al incrementar su producción esta siendo usado en la producción de pigmentos de dióxido de titanio, para la industria del cloro y para producir pantallas de humo para fines militares.

Es un componente del catalizador de Ziegler usado para la polimerización del etileno, propileno y otros hidrocarburos a bajas presiones. El uso de estos catalizadores nos da como producto polímeros de mayor densidad, alta rigidez y altos puntos de fusión, como los de un peso molecular similar a los preparados por medio de alta presión.

Tricloruro de titanio.- Se usa en la preparación de catalizadores para polimerización en donde existe un gran nú

mero de patentes, el principal producto Anderson Division of the Stauffer Chemical Company, la cual lo produce en dos grados. El grado H, el cual es producto de la reducción de tetracloruro de titanio por hidrógeno, el grado A en el cual la reducción es con aluminio.

El tricloruro de titanio, producto de la reacción con aluminio se produce en dos grados A y AA, cuya fórmula aproximada es $(TiCl_3)_3 \cdot AlCl_3$ y contiene cerca de 72 % de $TiCl_2$.

El tricloruro de titanio producto de la reducción con hidrógeno contiene cerca de 98% de $TiCl_3$.

El tricloruro de titanio se vende en tambores de cabeza cónica bajo presión positiva de oxígeno libre y nitrógeno ya que bajo estas condiciones es completamente estable.

Se debe evitar el contacto directo de este material con piel y ojos, así como respirar sus vapores.

El tricloruro de titanio se vende en tambores de 53 gal. en dos grados HA y AA.

El dicloruro de titanio.- Se utiliza como constituyente en los catalizadores para polimerización.

Los bromuros de titanio se usan como catalizadores.

El tetrayoduro de titanio se usa en la producción de titanio de alta pureza, pero no tiene importancia comercial.

Los titanatos de metales alcalinotérreos generalmente se

usan por sus propiedades eléctricas.

El titanato de bario se utiliza en equipos de fotografía de precisión, equipos de detección submarina y equipo para generación de vibración ultrasónicas en capacitores de -- pequeñas dimensiones y en compensadores.

El titanato de estroncio se usa también en la manufactura de componentes electrónicos, se puede usar también para la preparación de boules en el proceso de Verneuil.

El titanato de calcio se usa en cerámicas dieléctricas.

Los titanatos de magnesio se usan como aditivos cerámicos en componentes dieléctricos.

El metatitanato ferroso (ilmenita) se utilizá en la manufactura de pigmentos.

El titanato de plomo se usa como pigmento de alta durabilidad.

Carburo de titanio es usado en la manufactura de mezclas de carburos ejemplo: tungsteno y titanio para cementos.

Como es uno de los carburos más duros conocidos es muy usado en herramientas. Se utiliza como constituyente en aleaciones resistentes a la temperatura.

Nitruro de titanio se usa combinado con cobalto o níquel -- u otro metal, como es duro o resistente a la corrosión -- una delgada capa depositada sobre otros materiales.

Sulfato de titanio (IV), las soluciones de sulfato de tita--

nio (IV) se preparan en grandes cantidades en la manufac-
 tura de pigmentos de bióxido de titanio, aunque su conser-
 vación es estremadamente difícil. El sulfato de titanio -
 es usado en la industria de la tintura como mordiente (20).
 Son las propiedades catalíticas de los compuestos organo-
 titánicos los que han llamado mucho la atención de la in-
 dustria, por su preparación transitoria e "in situ" de ca-
 talizadores para la polimerización de olefinas descubier-
 ta por Karl Ziegler en 1950, y que en los siguientes años
 se extendió a la catalización de otros procesos tales como
 hidrogenación, ciclización etc., y a la fijación de molé-
 culas de nitrógeno atmosférico en condiciones poco seve-
 ras.

Estos catalizadores tienen alta efectividad en la polimeri-
 zación lineal de etileno en condiciones moderadas, pue-
 den polimerizar alfa-olefinas sin la intervención de otros
 compuestos orgánicos o inorgánicos, pollesteres y resinas
 epóxicas.

Aplicaciones formando TiO_2 .- La hidrólisis de compues-
 tos de titanio es un complejo y el producto final es TiO_2 ó
 TiO_2 hidratado. Considerando que a altas temperaturas se
 tienen atmósferas húmedas, pueden desaparecer los resi-
 duos de alcóxidos orgánicos quedando sólo la película - -
 inorgánica, esta propiedad se utiliza para dar tratamientos

superficiales al vidrio y en la elaboración de pinturas resistentes al calor.

La facilidad con la cual los alcóxidos de titanio reaccionan con los grupos alcohol se utiliza para la elaboración de cubiertas superficiales o pinturas (20).

2. CARACTERIZACION Y COMPOSICION DEL TITANIO.

2.1 Estado natural.

Los minerales de titanio son abundantes y están distribuidos extensamente, constituyendo alrededor del 0.63% (5) de la corteza terrestre. En esta forma ocupa el noveno lugar en abundancia y el cuarto como metal (20).

Los minerales más importantes son rutilo, ilmenita, octaedrita, brookita, piropita, geikielita, perowskita, arizonita, knopita, dolorenzita, pseudobrookita y esfeno (24).

Existen otros muchos más corroborándose el hecho de su abundante distribución en la naturaleza. Solamente es costosa la explotación de la ilmenita y el rutilo.

Los yacimientos más grandes están en Australia, Canadá, Finlandia, Gambia, India, Japón, Málaga, México, Noruega, Portugal, Senegal, Sierra Leona, España, República de Sudáfrica, Estados Unidos y la Unión Soviética.

El rutilo se presenta en depósitos de arena y es dragado.

Es fácil de clasificar y produce concentrados que tienen entre 90-98% de TiO_2 , la alta pureza de las minas de rutilo hace que este se prefiera para la producción del

metal aunque es más difícil la cloración, tiene menos impurezas las cuales se tendrán que vigilar dentro de la producción del metal (20).

Los depósitos de rutilo más importantes se encuentran en Australia, Brasil y Noruega. Se considera que los yacimientos de rutilo de Pluma Hidalgo y Apango, — México son probablemente más extensos que los que se hallan en explotación en Australia, Brasil y Noruega. — La producción de rutilo con respecto a la ilmenita es superior en las extensas venas de pegmatita en la zona de Oaxaca que en otros países, las restantes ocurrencias Mexicanas se encuentran en el sudoeste de México y en la California inferior (10).

La ilmenita se encuentra en minas depositado en rocas se beneficia por el método de pozo abierto. Lo duro de las roca obliga a triturar ya que se requieren partículas finas para su beneficio. Se usan varias clasificaciones y métodos de flotación, junto con separadores magnéticos y electrostáticos y producen concentrados que contienen entre 40-70% de TiO_2 .

Un importante depósito de ilmenita se localiza en las montañas Ilmen en Rusia a las cuales el mineral debe su nombre. En los Estados Unidos también se cuenta -

ta con grandes suministros de ilmenita (20).

2.2. Minerales de titanio.

Minerales de titanio arreglados de acuerdo con la composición química (9).

Ilmenita FeTiO_3

senita $(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Pb})\text{OTiO}_2$

hogbonita $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgOTiO}_2$

gelquialita $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{TiO}_2$

pirofanita MnTiO_3

Rutilo TiO_2

octaedrita TiO_2

brookita TiO_2

scholarlomita $\text{Ca}_3(\text{Fe}, \text{Ti})_2((\text{Si}, \text{Ti})\text{O}_4)_3$

esfeno CaTiSiO_5

molengafita, titanosilicato de Ca, Na

fersmanita $2\text{Na}_2(\text{O}, \text{F}_2) \cdot 4\text{CaO} \cdot 4\text{TiO}_2 \cdot 3\text{SiO}_2$

tscheffkinita, titanosilicato de Ce.

astrofilita, titanosilicato de Na, K, Fe, Mn.

johnstrupita

mosandrita

titanosilicato de Ce, etc.

rinquita

rincolita

- narsasquita, titanosilicato de Fe, Na.
- neptinita, titanosilicato de Fe, Mn, Na, K.
- leucosfenita $\text{Na}_4\text{Ba}(\text{TiO})_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_5$
- lorenzita, titanosilicato de Ca y Fe.
- perowskita CaTiO_3
- knopita, titanato de Ca, Ce.
- disnalita, titanosilicato de Ca, Fe.
- zirquelita $(\text{Ca}, \text{Fe})(\text{Zr}, \text{Ti}, \text{Th})_2\text{O}_5$
- uhligita $\text{Ca}(\text{Zr}, \text{Ti})_2\text{O}_5$ con Al_2TiO_5
- oliverita $3\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- dolorenzita, titanato de Fe, U, V.
- itiocrasita, titanato hidratado de Y y Th.
- arizonita $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$
- seudobrookita Fe_2TiO_5
- kalkowskita $(\text{Fe}, \text{Ce})_2\text{O}_3 \cdot 4(\text{Ti}, \text{Si})\text{O}_2$
- branerita $(\text{UO}, \text{TiO}, \text{UO}_2)\text{TiO}_3$
- piroclore $\text{RNb}_2\text{O}_6\text{R}(\text{Ti}, \text{Th})\text{O}_3$
- eschinita, niobatotitanato de Ce.
- polignita, niobatotitanato de Ce, Fe, Ca.
- euxenita niobatotitanato de Y, Ce, U.
- policrasa, niobatotitanato de Y, Ce, U.
- blonstrandina, priorita.
- betafita, niobatotitanato de Na, Ti, etc.
- epistolita $5\text{CaO} \cdot 2\text{TiO}_2 \cdot 3\text{Sb}_2\text{O}_5$

manzelita, titanocantónato de Pb, Ca.

warwichita $(\text{Mg, Fe})_3 \text{TiB}_2 \text{O}_8$

2.3 Menas de titanio .

Las principales menas de titanio son: Rutilo octaedrita, brookita, ilmenita, pirofanita, getquelita, perowsquita, arizonita, knopita, dolorenzita, pseudbrookita y titanita.

Rutilo. - La fórmula del rutilo puede escribirse como titanilmetatitanato $(\text{TiO})\text{TiO}_3$ con esto el titanato ferroso FeTiO_3 puede considerarse isomorfo y así explicar el fierro frecuentemente presenta se ha sugerido que la molécula de tapiolita FeOTiO_5 es también isomorfa y que pertenece al mismo grupo que el rutilo y la casierita, se a observado que el rutilo y la ilmenita pueden ocurrir en entrecrecimientos íntimos y la presencia posible de este último, en esta forma puede ser la causa del contenido de fierro que muestran muchos minerales de rutilo.

Aparentemente es la forma más estable de TiO_2 . El rutilo ocurre como un mineral accesorio en las rocas ígneas como dioritas de hornblenda, sienitas, granitos, anfibolitas, también en gneis y equistos de mica y algunas veces en caliza ó dolomita granular. El TiO_2 es

el caso ideal por lo común contiene Fe que en algunas iserinas y nigrinas llega hasta el 30% de Fe_2O_3 ; siempre hay algo de VO_2 infusible al soplete, de las reacciones de Ti en las perlas de sal de fosforo o de borax no es atacable por ácidos.

