

**DETERMINACION DE TITANIO EN FERROTITANIO**

**Dr. Vicente Vetere**

**SERIE II, Nº 281**

---

## INTRODUCCION

---

Las aleaciones de ferrotitanio son de gran importancia para la producción de aceros al titanio y para eliminar el oxígeno y el nitrógeno de los aceros fundidos, como así también se emplea como fundente en la soldadura de arco del acero.

Estos tipos de aleaciones están constituidos esencialmente por titanio (10 a 80 %) e hierro; además contienen en menores porcentajes aluminio, manganeso, silicio, etc.

La necesidad de buscar un método para la determinación de titanio, en estos tipos de materiales, surgió a raíz de la complejidad y el largo tiempo empleado en la ejecución de los métodos aconsejados en bibliografía.

El método A.S.T.M. (1) consiste en la disolución de la muestra con una mezcla de ácidos y luego la transformación en sulfatos por llevado a humos sulfúricos. El residuo de sales se disuelve con ácido sulfúrico diluido, se agrega ácido tartárico y se pasa corriente sulfhídrica por 20 minutos (precipitan los cationes del segundo grupo). Se filtra y se lava el precipitado 20 veces. El filtrado se lleva a medio amoniacal y se vuelve a pasar corriente sulfhídrica (precipita el hierro y los demás cationes del tercer grupo). Se filtra y se lava 20 veces. El filtrado luego de acidificarlo, se concentra (debe reducirse el volumen, que es de unos 600 ml a 150 ml), luego se enfría, se agrega solución de cupferrón, se filtra, se lava 20 veces, se saca, calcina y pesa. La ejecución de la técnica distrae 20 horas de atención del operador.

Las normas alemanas (2) recomiendan la precipitación del titanio y del aluminio como fosfatos. Operan en medio ácido y con un reductor (ácido sulfuroso) que mantiene al hierro al estado ferroso, el cual en estas condiciones no precipita como fosfato. Se filtra, se lava y calcina el precipitado. Luego se disgrega con carbonato de sodio y bórax. Se toma con agua y se filtra. El insoluble se disuelve con ácido sulfúrico y se precipita el titanio con amoníaco, lué-

go se filtra, lava, calcina y pesa. Este método ofrece muchos inconvenientes. Por lo pronto siempre quedan cantidades apreciables de hierro en el precipitado de fosfatos. La disgregación, además de su incomodidad, incorpora cantidades notables de sodio y bórico, que no se eliminan totalmente en los pasos posteriores. Lo mismo sucede con el fosfato. El tiempo empleado en la ejecución de esta técnica es de unas 12 horas de labor y la aproximación de los resultados es del orden del 5 %.

Otro método (3) consiste en la disgregación del titanio con mezcla Eschka. Se disuelve el producto disgregado con ácido clorhídrico y se lleva a un matraz Erlenmeyer. Se elimina el aire con corriente de dióxido de carbono, se reduce el titanio a titanoso con granallas de cinc y finalmente se titula con solución de cloruro férrico empleando azul de metileno como indicador. El inconveniente principal de este método, es la oxidación del titanio titanoso por acción del oxígeno del aire; es fundamental la ausencia total de éste, pues en caso contrario el error cometido es muy serio (del orden del 20 % o mayor) y además la definición del punto final es incierta. La realización de esta técnica requiere 15 horas de atención y la aproximación de los resultados, trabajando en condiciones rigurosas es del 4 %.

Los métodos citados, a pesar de sus desventajas, son los más seguros y reproducibles dentro de los que figuran en bibliografía. De los tres, el de A.S.T.M. es el más exacto y preciso, por esta razón en el presente trabajo se lo toma como método de referencia a los efectos de la valoración de la técnica propuesta.

---

#### PRINCIPIOS DEL METODO

---

El procedimiento de determinación que se propone para evaluar titanio en un material del tipo ferrotitanio, se funda en la propiedad del titanio de precipitar entre pH 10 - 12 desde una solución que contiene EDTA, en presencia

dé aluminio, hierro y manganeso, los cuales permanecen en solución en las condiciones de la precipitación.

A pH menores de 10, la precipitación del titanio no es completa y a pH mayores de 12, comienza a precipitar el hierro. Se ha considerado únicamente la presencia de aluminio, hierro y manganeso, entre los constituyentes del problema analítico, por ser los elementos mayores y más frecuentes en las composiciones de los ferrotitanios y además los que por propiedades resultan más segura interferencia para la determinación de titanio. Otros componentes, como el cobre, que pueden estar presentes no representan dificultades del tipo experimental para las determinaciones del titanio. El silicio, componente normal de este tipo de aleaciones, se lo separa como sílice en las primeras etapas del análisis. La ejecución de esta técnica distrae tres horas de atención del operador.