Con frecuencia es de origen secundario ocurriendo como una alteración de mica, en las rocas igneas o en forma de microlitas en pizarras con frecuencia en masas de cuarzo y fel despato y frecuentemente en cristales aciculares penetrando cuarzo tambien se ha encontrado en hematita e ilmenita. Es común en granos y fragmentos de cristales en muchas arenas auríferas. El rutilo esta muy extendido en pequeñas cantidades y a veces en cristales microscópicos (9)

Tetragonal bipiramidal, red D_{4h}^{14} , cristales prismáticos alargados, también cortos y gruesos, en muchas localidades finamente radiados y hasta en forma de pequeñas agujas (7) limitado por caras prismáticas que a menudo parecen estriadas verticalmente, compuestos de prismas bipiramidales de primero y segundo orden (22).

Las gemelaciones más frecuentes son de dos leyes la más corriente (101) y ángulos entre dos individuos de 65 grados 35min. unas veces es gamelo simple de rodilla

de dos cristales siendo el plano de gemelo paralelo al de la cara de la bipirámide de segundo orden, o de tres o más en zig-zag que en el caso de ser láminares los individuos gemelados, el conjunto semeja un cristal único; otras veces el gemelo de repetición, es centrado con los ejes verticales en un mismo plano; seis individuos así gemelados llegan a cerrar el anillo. También ocurre que en estos gemelos centrados se alterna el signo del plano de gemelación y entonces los ejes verticales dejan de estar en un mismo plano, la combinación más corriente consta de (110) , (111) con 92 grados 20 min. en la arista horizontal y (100) ; en la presencia de diversos prismas ditetragonales como, (210) , (310) , (320) , origina estriación vertical, redondeamiento y deformaciones. Los cristales alpinos semejan, por efecto de esta estriación, agregados de fibras paralelas las demás caras de los cristales son, nítidas, mates o rayadas. Más raros son los gemelos según la segunda ley (301) llamada en corazón, con los ejes verticales que se cortan a 45 grados 44 min. Se encuentran también ejemplares con las dos leyes simultáneas de suerte que los individuos forman celosías de bastoncitos y finas agujas entrecruzadas a 65 grados 35 min.

y 54 grados 44 min. (21). Las inclusiones capilares del rutilo en cuarzo se llaman *cabello de Venus*, son notables los concrecimientos en paralelo de rutilo con oligisto (7).

Exfoliación clara prismática y piramidal (110) perfecta, (100) menos perfecta, fractura concoide desigual a frágil, dureza de 6 a 6.5, peso específico 4.2 a 4.3, índices de refracción muy elevados y una doble refracción muy fuerte (9) $w=2.616$, $\xi=2.903$ (+) con luz de sodio, dispersión muy fuerte brillo metálico adamantino, graso en fracturas concoides frecuentemente con reflejos interiores, translúcido a opaco, rojo sangre en diversas tonalidades, rojo pardo, rojo zorra, raras veces amarillento, negro de hierro en la variedad llamada *nigrina*, raya castaña pálida ó amarilla.

Se encuentra en Arendal y Kragerö, Noruega; Montañas de los Urales; Binnenthal y San Gotardo, en Suiza; Nelson Country, Virginia; Graves Mountain Georgia; Magnet Cove, Arkansas; Keyston, South Dakota; Oaxaca, México, aparece también en depositos secundarios, en esta forma se encuentra en Pablo Beach, Florida y en arena con cuarzo, ilmenita y zircón.

El rutilo se fabrica artificialmente en los Estados Unidos por el método de Verneuil, en diversos colores.

Debido a sus índices de refracción y fuerte dispersión se consiguen gemas muy buenas, se venden con el nombre de titanía (7).

Octaedrita ó Anatasa. - Es de igual composición química que el rutilo, generalmente de origen secundario derivada de la alteración de otros minerales que contienen titanio.

Ocurre en granito, cuarzo porfido, gnais clorita y ---- equistos de mica, asociada con cuarzo adular, hematita, apatita, esfeno, rutilo y brookita.

Composición química TiO_2 , cristaliza ordinariamente en bipiramidales aguda. Exfoloable fácilmente por la base y algo más blanda y más ligero que el rutilo, dureza 5,5 a 6,0, peso específico 3,8 a 3,9 d_{4h}^{19} , color azul oscuro, casi negro rara vez amarillo, brillo adamantino metaloideo.

De suiza en el Binnental Valais, la variedad Wiserina, durante mucho tiempo se supuso que era xenontina en Cavradi; Val Travetsch, Grisons. Abundante en finos cristales en el distrito de Bourg D'Oisau Isere, Francia; asociada con feldespato, Axinita e ilmenita. En minas de Geraes, Brasil; en cristales resplandecientes de cuarzo en los Estados Unidos la octaedrita se ha encontrado en Massachusetts, en Sonorville de Magnet

Cove, cerca de Hot Springs Arkansas, cristales azules con gran número de planos alcanzando un centímetro de diámetro. Se han encontrado en Beaver Creek condado de Guninson, Colorado; Mineral hidrotermal de las grietas alpinas, suelta en placeres y arenas auríferas (Altjansk en el sur de los Urales) (7).

Brookita.- Por el modo de origen y asociaciones es similar a la octaedrita, cristaliza sin embargo en el sistema exagonal división romboedra en cristales tabulares, aislados implantados o sueltos a (100) generalmente rayado en sentido vertical $m(110)$ con 80 grados 10 min. $c(001)$, $e(112)$, $t(021)$, $r(102)$ y otras. Hábito generalmente tabular según $a(100)$, raras veces prismático por el desarrollo de m , 6 como en la arkansita con apariencia bipiramidal hexagonal debida a la combinación de e y m , espó radicalmente seudomórfico de titanita y con mayor frecuencia paramorfoseado en rutilo.

Composición química TiO_2 , red D_{2h}^{15} , dureza 5.5 a 6.0, peso específico 3.9 a 4.2, calentando pasa a la densidad del rutilo, brillo diamantino tirando a metálico.

Se encuentra en placeres de oro cerca de los montes Urales en Zatloust cerca de Miask y el río Samarka, -

distrito de Oremburg, de cerca de Pragratte n en el Virgen-Tal, Tirol Austria. En Sulza en St. Gotardo Ticino, en Bristentock cerca de Amsteg en Maderamer Tal, Uri, cerca de Bourg D' Oislaus Isere, Francia cerca de Tremadoc, Carmavon, Gales.

En Estados Unidos en Nueva York en cuarzo con calcopirita y galena y en gruesos cristales negros (arkansita) - en Magnet Cove cerca de Hot Springs, Arkansas. En España en las minas de Somosierra y en láminillas delgadas como producto secundario al rutilo de Horcajuelo (9)

Ilmenita.- O menacanita, trigonal romboédrico, cristales de hábito variable, unas veces romboédricos, otras tabulares. Buena parte de éstos, especialmente cuando están dispuestos en rosetas, son en realidad cristales de oligisto titanífero $r(1011)$ con 94 grados por término medio $c(0001)$, $e(0112)$, $s(0221)$ etc., se presentan en romboedros muy agudos de segundo y tercer orden gemelos de complemento y polisintéticos como en el oligisto, también info rme en agregados granuloso s, en hojuelas micáceas y en gruesas tablas en las rocas eruptivas, y suelto en arenas.

Sin esfoliación, pero frecuentemente con separación -- debido a la estructura laminar en gemelación polisinté-

tica, fractura conchoidal desigual, densidad de 5.0 a 6.0 peso específico de 4.5 a 5.0 tanto más elevado cuando mayor es la proporción de Fe_2O_3 , brillo metálico imperfecto en las superficies frescas, el resto mate opaco, raya generalmente negra, finamente raspado, de tono pardo obscuro.

Composición química TiO_3Fe , influye ligeramente en la aguja magnética. También su composición puede ser $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ con, 31.6% de oxígeno, 31.6% de titanio y 36.8% de hierro.

Algunas veces se escribe $(\text{Fe}, \text{Ti})_2\text{O}_3$ pero probablemente para considerarlo un titanato de hierro. Algunas veces contiene magnesio (picrotitanita), substituyendo al hierro ferroso; de ahí la fórmula general $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{O} \cdot \text{TiO}_2$. Las variaciones de composición mostradas por los análisis son en parte, por lo menos explicables por el hecho de que los ejemplares a veces muestran un crecimiento interno regular de láminillas de hematita o magnetita, en una forma análoga a los crecimientos perlíticos de los feldespatos (21).

Infusible al soplete, no se funde en flama oxidante (F.O) aunque se redondeen ligeramente los bordes en flama reductora (F.R) con borax y sal de fósforo de reacción de hierro en flama oxidante (F.O) y con este último

fundente adquiere un color rojo tirando a moreno o más o menos intenso flama reductora (F.R.) este tratado con estaño en el carbón cambia a color rojo violeta cuando la cantidad de titanio no es pequeña. El mineral pulverizado calentado con ácido clorhídrico, se disuelve lentamente dando una solución amarilla, la que filtrada del mineral no descompuesto y hervida agregándole papel de estaño toma un color azul o violeta. Se descompone por fusión de sodio o de potasio (9).

Ocurre como componente accesorio en muchos tipos de rocas ígneas, tomando en lugar de la magnetita, especialmente en gabros y dioritas. Es uno de los primeros constituyentes del magma rocoso que cristaliza. Se encuentra en vetas o magmas aislados, cerca de los bordes de la roca ígnea en la que se supone que se formó por diferenciación local ó cristalización fraccionada en la masa fundida. Se encuentra también aveces en rocas metamórficas. Algunas localidades principales Europeas están cerca de Miask en los monte Urales, Ilmen (Ilmenita); en Binnetal Suiza; en Francia como pequeños cristales (crictonita) de St Cristophe, cerca de Bourg D'Oisans - Isere. Una de las más notables está en Kragero Noruega; Se encuentra en forma de arena en Menaccan, Cornwall (menacanita).

En los Estados Unidos se encuentra en cristales en Chester, Massachusetts, en Litchfield, Connecticut (Washingtonita) fino cristales algunas veces de 2.5 cm. de diámetro ocurren en Warwick, Amity y Nouroe, condado de Orange, Nueva York. La ilmenita se encuentra en muchos de los depósitos de tamaño considerable en la región de Adirondack, Nueva York, también en las rocas de las series Greenville en Quebec especialmente en Bay St. Paul, condado de Chalevoix, y en Seignory of St. Francis condado de Beauce.

El fierro titánico de rocas macizas está extensamente alterado a una sustancia opaca blanca mate, llamada leucoxeno por Grumbel esta parte se identifica con la titanita (7).

Pirofanita.- Titanato de manganeso $MnTiO_3$ en cristales Tabulares romboédricos y escamas, es isomorfo de la ilmenita.

Dureza 5.0, peso específico 4.5 a 3.7, ópticamente negativo $w=2.481$, $E=2.210$, lustre vítreo a submetálico, color rojo sangre intenso, raya amarilla ocre.

Se encuentra en las drusas de los minerales de manganeso de la mina Harstig, cerca de Pajaberg en Werm-land, Suecia, y al suroeste de Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil (9).

Guelquilita.- Titanato de magnesio y fierro TiO_3 -----
 (Mg, Fe) cristales redondeados y rodados, Hexagonal -
 romboédrico.

Exfoliación según (1011), separación paralela a (0001),
 dureza igual a 6.0, peso específico 4.2, ópticamente --
 negativa $w=2.31$, $\xi=1.95$, color azulino ó negro brillo -
 metálico, translucencia roja en las esquirlas (9).