---

## MODO OPERATORIO

---

### Reactivos

1. ácido clorhídrico (1 : 1)
2. ácido nítrico concentrado
3. ácido sulfúrico (1 : 1)
4. amoníaco (1 : 1)
5. solución acuosa de EDTA al 5 %
6. solución acuosa de EDTA al 0,5 %
7. solución de lavado A: a 100 ml de amoníaco (1:1), se agrega 50 ml de EDTA al 5 % y se enrasa a 500 ml con agua destilada.
8. solución de lavado B: tomar 100 ml de amoníaco (1:1), y enrasar a 500 ml con agua destilada.

### Técnica

a) En un vaso de 250 ml se atacan 0,5 g de muestra (si tiene menos del 10 % de titanio se pesa 1 g), con 30 ml de ácido clorhídrico (1:1), agitando ocasionalmente con una varilla de vidrio para destruir la espuma que se forma.

b) Cuando cesa el ataque se agrega 1 ml de ácido nítrico concentrado, 2 ml de ácido sulfúrico (1:1) y se calienta hasta casi sequedad (consistencia siruposa).

c) Se retira del fuego, y se adiciona con pisceta, lavando las paredes, de 5 a 15 ml de agua destilada, luego se agregan 130 ml de la solución de EDTA al 5 % y a continuación amoníaco (1:1) hasta pH 4-6.

d) Se calienta a 80-100°C y se filtra la sílice por papel de poro grueso, lavando de 5 a 10 veces con solución acuosa de EDTA al 5 %.

e) El filtrado se recoge en un vaso de precipitación de 400 ml, se diluye a 300 ml con agua destilada, se calienta a 50-80°C, se agrega un poco de pulpa de papel neutra y 60 ml de amoníaco (1:1). Se lleva a ebullición 2 minutos y luego se deja en baño de maría durante 1 hora.

f) Se filtra por papel de poro grueso y se lava (arrastrando el contenido del vaso) de 5 a 7 veces con solución de lavado A, calentada a 60-80°C.

g) Se transfiere el precipitado a un crisol de porcelana tarado, se incinera y calcina a 1000°C, pesando el producto  $TiO_2$ .

h) Cálculo:

$$Ti \% = 0,5995 \times m \times 100/M$$

donde:

m es la pesada de  $TiO_2$

M es el peso de muestra

0,5995 es el factor de conversión de  $TiO_2$  a Ti.

---

## ENSAYOS DEL PROCEDIMIENTO PROPUESTO

---

Para este propósito se prepararon soluciones conteniendo cantidades conocidas de hierro, aluminio, manganeso y titanio, obtenidas a partir de hierro pro-análisis, aluminio (99,5 %), manganeso, a partir de sulfato de manganeso hidratado y dióxido titanio pro-análisis y valorado por gravimetría.

Con estas soluciones se compusieron mezclas ternarias y cuartenarias en las proporciones que se indican en la columna 1 de la Tabla I. En todas esas soluciones los valores de titanio y los otros metales que la componen describen la composición centesimal de una muestra sintética de las cuales se tomó la cantidad absoluta que está indicada en la columna 2 de la misma tabla.

En otra serie de ensayos se hizo un estudio comparativo entre el método de A.S.T.M. y el propuesto, empleando para tal fin muestras de ferrotitanio llegadas al Laboratorio. Los resultados obtenidos se detallan en la Tabla II.

En la tabla I, columna 6 y 7, se detallaron en términos de precisión y exactitud, la desviación media relativa por ciento y el error relativo por ciento. La columna 6 indica la reproductibilidad de los valores que cabe esperarse en las determinaciones realizadas por un mismo operador. Agrupando estos resultados en función del contenido de Titanio, se obtiene el siguiente cuadro:

Contenido de Titanio (%)	D.M.R. (%)
1	1,40
5	0,60
15	0,32
30	0,13

T A B L A I

1	2	3	4	5	6	7
Composición de la muestra sintética, %	Equivalente muestra tomada (g)	Titanio agregado (mg)	Titanio hallado (mg)	Valor medio (mg)	Precisión (%)	Aproximación de los resultados (%)
Ti = 100	0,1429	142,9	145,0			
	0,1429	142,9	142,8			
	0,1429	142,9	142,8	142,8	0,05	0,07
Ti = 1,12	1	11,2	11,5			
Al = 5,0	1	11,2	11,0			
Fe = 93,88	1	11,2	11,2	11,2	1,80	0,00
Ti = 14,3	0,5	71,5	71,3			
Al = 5,0	0,5	71,5	71,8			
Fe = 80,7	0,5	71,5	71,3	71,3	0,24	0,28
Ti = 28,6	0,5	143,0	143,6			
Al = 5,0	0,5	143,0	143,4			
Fe = 66,4	0,5	143,0	143,3	143,4	0,07	0,28
Ti = 5,0	1	50,0	50,0			
Al = 40,0	1	50,0	50,2			
Fe = 55,0	1	50,0	50,8	50,3	0,60	0,60