Se encuentra en las minas de piedras preciosas de Balangoda
 y Rakwana, Cellán (21).

Perowskita.- TiO_3Ca , en su forma exterior parece ----
 Isométrica pero es pseudoisométrica con frecuencia sumame
 nte modificadas pero las caras con frecuencia distribuid
 das irregularmente. Caras cúbicas estriadas paralelas
 a los bordes y aparentemente gemelos de penetración -
 como individuos piritóedricos, también masas renlifor
 mes que muestran pequeños cubos. En el estudio con --
 rayos X de la estructura muestra una celda cúbica en la
 cual el átomo de calcio queda en el centro, los átomos -
 de titanio en las esquinas y los átomos de óxígeno en los
 puntos medios de las aristas (7).

Red: $a=7.6$, a , $Z=8$ generalmente cristales incluidos por
 lo común con (100), (111) y (110). Además las caras del
 cubo suelen presentar las mismas estriaciones de la --
 pirita, Informe y en masas arriñonadas.

Exfoliación (100) bastante manifiesta, fractura irregular o subconchoidal, quebradiza. Densidad 5.5, peso específico 4.0, brillo adamantino a metálico adamantino, — color amarillo pálido, amarillo miel, amarillo naranja, moreno rojizo, negro grisáceo, raya incolora grisácea, transparente a opaca. Generalmente exhibe doble refracción en los cristales más grandes, con gemelos complejos de láminas ortorrómbicas (índice medio = 2.38 (21)). En las pinzas y en el carbón infusible, con sal de fosforo en la flama oxidante, se disuelve fácilmente, dando una perla verdosa mientras está caliente, que se vuelve incolora al enfriar, en la flama reductora (F.R.) la perla cambia a verde grisáceo y al enfriarse toma un color azul violeta.

La perowsquita se encuentra más comunmente en clorita, talco o rocas de serpentina, también generalmente como un constituyente microscópico, en basaltos de melitansfelita y leucita. Ocurre en pequeños cristales o drusas de cristales de una pizarra de clorita en Achmatovsk cerca de Kussinsk en el distrito de Zlatoust, Montes Urales, Rusia. Se encuentra en Schelingen, — en el Kaiserstuhl, Baden, de Suiza, cerca del glaciar Fndelen en el valle de Zermatt, Valais, en grandes — masas cristalinas. En Italia en Wildkreuzjoch y en —

otras partes de Pflitschtal, Trentino, también en Piámonte en Emarese, Valle D'Aosta (9).

Knopita. - Es una perowskita con 4 a 5% de tierra de cerio. Cristales incluidos, (100) alguna vez con (111), -- peso específico 4.2, $\epsilon = 2.3$, color negro, brillo metálico (21).

En las calizas metamórficas de Alnö Västernorrland -- Suecia y cerca de Leancholl, Columbia Británica (9).

Arizonita. - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TlO}_2$, monoclinico, caras de los cristales ásperas, dureza 5.5, peso específico 4.25, brillo adamantino, color gris de acero, rojo oscuro en las esquirlas, raya morena.

Se descompone con el ácido sulfúrico concentrado caliente. Se encuentra con galdomita, 40 km. al suroeste de Hackbery, condado Mohave, Arizona (9).

Dolorenzita. - Un titanato de fierro, uranio e itrio de composición desconocida, ortorrómbico, hábito prismático - densidad 5.0 a 5.5, peso específico 4.7, color negro, lustre resinoso. Se encuentra en pegmatita en Graveggia, Piámonte Italia (9).

Seudobrookita. - Fe_2TlO_5 generalmente en diminutos -- cristales ortorrómbicos, tabulares y con frecuencia -- prismáticos, al macroje, dureza 4.4 a 4.98, color -- moreno oscuro a negro, raya amarilla ocra.

Se encuentra con hiperstena en cavidades de la andesita de Aranyer Berg cerca de Piski, en el Maros, Transilvania, Rumania; en la nefelita de Katzenbuckel, Odenwall, Baden; en la lava de 1872 del Vesubio; en Mont Doré, Puy de Dome, Francia; con la apatita de Jimilla, Murcia España, en grandes cristales en Havredal cerca de Bamble en Telemark Noruega (9).

Esfeno.— Titanita CaTiOSiO_4 , monoclínico clase prismática plano de gemelación a (100) bastante común, gemelos tanto de contacto como cruciformes de penetración, cristales de hábito muy variado, con frecuencia en forma de cuña y aplanados, también prismático, algunas veces macizos compactos, raras veces laminar, dureza 5.0 a 5.5. peso específico 3.4 a 3.56, colorado amarillo o pardo verde, vivo brillo vítreo, transparente en todos los grados, raya blanca, ligeramente rojiza. A veces contiene hierro aluminio y manganeso, cerio e itrio, Funde con intumescencia en las aristas formando un vidrio de color oscuro. Se descompone parcialmente con ácido clorhídrico y completamente con los ácidos sulfúrico y fluorhídrico.

Aparece diseminado como componente accesorio importante en muchas rocas ígneas, especialmente de granito hornblenda, sienita, nefelina y calizas granulares, se

encuentra fijo en grietas y cavidades de granito gnéis y diversos esquistos, los asociados normales son las — anfibolas, piroxenas, apatita circón escapolita, clorita, feldespatos, cuarzo y diversos minerales de hierro (22). Hay yacimientos en Laacher See, Prusia Renana; en muchos lugares de Suiza y Tirol, especialmente en St. Gotardo, Travetsch y Zillnerthal; Arendal, Noruega; Ala, Piedmont; Montañas de los Urales; Greenville, Quebec, Eganville Renfrew Country, Ontario, Canadá; Stanford Maine, — Bolton y Lee Massachusetts; diversos lugares de Lewis, Orange y en otras partes de Nueva York; Franklin, — Nueva Jersey; Magnet Cove Arkansas (7).

RUTILO



FIG 1
RUTILO, CRISTAL PRISMATICO ALARGADO.

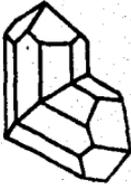


FIG 2
MACLA SIMPLE DE RODILLA, DE DOS CRISTALES.



FIG 3
MAVLA DE TRES O MAS CRISTALES EN ZIG-ZAG.

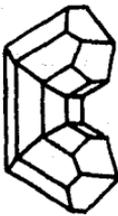


FIG 4
MACLA POR REPETICION CENTRADA CON LOS EJES VERTICALES EN UN MISMO PLANO.

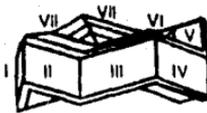


FIG 5
ANILLO CERRADO CON MACLAS CENTRADAS CON SIGNOS DEL PLANO ALTERNADOS.

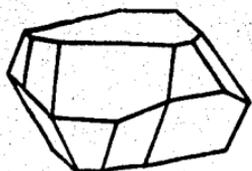


FIG 6
CRISTALES TABULARES (ILMENITA)

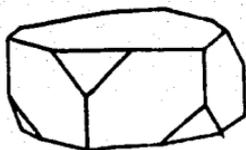


FIG 7
CRISTALES ROMBOEDRICOS (ILMENITA)

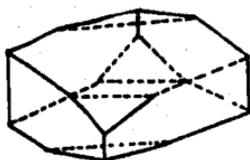


FIG 8
CRISTALES TABULARES (ESFENO)

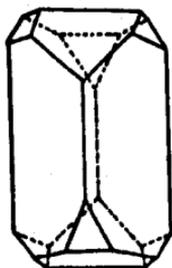


FIG 9
CRISTALES PRISMATICOS (ESFENO)

IMPORTANCIA NACIONAL DE LA UTILIZACION DEL TITANIO.

En México a pesar de existir yacimientos titaníferos no existen empresas productoras de minerales y metal. Sin embargo existe en México una planta productora de pigmentos, Pigmentos y Productos Químicos S.A. de C.V. (filial de E.I. Dupont de Nemours) ubicada en Altamira, Tamaulipas., la cual inició sus operaciones en 1960 trabajando con el proceso al sulfato y con una capacidad de 4,500 ton/año, utilizando como materia prima escorias titaníferas provenientes principalmente de Canadá (37) (41) (20).

En agosto de 1976 Pigmentos y Productos Químicos, S.A. de C.V. inauguró una nueva planta de bióxido de titanio en Altamira Tamaulipas, la cual trabaja con el proceso al cloro, cerrando ese mismo año la vieja planta que trabajaba con el proceso al sulfato, con lo cual aumentó su capacidad de 23,000 ton/año a 35,000 ton/año (3) (14) (15) (29) (41). Dicho aumento permitirá satisfacer la demanda futura de bióxido de titanio para las industrias de pinturas, papel y plásticos que absorben el 85% de la fabricación de este producto (14).

- 3.1 Producción mundial de concentrados por País (Vease -- tabla VIII).
- 3.2 Cotización del titanio en U.S.A. (Vease Tabla IX)
- 3.3 Producción de bióxido de titanio en Mexico (Vease Tabla X).

TABLA VIII

PRODUCCION MUNDIAL DE CONCENTRADOS POR PAIS

P A I S		A N O S				
		1971	1972	1973	1974	1975
ELMENTA						
AUSTRALIA	914, 116	781, 324	793, 223	900, 307	1, 116, 735	
BRASIL	10, 900	3, 849	11, 355	7, 433	e/ 6, 300	
FINLANDIA	153, 772	164, 795	175, 267	167, 531	139, 143	
INDIA	72, 572	76, 774	85, 084	e/ 85, 000	e/ 63, 000	
JAPON	2, 649	2, 331	-----	-----	-----	
MALASIA	171, 914	164, 743	204, 384	169, 258	e/ 127, 000	
NORUEGA	707, 198	670, 723	829, 967	934, 911	580, 812	
PORTUGAL	981	829	672	308	e/ 165	
ESPAÑA	26, 033	25, 295	4, 108	-----	-----	
SRI-LANKA	102, 396	90, 944	103, 046	89, 395	e/ 86, 000	
ESTADOS UNIDOS	683, 075	681, 644	776, 013	744, 571	717, 281	
T O T A L	<u>2, 843, 789</u>	<u>2, 664, 257</u>	<u>2, 983, 123</u>	<u>3, 096, 706</u>	<u>2, 654, 436</u>	
RUTILO						
AUSTRALIA	404, 233	349, 899	369, 528	351, 308	379, 332	
BRASIL	129	434	196	161	e/ 150	
INDIA	3, 210	3, 379	3, 748	e/ 3, 600	e/ 3, 800	
SIERRA LEONA	13, 153	-----	-----	-----	-----	
SRI-LANKA	3, 100	2, 800	2, 482	3, 363	e/ 3, 300	
ESTADOS UNIDOS	-----	-----	9, 300	6, 446	C	
T O T A L	<u>423, 825</u>	<u>356, 532</u>	<u>385, 284</u>	<u>365, 078</u>	<u>386, 582</u>	
ESCORIAS TITANIFERAS						
CANADA	853, 000	920, 400	942, 704	931, 168	826, 360	
JAPON	6, 097	3, 668	4, 690	4, 835	4, 942	
T O T A L	<u>859, 097</u>	<u>924, 068</u>	<u>947, 394</u>	<u>936, 003</u>	<u>831, 302</u>	
Fuente: Minerals Yearbook						
Nota: No se incluye la producción de la U.R.S.S.						
e/ Datos estimados						
C Datos confidenciales.						

TABLA IX COTIZACION DEL TITANIO EN U.S.A.

	MINERALES			ESPONJA 99.3%
AÑO	ILMENITA	RUTILO	ESCORIAS	Max. 115 Brinell
	54%	96%	- . -	en lotes de 500 lb.
	Dólares/ton larga	Dólares/ton corta	Dólares/ton larga	Dólares/libra
1971	20.00	185.00	47.00	1.32
1972	21.63 - 23.5	175.80	49.83	1.32
1973	27.25	203.75	51.83	1.39
1974	45.08	407-550	60.00	1.4 - 1.74
1975	55.00	710.00	60.00	2.55
1976	55.00	510.00	60.00	2.10
1977	55.00	485.00	98.95	2.74

Fuentes: Sumarios Estadísticos de la Minería Mexicana C.R.N.N.R.
 Metals Week.
 Metals Statistics
 Metallgesellschaft.

T A B L A X P R O D U C C I O N D E B I O X I D O D E T I T A N I O E N M E X I C O .

AÑO	PRODUCCION EN Kg.
1970	14,441.00
1971	14,541.00
1972	16,715.00
1973	18,891.00
1974	19,858.00
1975	19,858.00
1976	22,406.00
1977	27,528.00

Fuente: A.N.I.Q. Anuario Estadístico.

TABLA XI IMPORTACION MEXICANA DE ESCORIAS DE TITANIO.

AÑO	IMPORTACION EN Kg	VALOR EN PESOS
1968	26,109,488	15,970,254
1969	21,037,738	13,003,312
1970	25,783,191	15,472,708
1971	29,041,372	20,456,208
1972	24,594,395	18,502,564
1973	30,102,833	22,558,938
1974	40,992,275	29,831,371
1975	7,688,294	12,549,960

Fuente: Listados de Importación, Instituto Mexicano de Comercio Exterior (I M C E).

Sumarios Estadísticos de la Minería Mexicana

C.R. N.N.R.

TABLA XII IMPORTACION MEXICANA DE BIXIDO DE TITANIO

AÑO	IMPORTACION EN TONELADAS
1970	603.0
1971	231.0
1972	336.7
1973	168.7
1974	609.3
1975	-----
1976	-----
1977	-----

Fuente: Listados de importación, Instituto Mexicano de

Comercio Exterior (IMCE).

Anuario de la Industria Química Mexicana.

ANIQ. 1978.

4. YACIMIENTOS CONOCIDOS EN EL PAIS.

En México los minerales de titanio no han sido objeto de investigaciones sistemáticas que permitan conocer las posibilidades comerciales de sus depósitos.

Existen diversas localidades con índices de titanio en los siguientes estados de la república.

Baja California Sur (12), Coahuila (33), Colima (1), Guerrero — (41)(18) y Oaxaca (41)(18).

En Baja California Norte (41)(18), San Luis Potosí (41)(18), Sinaloa (41)(18), Tamaulipas (41)(18) y Zacatecas (18) no se tiene información publicada sobre estos yacimientos.

4.1 Localización Geográfica en la República Mexicana.

(Véase fig. 10).

4.2 Localización geográfica por estados.

4.2.1 Baja California.

El yacimiento se encuentra localizado en los terrenos nacionales de la isla Margarita en Baja California, en la punta norte frente a los esteros de Sto. Domingo, el Otate, y los Tferes, estero longitudinal de por medio, en la municipalidad de Comondú, Baja California Sur.

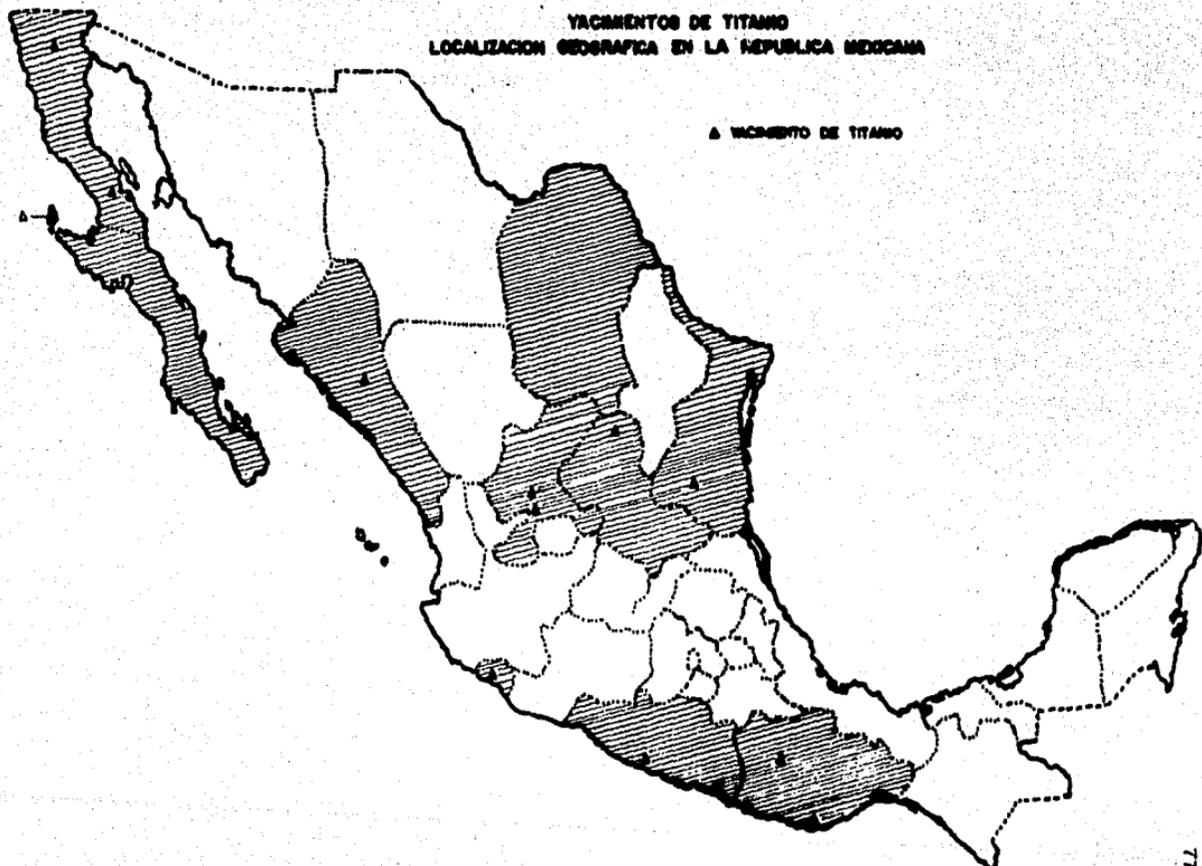
Lote Magdalena 10 denunciado por titanio y zircón (12)

4.2.2 Coahuila.

Los afloramientos de areniscas negras estudiados ocurren en las inmediaciones del pueblo de General Cepeda,

FIG 10
YACIMIENTOS DE TITANIO
LOCALIZACION GEOGRAFICA EN LA REPUBLICA MEXICANA

▲ YACIMIENTO DE TITANIO



cabecera del municipio del mismo nombre que se encuentra en la parte sur del estado de Coahuila y cuyas coordenadas geográficas pueden referirse como a 25 grados 20 min. 19 seg. de latitud norte y 101 grados 27 min. 18 seg. de longitud W de Greenwich.

El Area investigada está bien comunicada con el resto de la república por medio de ferrocarril y carretera pavimentada que unidas a las numerosas brechas que existen en la región facilitan notablemente el acceso a los afloramientos de mineral.

Se analizaron dos muestras considerando 22 afloramientos de areniscas negras conteniendo; Fe, Ti, Si, Zr, Ca, Al, Mg, Sn, Sb, Ba, Mo, Cu, Ni, K, V, Mn, Cr y Na.

Las reservas probables de mineral contenidas en los depósitos de General Cepeda se estiman en 382,230.16 toneladas métricas con una ley media de Fe= 31.61%, FeO = 2.71%, Fe₂O₃ = 42.18%, SiO = 20.40%, Al₂O₃ = 8.79%, TiO₂ = 11.14%, CaO = 4.15%, MgO = 1.01% MnO₂ = 0.24%, Zr = 1.65% y ZrO = 4.52%.

Existen 14 denuncias vigentes, ninguno denunciado por hierro, titanio o zircon. Las reservas probables dadas en este informe se pueden aumentar mediante estudios y descubrir reservas Fe-Ti-zirconíferas, con lo cual se esco-

gerá un método adecuado para la separación del mineral (33).

4.2.3 Colima.

Los yacimientos principales son los de la costa del océano Pacífico, en las playas como arenas titaníferas siendo estas arenas del estado de Colima.

Se efectuó un análisis general de la muestra encontrando se la composición que se muestra en la Tabla XIII

La ley calculada de titanio es de 8.7%.

Con estas arenas después de un proceso de concentración se llega a obtener escorias titaníferas después de una fundición (1).

4.2.4 Guerrero.

4.2.4.1 El Cayacal.

Los yacimientos del Cayacal se localizan a lo largo de la playa entre los kilómetros 174 y 176.5 de la carretera Acapulco-Zihuatanejo, precisamente en el poblado del Cayacal que pertenece al municipio de Petatlán, Guerrero.

Los yacimientos se extienden en una longitud de más de 2,500.00 m. y con una anchura de 12 - 15 m.

El mineral se encuentra en la playa en forma de limonita con espesores variables hasta de casi 0.30 m., el mineral se asocia a magnetita y arenas, siendo frecuente -

**TABLA XIII COMPOSICION MINERALOGICA DE LAS ARENAS DE -
LA COSTA DEL ESTADO DE COLIMA**

	FeO	30.00%
Titanio	TiO ₂	8.45%
Sodio	Na ₂ O	2.09%
Potasio	K ₂ O	2.05%
Manganeso	MnO	1.32%
Magnesio	MgO	3.34%
Cal	CaO	4.26%
Silice	SiO ₂	26.80%
Alúmina	Al ₂ O ₃	9.82%

encontrar que las capas quedan constituidas exclusivamente por arenas negras de ilmenita y magnetita. Las arenas de los minerales de Hierro hematitas y magnetitas con óxidos de titanio han sido acarreadas por las corrientes de agua que desembocan en el mar y ahí el oleaje las concentra y distribuye de acuerdo con su peso específico originando las capas anteriormente mencionadas.

Se estima que en el Cayacal existen unas 50,000 toneladas posibles conteniendo 5.9% de óxido titanio (7).

4.2.4.2 Papanao.

Los yacimientos de Papanao se localizan en las vecindades del pueblo de Papanao, a 130 kilómetros al noreste del puerto de Acapulco y a 60 kilómetros al sureste de Zihuatanejo. Las mayores concentraciones de arena titanífera se encuentran en playas adyacentes a salientes peñascosas por el mar, así como en las barras de los pequeños arroyos y ríos. Las barras separadas de la tierra firme por medio de lagunas son casi estériles. Los depósitos se encuentran dentro de una faja de 20 Km. de longitud entre el Morro de Papanao, al sureste de la pequeña barra de Alpuyesque.

La formación metalífera generalmente se encuentra en la superficie. El ancho de los depósitos es muy variable, lo máximo es de 60 m. pero comúnmente es de 25 a 30 m.