Ti = 28,6	0,5	143,0	143,2		
Al = 40,0	0,5	143,0	143,2		
Fe = 31,4	0,5	143,0	142,8	143,1	0,16
Ti = 5,0	1	50,0	49,8		
Mn = 40,0	1	50,0	50,4		
Fe = 30,0	1	50,0	50,1	50,1	0,60
Ti = 28,6	0,5	143,0	142,8		
Mn = 40,0	0,5	143,0	142,7		
Fe = 31,4	0,5	143,0	143,2	142,9	0,16
Ti = 1,1	1	11,0	10,8		
Al = 33,0	1	11,0	10,6		
Fe = 33,0	1	11,0	10,9	10,8	1,00
Mn = 33,6					
Ti = 15,0	0,5	75,0	75,0		
Al = 26,5	0,5	75,0	75,0		
Mn = 26,5	0,5	75,0	74,8	75,2	0,40
Fe = 26,5					
Ti = 30,0	0,5	150,0	150,0		
Al = 23,5	0,5	150,0	150,8		
Mn = 23,5	0,5	150,0	150,5	150,3	0,15
Fe = 23,5					



Se observa que la precisión es mayor al aumentar el porcentaje de titanio, independientemente de la proporción en que se encuentren los otros elementos que lo acompañan.

Procediendo de la misma forma con la columna 7 de la tabla I se obtiene:

Contenido de Titanio (%)	Errores absolutos
1	$\pm 0,009$
5	$\pm 0,02$
15	$\pm 0,04$
30	$\pm 0,04$

De los resultados obtenidos, se concluye, que el método propuesto cumple, en lo concerniente a precisión y exactitud, con los requisitos exigidos en la determinación de titanio en ferrotitanio. Por otra parte, la tabla II indica que los valores logrados en la aplicación de ambos métodos son concordantes y además la precisión es del mismo orden.

#### ACLARACIONES DEL METODO

En el ataque de la muestra se lleva a consistencia siruposa para disminuir la acidez libre; en caso contrario se formaría al neutralizar una cantidad tal de sales de amonio que impedirían alcanzar el pH 10-12 necesario para la precipitación posterior. A una solución con alta acidez, se intentó neutralizarla parcialmente con hidróxido de sodio hasta alcanzar pH 4-6, sin embargo la presencia de sales de sodio hace fácilmente peptizable al precipitado de hidróxido de titanio y, por otra parte, algo del sodio puede quedar retenido.

T A B L A II

Muestra	Método de A.S.T.M.			Método propuesto			
	Nº	Ti (%)	Valor medio (%)	Precisión (%)	Ti (%)	Valor medio (%)	Precisión
	1	27,0			27,1		
	1	26,9			27,0		
	1	27,0	26,97	0,15	27,0	27,03	0,23
	2	28,6			28,5		
	2	28,6			28,6		
	2	28,4	28,53	0,32	28,6	28,57	0,15
	3	26,4			26,2		
	3	26,3			26,3		
	3	26,2	26,30	0,27	26,3	26,27	0,16

Se neutraliza parcialmente antes de filtrar la sílice<sup>1</sup> pues a pH muy ácido precipita el ácido etilen-diamino-tetraacético.

El precipitado de hidróxido de titanio se lava primero con solución amoniacal de EDTA para arrastrar totalmente el hierro, aluminio y manganeso y luego con amoníaco para eliminar el sodio proveniente del EDTA. Estos lavados se efectúan en caliente para evitar la peptización del precipitado.

En el método se ha prestado particular interés a la separación del titanio del hierro, aluminio y manganeso, pues la determinación puede hacerse en presencia de otros elementos que no precipiten, coprecipiten o postprecipiten en las condiciones de la técnica (cobre, níquel, cinc).

No se ha contemplado la posible presencia de circonio, hafnio y berilio (3) los cuales, si bien precipitan en las condiciones de la experiencia, no son componentes normales de los ferrotitanios.

Se han ensayado soluciones con contenido de titanio mayores del 1 %, pues para tenores inferiores, puede emplearse el método colorimétrico, con peróxido de hidrógeno.

---

## CONCLUSIONES

---

El método propuesto para la determinación de titanio satisface plenamente las condiciones de precisión y exactitud exigidos para la determinación de este elemento en las aleaciones de ferrotitanio. Por otra parte el tiempo requerido en su ejecución (que es de tres horas), es comparativamente reducido con respecto a otras técnicas.

---

## BIBLIOGRAFIA

---

1. ASTM. - Methods for chemical analysis of metals (1960).

2. Proake O. y Blumenthal H. - Análisis de metales, Métodos de arbitraje. Aguilar S.A. Ediciones Madrid (1953).
3. Welcher F. - The analytical uses of etilenediamine-tetraacetic acid. D. Van Nostrand Company Inc. (1958).
4. Codell M. - Analytical chemistry of titanium metals and compounds, V. 9. Interscience Publishers Inc. New York (1959).