En algunas partes la concentración de magnetita e ilmenita es muy alta, en algunas otras es de menor ley, alternando con otras capas delgadas prácticamente estériles. Los principales elementos constituyentes del yacimiento son Ti y Fe, como elementos secundarios Mn, Si y huellas de Cu, Zn, Os, Mg, V y Ca.

La ley del mineral es un promedio de 10% de TiO_2 (35)

4.2.5 Oaxaca.

4.2.5.1 Huitzilo.

Los yacimientos de Huitzilo se encuentran cerca del Kilómetro 505 de la carretera federal 190, limitando por los paralelos 17 grados 15min y 17 grados 20 min. latitud norte y los meridianos 90 grados 85 min. y 97 grados longitud oeste. El mineral aparece en forma de ilmenita-magnetita-apatita.

Con un adecuado proceso de beneficio y extracción se pueden lograr concentrados de ilmenita comercializables. La localización geográfica y la cercanía de diversos criaderos de titanio en el estado de Oaxaca representa una verdadera ventaja para la explotación en conjunto (1).

4.2.5.2 Pluma Hidalgo.

El yacimiento de Pluma Hidalgo se encuentra en el estado de Oaxaca, en el distrito de Pochutla a un kilómetro al suroeste de la población que lleva el nombre de Pluma

TABLA XIV

ANALISIS QUIMICO CUANTITATIVO DEL YACI--
MIENTO DE HUITZIO

TiO ₂	28.15%
Fe	27.60%
P ₂ O ₅	12.30%
CaO	16.38%
MgO	1.07%
SiO ₂	2.38%
Al ₂ O ₃	0.91%
Na ₂ O	0.34%
K ₂ O	0.06%
F	* 1.11%

Hidalgo.

Las comunicaciones con la capital del estado son difíciles, pues Pochutal está situado más o menos a 24 Km. de la ciudad de Oaxaca y unidos por una carretera en pésimas condiciones de conservación. De Pochutla a Pluma Hidalgo, existe una carretera simplemente de terracería. Es de hacerse notar su proximidad a Puerto Angel (3f).

Este es el yacimiento más conocido gracias a la propaganda que se le hizo después de su descubrimiento sin que a la fecha se tenga una idea exacta de su valor verdadero. La C.F.M. llevó a cabo en 1970 un programa de evaluación de las reservas del mineral de titanio existente a la zona de Pluma Hidalgo. El tonelaje cubicado en esta evaluación ascendió a la cantidad de 90,960.2 ton. métricas con una ley promedio de 29.43% de TiO_2 . Pero los estudios actuales aún no garantizan el establecimiento de una planta minerometalúrgica (5).

5. PROCESOS USADOS PARA EL TRATAMIENTO INDUSTRIAL DE LAS MENAS DE TITANIO.

5.1 Minerales y concentrados.

Especificaciones.- Los concentrados de ilmenita son comercializados en base a un contenido de 45 - 60% de TiO_2 para su uso en la fabricación de pigmentos, su contenido de óxido de cromo y pentóxido de vanadio no deben exceder de 0.2 y 0.5% respectivamente. Los concentrados de rutilo deben de tener un promedio de 95% de TiO_2 .

Procesos.- La ilmenita de los depósitos en roca y arena, mineralógicamente contienen de 35 a 55% del TiO_2 y ocasionalmente hasta el 60%.

Tanto el rutilo como la ilmenita contienen minerales pesados en diversas proporciones. La explotación de las arenas es por dragas o palas mecánicas, a ellas están adaptadas plantas portátiles que efectúan una primera clasificación de las arenas. Los concentrados obtenidos son enviados por camión o tubería a la planta de beneficio.

Estas plantas de beneficio efectúan en general el siguiente proceso.

Al llegar los concentrados de la planta portátil son enviados a espirales Humphrey, donde después de varias limpiezas, al concentrado de minerales pesados es secado y sometido a una separación electrostática obteniéndose fracciones conductoras (minerales de titanio) y no conduc

toras (zircón, marcanita y sturoilita); la fracción de tita--
nio es separada en máquinas de Inducción magnética obte--
niéndose un producto de ilmenita (60% de TiO_2) y un pro--
ducto de rutilo (95% TiO_2) (41)

5.2 Escorias de titanio.

Se producen fundiendo una mezcla de carbón y materia--
les que contienen titanio (generalmente ilmenita) en un --
horno eléctrico. La escoria comercial contiene aproximada--
mente 70% de TiO_2 .

La explotación de la ilmenita en depósitos de roca es gene--
ralmente a cielo abierto. El mineral se pasa por quebra--
doras de quijadas, de cono y por molino de barras para --
obtener tamaños de menos de 28 mallas. Para separar la
fracción magnética se utilizan separadores magnéticos --
de baja intensidad.

La fracción poco magnética (ilmenita y ganga) es clasifica--
da y concentrada en mesas Wilfley, incrementando su con--
tenido a 45% de TiO_2 en un separador magnético. La frac--
ción magnética anterior es sintetizada para alimentar un--
horno de sople. (41) con carbón y adiciones limitadas de
cal para producir un producto de hierro en lingotes y un --
concentrado de escorias de 65 a 70% de TiO_2 separando --
el hierro en estado de fusión.

En México para la producción de bióxido de titanio se uti--

lizan escorias Canadienses cuyo análisis aproximado es -- el que se muestra en la Tabla XV. (19) (20).

5.3 Tetracloruro de titanio.

El tetracloruro de titanio es un líquido volátil que es usado en la manufactura de pigmentos y en la producción de -- titanio metálico.

Desde el punto de vista técnico, el rutilo es preferido como materia prima para la fabricación del tetracloruro, -- sin embargo, también son usados ilmenita, escoria de tita_ nio y algunos productos hechos con estos materiales (41).

El tetracloruro de titanio se prepara industrialmente por_ coloración de mezclas de carbono y bióxido de titanio o -- por cloración de carbonituro de titanio a temperaturas en_ tre 500 y 900°C (32). La materia prima en el primer mé_ todo es un mineral de rutilo con alto contenido de titanio, _ son usados clorinadores de lechos estáticos o lechos flui_ dizantes, las compañías americanas utilizan estos últimos, ya que los clorinadores de lechos estáticos requieren que_ el material de titanio se a briqueteado o sintetizado an-- tes de ser usado. (41).

El carbonituro de titanio procede de un bióxido de tita_ nio grado técnico que se obtiene del mineral de ilmenita.

Las reacciones involucradas son las siguientes:

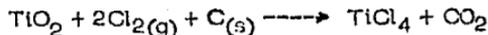
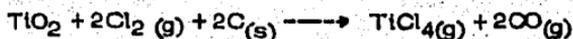


TABLA XV

ANALISIS DE ESCORIAS DE TITANIO.

COMPONENTE	% (EN PESO)
TiO ₂	72.1
FeO	8.9
Fe	0.21
Fe Total	8.2
SiO ₂	5.8
Al ₂ O ₃	6.5
P ₂ O ₅	0.01
MgO	5.9
CaO	1.4
Nb ₂ O ₅	0.01
MnO	10.26
Cr ₂ O ₃	0.24
V ₂ O ₅	0.54



El tetracloruro de titanio crudo, que se forma en la unidad de cloración es un gas, el cual es condensado y ha de purificarse por algún tratamiento químico (tratamiento con sulfuro de hidrógeno o con cobre) o por destilación, en particular para eliminar pequeñas cantidades de tetracloruro de vanadio y cloruro férrico . (19).

El tetracloruro comercialmente usado contiene entre un 97 a un 99% en peso de TiCl_2 y el resto lo constituyen pequeñas cantidades de VOCl_3 , SiCl_4 y FeCl_3 . (32).

Los incrementos en la demanda de rutilo para hacer tetracloruro, usado en la manufactura de pigmentos de titanio y metal, ha provocado una escasez de abasto por lo que se realizan investigaciones para utilizar la ilmenita en lugar del rutilo ya que aprovechando su cualidad de ser soluble en ácido sulfúrico, permite utilizarlo en el proceso al sulfato para la producción de pigmentos de titanio. (41)

5.4 Bióxido de titanio (4) (19) (20) (40) (41).

El bióxido de titanio químicamente puro, se puede preparar a partir del tetracloruro de titanio el cual ha sido purificado y destilado. El tetracloruro de titanio se hidroliza en solución acuosa pero la adición del amoníaco es necesaria para completar la precipitación del ácido titánico,

el cual después es lavado y secado a 110°C , y calcinado a 800°C .

La preparación del bióxido de titanio de alta pureza contiene Si, Mg y Fe, los cuales están en cantidades del orden de $10^{-5}\%$. El método involucra la precipitación de TiCl_4 a $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ la conversión del precipitado a doble oxalato $(\text{NH}_4)_2 \text{TiO} (\text{C}_2\text{O}_4)_2$ la recristalización en metanol y sus subsecuente calcinación. Alternativamente el bióxido de titanio se puede obtener por precipitación con amoníaco en solución de hexaclorotitanato de potasio, la sal debe ser previamente purificada por recristalización.

Pigmentos.

Generalidades.- Puede diferenciarse tres grados: rutilo y anatasa los cuales son bióxido de titanio más o menos puro con 95 - 99% de TiO_2 y el grado calcio - rutilo que contiene 30 - 50% de TiO_2 .

Existen en el mercado diversos tipos en forma y en propiedades los cuales generalmente son especificados por los compradores potenciales de los pigmentos.

Manufactura del bióxido de titanio.

Materias primas.- Los minerales más importantes son el rutilo y la ilmenita, la cual se clasifica en arenas de ilmenita, ilmenita-hematites y magnétitas titaníferas. Además de estos minerales desde 1951, se dispone de

escorias con 60 - 75% de bióxido de titanio.

Procesos de manufactura.

Existen tres métodos para obtener el bióxido de titanio de sus minerales.

1.- Hidrólisis térmica de soluciones de:

Sulfato (proceso al sulfato)

Cloruro (proceso al cloro)

2.- Neutralización de solución de fluoruro de titanio con amoníaco.

3.- Reacción de vapores de tetracloruro de titanio con un gas que tenga oxígeno (oxidación en fase vapor)

Proceso al sulfato.

El proceso al sulfato comprende seis operaciones:

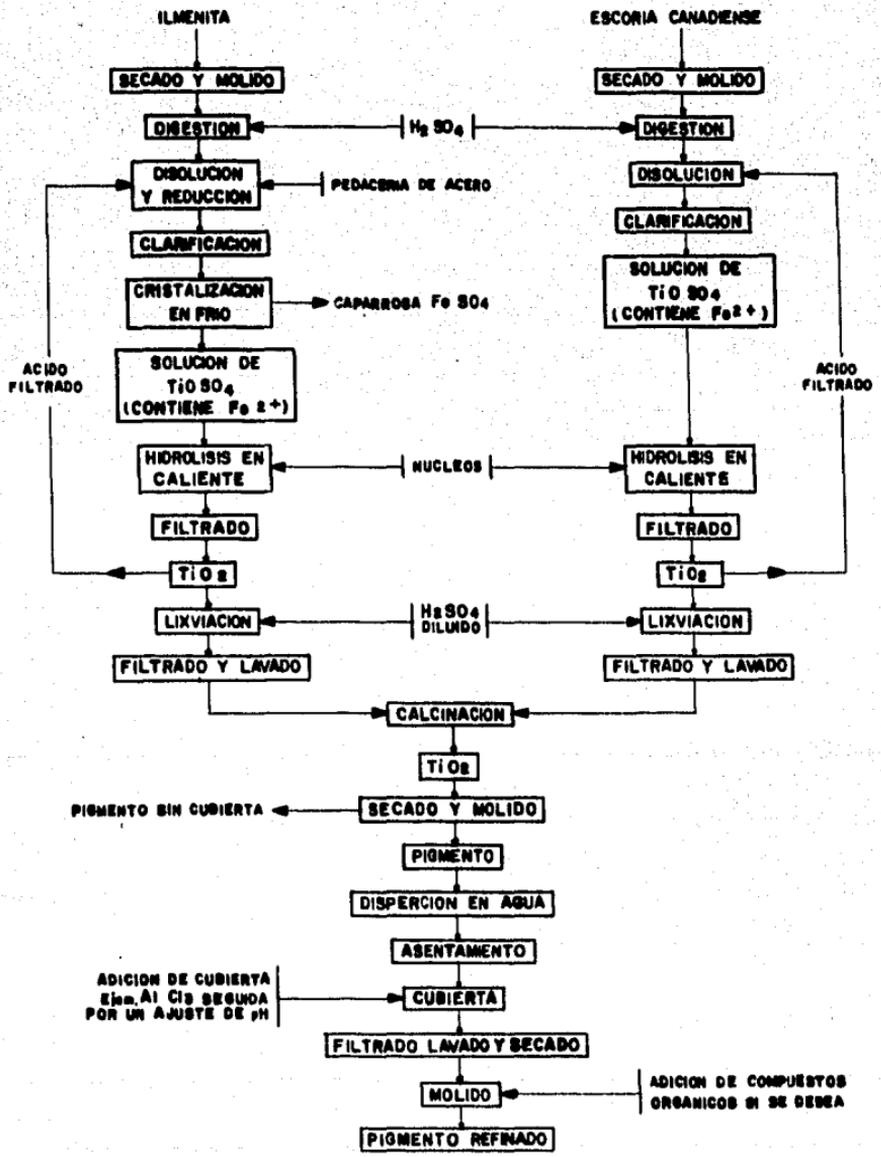
- a) Digestión y disolución del mineral.
- b) Clorinación de la solución.
- c) Hidrólisis, para precipitar óxido de titanio hidratado.
- d) Filtración y lavado del óxido hidratado.
- e) Calcinación.
- f) Tratamiento de acabado y molenda del pigmento.

Digestión y solución del mineral.- Se digiere la ilmenita con ácido sulfúrico para formar los sulfatos solubles de hierro y de titanio. Si se presenta la composición de la ilmenita por la fórmula: $\text{FeO}(\text{Fe}_2\text{O}_3)\text{TiO}_2$, la reacción con el ácido sulfúrico puede escribirse como sigue, con -

DIAGRAMA DE FLUJO PARA LA MANUFACTURA DE DIOXIDO DE TITANIO (PIGMENTOS)

PROCESO AL SULFATO

DIAGRAMA I



formación de sulfato ferroso, sulfato férrico y sulfato de titanio.



Se emplea ácido en exceso para convertir todo el titanio y el hierro en los sulfatos correspondientes.

Se conocen dos tipos de digestión el método continuo, hoy abandonado en el cual la conversión del titanio del mineral en sulfatos solubles es del orden de 90 - 95%. y el método intermitente.

Clorinación.- Además del titanio y el hierro disueltos, la solución contiene algo de ilmenita sin reaccionar y materia silíceas que quedan en suspensión, los cuales se eliminan por la adición de coagulantes (generalmente sulfhidrato sódico y cola). Se decanta el líquido clarificado y el residuo lodoso se bombea por el fondo del tanque de sedimentación y se filtra para recuperar la solución de sulfato de titanio que se devuelve al sistema de disolución.

La solución clarificada se bombea a un cristizador en vacío y se enfría a unos 10°C, para cristallar una gran proporción del hierro en caparrosa, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. La mezcla se filtra para separar los cristales de caparrosa, que se lavan ligeramente para separar de ellos y recoger la solución de titanio adherida. La solución filtrada así obtenida se somete a una segunda clarificación para eliminar

los últimos vestigios de residuo. El líquido se trata con tierra de diatomeas y se filtra. Para esta operación se usa un filtro prensa de acero recubierto de caucho o tubos filtrantes de carburo poroso. La solución filtrada se concentra a presión reducida en un evaporador continuo de plomo hasta aproximadamente 200 - 250 g de TiO_2 /litro el nivel de concentración depende hasta cierto punto del método de hidrólisis que se emplea a continuación para precipitar el óxido de titanio.

Hidrólisis.- En la hidrólisis, se convierte el sulfato de titanio en un óxido de titanio hidratado insoluble. La hidrólisis es una de las operaciones más críticas en el proceso de manufactura y han de regularse cuidadosamente las condiciones para asegurar la precipitación, con rendimiento máximo; un producto de tamaño de partícula adecuada y exento de impurezas ocultas, particularmente de sales de hierro. Estos objetivos se consiguen por:

- 1) Control riguroso de la concentración de la solución y de la razón entre el ácido sulfúrico y el bióxido de titanio en la solución.
- 2) Control de la temperatura y velocidad de calentamiento de la solución.
- 3) Mantenimiento de una pequeña concentración de sulfato titanoso en la solución durante la hidrólisis, para im

pedir la oxidación del sulfato ferroso.

- 4) Adición formación de núcleos en la solución para acelerar y regular la velocidad en la hidrólisis.

Filtración y lavado.- El óxido de titanio hidratado precipitado se pasa por bombeo desde el tanque de hidrólisis a un tanque de enfriamiento y desde éste a una batería de filtros.

Se emplea un filtro rotatorio o de hoja prerrevestida en la primera etapa para separar el grueso del sulfato de hierro en solución y una gran proporción de ácido sulfúrico. La torta del filtro se lava, se vuelve a desleír con agua limpia y se filtra de nuevo. La operación de filtración y de lavado requiere de mucho cuidado, pues de otro modo puede alterarse el color del producto final.

Los últimos vestigios de hierro se eliminan por nuevo desleimiento de la torta del filtro en ácido sulfúrico diluido, calentamiento de la papilla con sulfato titanoso o con polvo de zinc, para reducir el posible hierro ferrico presente, y filtración y lavado en una segunda batería de filtros rotatorios.

Calcinación.- La torta de filtro desleída y lavada, que aún contiene ácido sulfúrico adsorbido, se trata con varios agentes de acondicionamiento antes de la calcinación en un horno rotatorio.

Los óxidos carbonatos y fosfatos alcalinos y alcalinotérreos y el trióxido de antimonio figuran entre los agentes agregados a la pulpa, antes de la calcinación, para regular el crecimiento del tamaño de partícula y desarrollar el más alto poder de cubrimiento y un buen color.

Durante la calcinación se desprende agua y ácido sulfúrico, aumenta el tamaño de partícula de los cristallitos de óxido de titanio y el índice de refracción sube desde 1.75 para óxido hidratado hasta 2.5 para el cristal de anatasa y 2.7 para el cristal de rutilo, con el consiguiente aumento de opacidad del pigmento. La calcinación se traduce también en agregado de las partículas en pequeñísimos gránulos de fácil deslizamiento para el mejor manejo y reducir las pérdidas de polvo. La temperatura de calcinación, que puede subir hasta 1000°C la cual se controla cuidadosamente.

Tratamiento de acabado y molienda del pigmento.- El producto que se descarga del calcinador se prepara conforme a las necesidades de su uso final. En algunos casos se seca el calcinado y se muele simplemente en seco en un molino de anillos equipados con separadores de aire. Este producto tiene malas propiedades de dispersión en vehículos oleorresinosos.

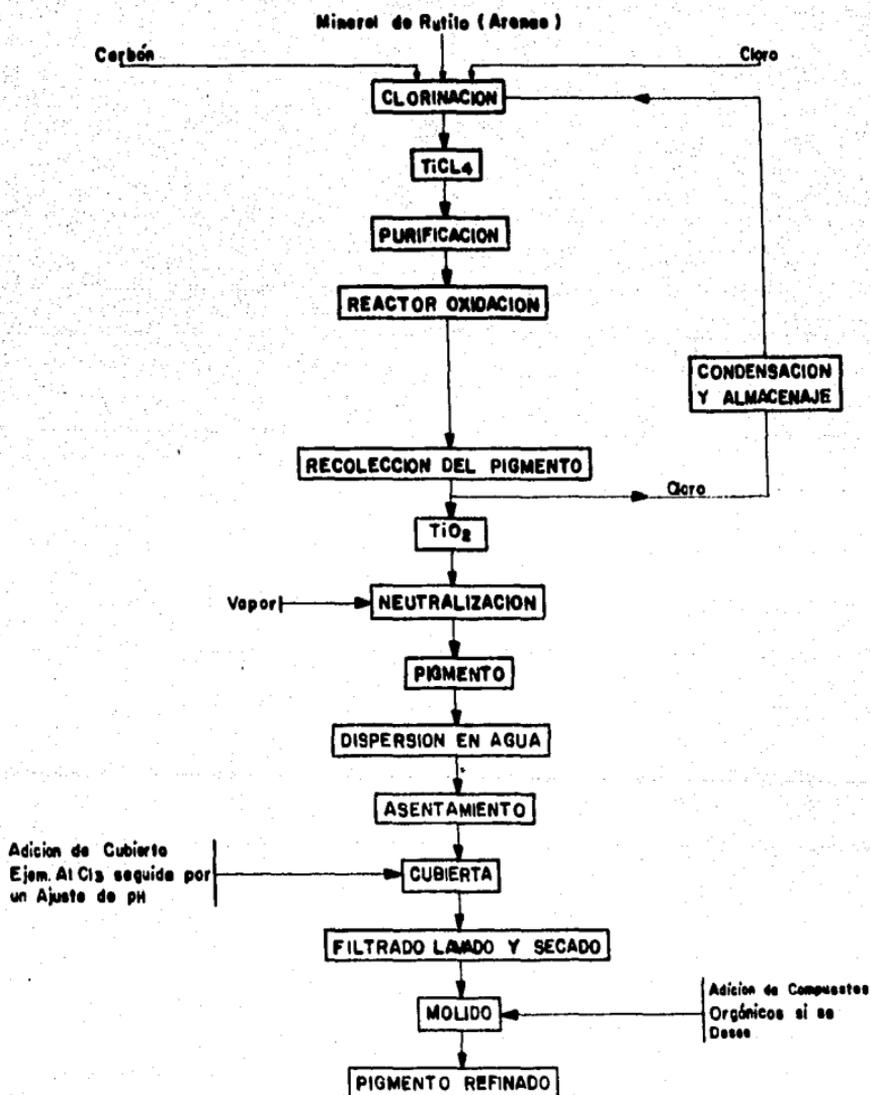
Para mejorarlo, el calcinado se pulveriza y deslesé en -

agua. La papilla se trata con un silicato o fosfato alcalino que actúa como agente de dispersión y la mezcla alimenta a un hidroseparador o a un clasificador centrífugado donde se separan los finos. Las partículas gruesas arenosas se conducen a un molino de guijarros, donde se muelen para que se recirculen por el sistema de clasificación. El material fino pasa a un espesador en donde se coagula por adición de sulfato de magnesio o cloruro cálcico. La pulpa espesada se filtra, se lava y la torta del filtro se alimenta a un secador continuo. El producto seco se muele en un molino de anillos o de martillos. Para ciertos grados de pigmento, la pulpa espesada se trata con diversos óxidos hidratados y silicatos, por ejemplo los de aluminio, zinc, magnesio y titanio, para modificar la superficie del bióxido de titanio y comunicar caracteres especiales al pigmento, como superior resistencia a la tizadura o retención de calor en tipos especiales de película de pinturas. Después de estos tratamientos se lavan, se secan y se muelen y quedan listos para su envase y distribución.

Proceso al cloro (4) (20) (40) (41).

El proceso produce pigmentos por oxidación de tetracloruro de titanio. El tetracloruro de titanio puede ser obtenido por dos métodos.

DIAGRAMA DE FLUJO PARA LA MANUFACTURA DE DIOXIDO DE TITANO (PIGMENTOS)

PROCESO AL CLORO
DIAGRAMA II

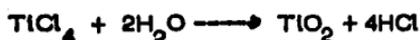
Un método consiste en tratar con cloro el mineral finamente molido y briquetizado con carbón y alquitran u otro, - es el aglutinamiento a 800°C. La reacción se puede iniciar a unos 400°C, si se emplean óxidos de cerio de zirconio o de manganeso como catalizadores.

El segundo método consiste en someter el polvo de limonita a la acción de monóxido de carbono y después a la de cloro; de 300°C. a 550°C., se fraccionan los cloruros de hierro y de titanio.

El proceso es activo ya que el intermediario "tetracloruro de titanio" es un compuesto definido el cual se puede producir con un alto grado de pureza.

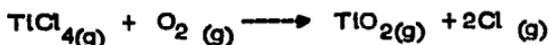
Existen dos métodos por los cuales se puede producir bióxido a partir de tetracloruro de titanio en fase vapor:

a) Hidrólisis.



El tetracloruro de titanio se hidroliza con agua caliente - y se recupera ácido clorhídrico.

b) Oxidación.



Esta reacción es particularmente atractiva ya que se obtiene cloro como subproducto, el cual se puede reciclar para la cloración de más mineral de rutilo.

El rango de reacción es despreciable abajo de 600°C. pe-

ro se incrementa rápidamente arriba de esa temperatura.

Para la oxigenación pueden seguirse varios métodos:

- 1.- Precalentar el TiCl_4 y oxígeno, o aire conteniendo una pequeña cantidad de vapor de agua a la temperatura requerida por la reacción e introducirlos al reactor a la misma temperatura. La reacción es en fase gaseosa por lo cual debe prevenirse el contacto de TiCl_4 con las paredes del reactor para lo cual se usa un gran espacio de reacción y con vapores de hidrógeno a la entrada del TiCl_4 . El período al cual los reactivos estarán a alta temperatura debe de ser corto para prevenir el crecimiento de las partículas para lo cual se enfriarán rápidamente, por la inyección de productos gaseosos fríos seguida de cloro líquido o TiCl_4 líquido. El producto de esta reacción es colectando por ciclones, filtros, etc. y puede ser calcinado para quitar las trazas de cloro y controlar el tamaño del cristal.
- 2.- Debido a que el calor involucrado cuando el TiCl_4 es quemado con oxígeno no es suficiente para elevar y mantener la temperatura de reacción el segundo método consiste en quemar un gas auxiliar, el cual puede ser monóxido de carbono. Los quemadores serán diseñados para TiCl_4 y oxígeno, el combustible auxiliar es

alimentado por separado. El diseño de los quemadores es complicado y puede tener muchas variantes.

- 3.- Otro método, es que los gases reaccionen en caliente a través de un lecho fluidizado de material inerte, el cual puede ser sílica y el TiO_2 sea llevado afuera con los gases de reacción.

Los nucleos necesarios para promover la formación de las partículas de pigmentos pueden ser:

- 1.- Pequeñas concentraciones de vapor de agua introducidas en una corriente de oxígeno.
- 2.- Produciendo por la combustión hidrocarburos o un gas auxiliar o métodos de flama.
- 3.- Por la adición de pequeñas cantidades de $AlCl_3$ anhidro o de $TiCl_4$ alimentado con partículas de Al_2O_3 , producidas por oxidación

La separación de pigmento es por filtros de bolsa, ciclón etc. y finalmente el cloro es condensado y almacenado para ser reciclado.

Los pigmentos hechos por oxidación de $TiCl_4$ están sujetos a absorber cloro, el cual puede ser removido y el pigmento neutralizado por calentamiento o por un tratamiento con vapor contenido 0.1% de ácido bórico y una corriente de aire nos reduce la acidez.

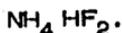
El pigmento puede ser usado así o se le puede

adicionar una cubierta similar a la del proceso al sulfato.
 Cubiertas.— El propósito original de la cubierta fue la de proveer durabilidad y disminuir el amarillamiento que ocurre a ciertos tipos de pinturas.

Algunos pigmentos particularmente aquellos diseñados para la incorporación en plásticos se les adiciona una superficie orgánica (uno de los compuestos más usados es el — dimetil dioxano)

Proceso al fluoruro (19).

Se trata el mineral con fluoruro o bifluoruro amoníaco.



La masa de reacción se extrae con agua, y la solución de pequeña cantidad de fluoruro de titanio y amoníaco, que contiene también una pequeña cantidad de fluoruro de hierro como impureza, se filtra para eliminar el fluoruro doble de hierro y amoníaco, prácticamente insoluble.

La solución se neutraliza con amoníaco (pH 6.8) y se pasa por ella gas sulfídrico para separar el hierro. La solución exenta de hierro se trata con amoníaco en exceso para precipitar el titanio como óxido hidratado, que se filtra, lava y calcina. La recuperación del flúor y el amoníaco son esenciales para la economía de la operación. El proceso al fluoruro no es recomendable en la industria por las dificultades que entraña el manejo de soluciones co--

rosivas en el proceso y en la recuperación de las sustancias reaccionantes.

Oxidación en fase vapor (19).

En Estados Unidos y en Europa ha despertado un interés considerable la oxidación en fase vapor del tetracloruro de titanio, a juzgar por el número de patentes concedidas para este proceso desde 1940.

El tetracloruro de titanio en estado de vapor y un gas que contiene oxígeno se trata a elevadas temperaturas con formación de llama. En algunos casos se produce una llama auxiliar por combustión de monóxido de carbono o de hidrocarburo gaseoso y un gas que contenga oxígeno.

Se pueden producir pigmentos precalentando vapor de tetracloruro de titanio y un gas con oxígeno en los espacios anulares interiores de un quemador de muchos tubos y quemando la mezcla en contacto con una llama auxiliar obtenida por el paso de un gas combustible y un gas oxidante auxiliar por los espacios anulares exteriores del quemador.

En otro proceso se introducen el haluro en forma de vapor y aire en una capa anular de llama derivada de la combustión de un hidrocarburo gaseoso y oxígeno en exceso.

Otra modificación no empleada llama auxiliar, en vez de ello introducen por separado y continuamente tetraclo ru-

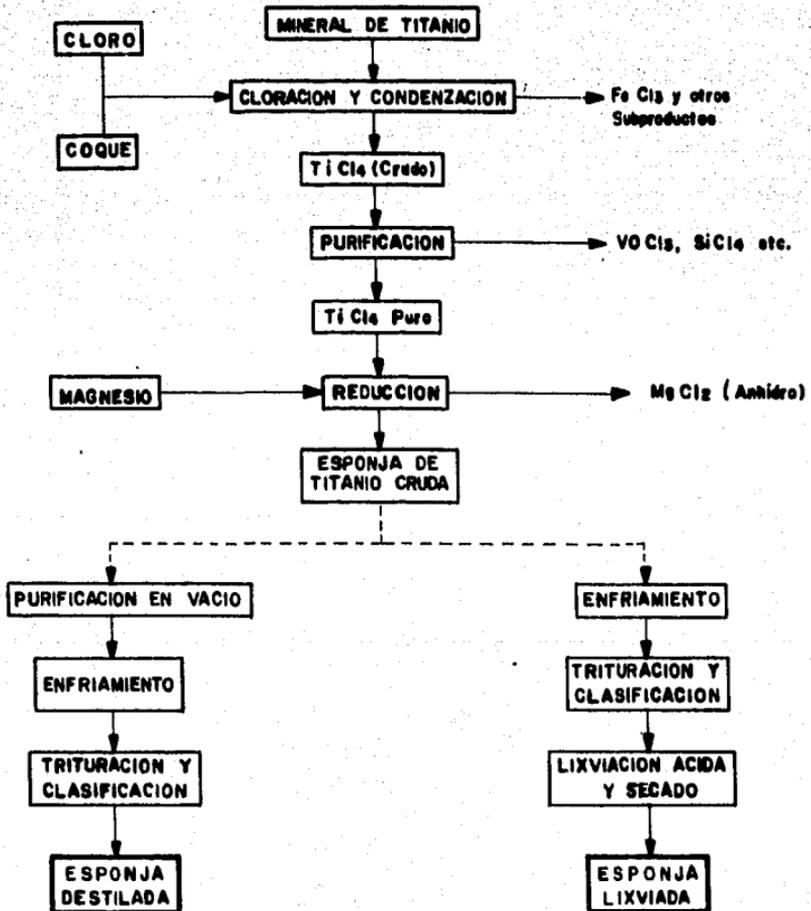
no de titanio precalentado y un gas con oxígeno humedecido con 0.1 - 5% de vapor de agua, en un reactor de diseño especial, mientras sobre las superficies internas del reactor se mantiene una película de gas inerte que sirve de protección. En esta forma se impide el contacto de las sustancias reaccionantes con la superficie del reactor y evita la formación de escamas de óxido. La adición de cloruro de aluminio al tetracloruro de titanio comunica propiedades deseables al óxido de titanio obtenido.

5.5 Titanio Esponja (41) (38).

Se le denomina así por su apariencia, es un producto metálico obtenido por el proceso Kroll, el cual consiste en la reducción de tetracloruro de titanio con magnesio en una atmósfera inerte.

Proceso Kroll.- El rutilo es procesado por flotación u otros medios mecánicos hasta obtener una concentración de aproximadamente 90% de TiO_2 (rutilo). Y se hace reaccionar en caliente con cloro gaseoso, en presencia de carbón en granos menudos, con lo cual es enviado a un reactor de tipo Bach de acero resistente al calor y en una atmósfera de gas inerte (generalmente helio) el tetracloruro reacciona exotérmicamente con magnesio para producir cloruro de magnesio, el cual es colectado y enviado a una celda electrolítica para su disociación en magnesio y --

DIAGRAMA III
PREPARACION DE TITANIO ESPONJA



cloro los cuales son recirculados.

Para producir una libra de esponja de titanio metálico se requiere aproximadamente 2.5 libras de rutilo (o materiales con equivalencia en TiO_2), 5 libras de cloro, 1.25 libras de magnesio (o 25 libras de sodio) cerca de 0.9 ft^3 de gas inerte y de luz 15KW/hora de energía.

El titanio esponja para su uso final debe someterse a diversas técnicas metalúrgicas parecidas a las de los metales comerciales por procesos de fundición de arco eléctrico en atmósferas inertes o de vacío.

5.6 Titanio metálico (4) (13) (20) (38) (40) (41).

Es un metal de baja densidad que tiene importancia por su ligereza, fuerza, resistencia a la corrosión y muchas otras cualidades. Las desventajas son su alto costo, dificultad de fabricación y reactividad a altas temperaturas. La dureza es su principal rango cualitativo para su comercialización, en los metales de titanio varían de 50 a 200 en la escala Brinell.

Para la fabricación del metal existen diversos procesos:

Reducción con magnesio.

Reducción con sodio.

Proceso electrolítico.

A partir de esponja de titanio.

Reducción con magnesio.

El tetracloruro de titanio purificado es reducido a estado

metálico en una atmósfera inerte de helio o argón. La mayoría del cloruro de magnesio formado durante la reacción, es removida del titanio metálico para evitar la lentitud en la reacción.

Después cuando la reacción es completa, el recipiente de reducción es abierto y la masa de esponja es vaciada.

La esponja tiene que ser posteriormente purificada para eliminar el cloruro y otros residuos de magnesio metálico por destilación al vacío o lavado con ácido.

Reducción con sodio.

El sodio es agregado al recipiente de reducción como un líquido, el tetracloruro puede ser reducido en uno o varios pasos, pero el cloruro de sodio es eliminado antes de la reducción final. El metal hecho con este proceso tiene forma de cristales o módulos y es purificado por lavados con agua.

Proceso electrolítico.

Ha sido desarrollado cuando un compuesto soluble de titanio es electrolizado en baño de sal y el titanio es depositado sobre el cátodo.

En electrorefinación el titanio depositado por el baño, es saturado por la solución electrolítica de un ánodo contendo titanio.

A partir de esponja de titanio.

La esponja de titanio para su uso final debe someterse a

diversas formas de metal acabado, utilizándose las técnicas metalúrgicas parecidas a las de los metales comerciales por procesos de fundición de arco eléctrico en atmósferas inertes o al vacío.

5.7 Aleaciones de titanio (13) (20) (36) (41)

De acuerdo con sus facultades de cristalización se diferencian en tres grados: Alfa, Alfa-beta y beta; dependiendo de su contenido de aluminio (base alfa) y de otros elementos (base beta). Se conocen 20 aleaciones comerciales de los tres tipos mencionados. Igualmente son importantes las aleaciones de ferrotitanio.

Principales propiedades.- Los grados de menor resistencia son los más aptos para formación de piezas complicadas y son particularmente útiles en aplicaciones en que la resistencia tiene menor importancia que la forjabilidad y la soldabilidad.

Las aleaciones alfa no tratables térmicamente (aleaciones que tienen una estructura hexagonal compacta de una sola fase) se utilizan cuando se requiere de resistencia a temperaturas elevadas en lugar de soldabilidad. Las aleaciones alfa tienen en general resistencia mediana a temperatura ambiente, pero no pierden su resistencia.

CONCLUSIONES.

LA DEMANDA DE TITANIO Y SUS COMPUESTOS ES CADA VEZ MAYOR POR PARTE DE NUESTRA CRECIENTE INDUSTRIA POR LO CUAL SE DEBERA CONSIDERAR LA FACTIBILIDAD DE EXPLOTACION DE LOS YACIMIENTOS TITANIFEROS MEXICANOS. LOS CUALES NO HAN SIDO OBJETO DE ESTUDIOS SISTEMATICOS QUE PERMITAN ESTABLECER SUS POSIBILIDADES COMERCIALES; CON LO CUAL SE EVITARIA LA FUGA DE DIVISAS AL APROVECHAR LOS RECURSOS NATURALES CON QUE CUENTA EL PAIS, LO QUE REDUNDARIA EN LA CREACION DE FUENTES DE RIQUEZA Y TRABAJO QUE APORTARIAN BENEFICIOS DURADEROS A LA NACION.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Apliquian Nava E.
TESIS: APROVECHAMIENTO DE ARENAS TITANIFERAS
DE LA COSTA OCCIDENTAL DE MEXICO.
p.p. 4, 5, 6, 7, 10
Facultad de Química, UNAM - 1968 - México.
- (2) ANUARIO ESTADISTICO DE COMERCIO EXTERIOR DE LOS
ESTADOS UNIDOS MEXICANOS.
S. I. C. Dirección General de Estadística.
- (3) ANUARIO DE LA INDUSTRIA QUIMICA MEXICANA
A. N. I. Q. 1975, 1976
- (4) Barksbale Jelks
TITANIUM ITS OCURRENCE CHEMESTRY AND TECHNOLOGY
The Ronald Press Company - 1949, New York.
- (5) Cárdenas V. J.
ANTEPROYECTO DE EXPLORACION DEL AREA DE
YACIMIENTOS TITANIFEROS DE PLUMA HIDALGO,
ESTADO DE OAXACA.
Revista Geominet No. 27, 1972, México
- (6) CENSO INDUSTRIAL No. IX - 1974
S. I. C. Dirección General de Estadística

- (7) Chudola B.
MINEROLOGIA ESPECIAL
"I" Edición p.p. 52, 57, 69, 70, 129, 130
Manuales Uthesa, 39/39a - 1963, México
- (8) COMODITY DATA SUMMARIES, 1977.
Bureau of Mines (With Resource Information by
Geological Survey) p.p. 178, 179
United States Department of the Interior, 1978.
- (9) Dana, S. E.
TRATADO DE MINERALOGIA
"4" Edición p.p. 530, 531, 532, 543, 544, 545, 546, 547,
749, 750, 751, 752, 753, 754, 872, 879.
Editorial Continental S. A. 1975, México
- (10) De Mille John
MINERALES ESTRATEGICOS, SU USO PRODUCCION
MUNDIAL EXISTENCIAS Y OBTENCION.
p.p. 627
Editorial Aguilar - 1949 - Madrid
- (11) DIRECTORIO DE EMPRESAS MINERAS
C.R.N.N.R. Tomo I - 1979
- (12) DIRECCION GENERAL DE MINAS Y PETROLEO
Archivo General; Denuncio Minero 124018, Magdalena 10
Isla Margarita, Baja California Sur.

- (13) Everhart John Laurence
TITANIUM AND TITANIUM ALLOYS
Editorial Reinhol, 1959, New York.
- (14) GUIA DE LOS MERCADOS DE MEXICO 1977 - 1978
Décima Edición p.p. 1975
Editorial Marynka, S.A. 1978, México
- (15) GUIA DE LA INDUSTRIA QUIMICA
A.N.I.Q.
- (16) González Reyna J.
RIQUEZA MINERA Y YACIMIENTOS MINERALES DE MEXICO
3ª Edición p.p. 295, 296, 297
1956, México
- (17) H. Riensefeld
TRATADO DE QUIMICA INORGANICA
p.p. 459
Editorial Nacional, S. A. 1949
- (18) Heredia, S.G.
TESIS; ESTUDIO DE UN MINERAL FERROTITANIFERO
PROCEDENTE DE HUITZIO, OAXACA.
p. p. 1, 2, 24, 35, 36
Facultad de Química, UNAM, 1972, México

- (19) Kirk Othmer
ENCICLOPEDIA DE TECNOLOGIA QUIMICA
Tomo XV I" Edición
1965, México
- (20) Kirk Othmer
ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY
Vol. 20 Second Edition, Interscience Publishers
New York, N.Y. 1969
- (21) Klockman F, Randohr P.
TRATADO DE MINERALOGIA
2" Edición p.p. 425,426, 427, 428, 442, 568, 569
Editorial Gustavo Gili, 1961, Barcelona
- (22) Kraus E. H., Hunt F. W., Ramsdell L. S.
MINERALOGIA
5" Edición p.p 86, 171, 294, 299, 300, 361, 409, 410, 456,
482, 488, 486, 496, 526, 530, 540, 546, 550, 570, 586, 602, 603
Editorial Mac Crow-Hill, 1965, Madrid, España
- (23) LISTADOS DE IMPORTACION 1975, 1976
Instituto Mexicano de Comercio Exterior (IMCE)
- (24) LOS RECURSOS MINERALES DE MEXICO
C.R. N. N. R.
1969 - México

- (25) METAL STATISTICS
1959 - 1968
- (26) METALS WEEK - 1972
- (27) METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESEKKSCHAFT
Metal Statistics 1966 - 1976
64 Th. Edition p. p. 359
Franfur am Main 1977
- (28) METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT
Metal Statistics 1967 - 1977
65 Th Edition p. p. 375
Franfur am Main 1978
- (29) MINERAL YEARBOOK 1973 Vol. I
Metals Minerals and Fuels
United States Daparment of the Interior
U. S. Government printin office p. p. 1231 - 1243
Washington 1975
- (30) MINERAL YEARBOOK - 1975 Vol. I
Metals Minerals and Fuels
United States Daparment of the Interior
U. S. Government printin office p. p. 1325 - 1337
Washington 1977

- (31) Paulson E. G.
MINERALOGY AND ORIGIN OF THE TITANIFERIOUS
DEPOSIT AT PLUMA HIDALGO, OAXACA, MEXICO
p.p. 753, 754, 755, 756, 757
Economic Geology Vol. 52 - 1964
- (32) PILOT PLANT DISTILLATION AND PURIFICATION OF
TITANIUM TETRACHLORIDE
United States Department of the Interior-Bureau of Mines
R. I. 415 p.p. 2 December 1945
- (33) Reinieri E. A. Gomez G. E.
ARENISCAS NEGRAS FERRO-TITANO CIRCONIFERAS DE
GENERAL
CEPEDA, EDO. DE COAHUILA
Boletín No. 57 C.R.N.N.R.
1963 - México
- (34) Reyes Carmona Lorenzo
TESIS: PROYECTO DE UNA PLANTA DE PURIFICACION
DE BIXIDO DE TITANIO GRADO INDUSTRIAL.
Facultad de Química, UNAM. México
- (35) Sánchez M. P.
ALGUNOS YACIMIENTOS DE TITANIO DE LOS ESTADOS
DE GUERRERO Y OAXACA, DE LA REP. MEXICANA
Memorias de la Primera Convención Interamericana de
Recursos Minerales , p.p. 52, 53, 54 - 1950, México

- (36) Seck Touh Pérez J. A.
TESIS: ANTEPROYECTO DE UNA PLANTA PILOTO
PARA LA PURIFICACION DE BIOXIDO DE TITANIO
Facultad de Química, UNAM, México
- (37) Segura Delgado E. A.
TESIS: MODIFICACIONES A UN SISTEMA DE FILTRACION
EN LA FABRICACION DE BIOXIDO DE TITANIO
p p. 1, 4, 5, 7, 10
IPN ESEQUIE - 1970, México
- (38) Stanley Abkowitz
TITANIUM IN INDUSTRY
- (39) SUMARIOS ESTADISTICOS DE LA MINERIA MEXICANA
C. R. N. N. R. 1968 - 1978
- (40) Thorton M. William
TITANIUM WITH SPECIAL REFERENCE TO ANALYSIS OF
TITANIFEROUS SUBSTANCES.
p.p. 21, 39, 55, 56, 64, 82
The Chemical Catalog Company Inc. 1927, New York
- (41) TITANIO
Departamento de Estudios Económicos
Comisión de Fomento Minero (CFM)
1970 - México