



Application Note AN-PAN-1034

Análisis de licores de aluminato de Bayer mediante valoración termométrica en línea

El Proceso Bayer es el método que se utiliza para refinar la alúmina a partir del mineral de bauxita, ya que la fundición de aluminio directamente a partir de la alúmina es mucho más rentable y eficiente desde el punto de vista energético. En este proceso se crean «licores de aluminato» mediante la digestión de la bauxita triturada con CaO y NaOH a altas temperaturas. Además, el CaO caustifica el carbonato que se forma en la solución alcalina a partir de la degradación orgánica y el CO_2 absorción de la atmósfera. Las contaminaciones se eliminan en varios pasos del proceso y el licor se filtra de los cristales de

alúmina antes de que se recicle nuevamente al paso de digestión. Antes de que el licor gastado pueda ser reutilizado, se requiere una determinación de las concentraciones de hidróxido total («cáustico»), carbonato y alúmina.

Esta nota de aplicación de proceso se centra en el control de las concentraciones totales de hidróxido, carbonato y alúmina en línea en licores de aluminato mediante valoración termométrica con el 2060 TI Process Analyzer o el 2035 Process Analyzer - Thermometric de Metrohm Process Analytics.

INTRODUCCIÓN

El aluminio se usa en todas partes: en automóviles, bicicletas, latas de refrescos, utensilios de cocina e incluso se encuentra en la mayoría de los antitranspirantes, pero no se encuentra en estado natural. El aluminio es un metal base reactivo y se refina principalmente a partir del mineral de bauxita, que contiene aproximadamente un 60 % de alúmina (Al_2O_3). Fundir aluminio directamente a partir de bauxita sería extremadamente costoso debido a su alto punto de fusión.

El proceso Bayer se desarrolló a fines del siglo XIX para extraer alúmina de la bauxita, ya que la alúmina purificada es mucho más fácil de fundir, y la mayoría de las refinерías de alúmina todavía utilizan este ciclo. El mineral de bauxita debe molerse finamente para aumentar el área superficial y luego mezclarse con licor usado limpio, cal (CaO) y soda cáustica (NaOH). Esta suspensión se digiere a altas temperaturas bajo presión durante varias horas (Figura 1).

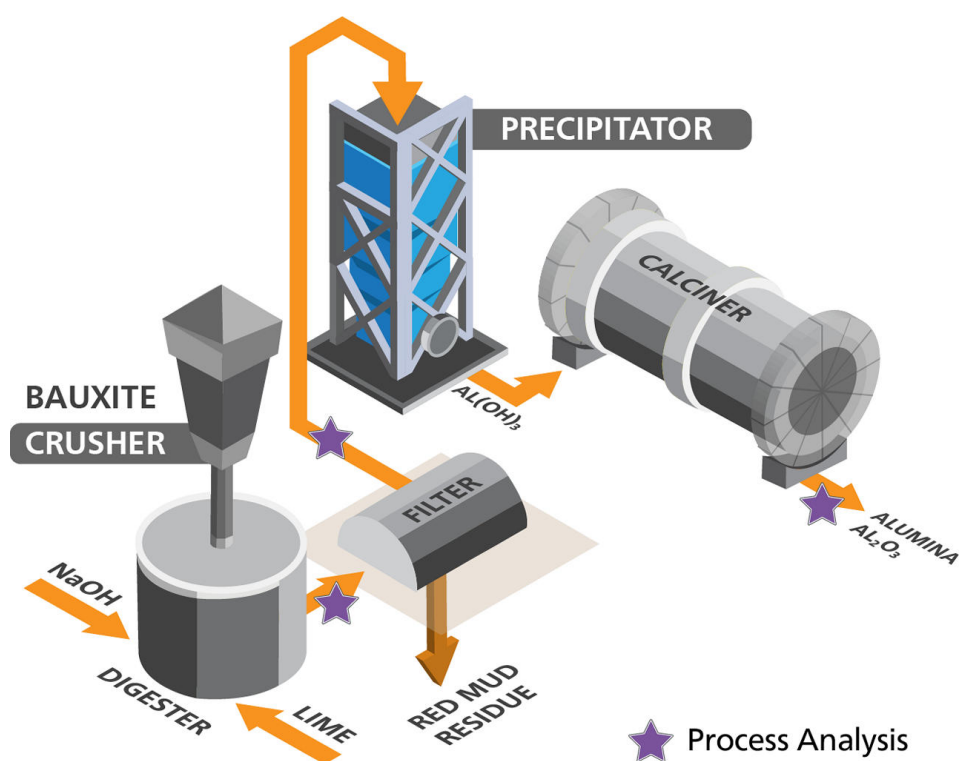


Figure 1. Diagrama del proceso de Bayer con estrellas que indican áreas donde se puede integrar la titulación termométrica en línea para el análisis de procesos.

El NaOH disuelve selectivamente la alúmina como aluminato de sodio (NaAlO_2). El CaO se agrega al licor para caustificar el carbonato (CO_3^{2-}) que ingresa a la solución a través de la degradación de compuestos orgánicos en la bauxita, así como la absorción de CO_2 (g) presentes en la atmósfera. La caustificación del CO_3^{2-} produce OH y precipita CaCO_3 , que luego se puede eliminar junto con las demás impurezas y depósitos insolubles. Después de enfriar el aluminato saturado $[\text{Al}(\text{OH})_4^-]$ licor, se siembra con alúmina pura para la cristalización, y el licor digestivo se filtra. El precipitado resultante se lava y se calienta a alrededor de 1000 °C para que se seque, formando un polvo que puede refinarse aún más en aluminio metálico. El licor se recicla nuevamente al paso de digestión, después de la eliminación de impurezas y un mayor enriquecimiento tanto en CaO como en NaOH, comenzando el ciclo una vez más. Hay una proporción de 4:1 entre la cantidad de bauxita necesaria para producir aluminio, lo que significa que se forma una cantidad significativa de subproductos.

El análisis de la solución de aluminato recirculante es la tarea analítica más importante en el control del Proceso Bayer. Se requiere un conocimiento exacto y preciso de las concentraciones totales de hidróxido ("cáustico"), carbonato y alúmina para mantener la

máxima productividad del proceso de los licores de aluminato sobresaturados mientras se mantienen las pérdidas del proceso en niveles tolerables.

Se requiere conocer la cantidad de carbonato para optimizar la operación de los procesos de remoción de carbonato, así como ajustar su nivel con respecto a la causticidad requerida del licor.

Metrohm Process Analytics ofrece soluciones online rápidas y fiables para el análisis de la **cáustico total**, **refresco total**, y **alúmina** en licores de aluminato de Bayer usando titulación termométrica (**Figura 2**). La titulación termométrica es ideal para el análisis de flujo de procesos industriales. Este método se puede utilizar para una amplia variedad de análisis de titulación y es muy adecuado para manejar matrices de muestra agresivas debido al sensor termométrico robusto. El sensor prácticamente no requiere mantenimiento y debido a que los puntos finales se detectan a partir de la segunda derivada de la curva de temperatura de la solución de titulación, no se requiere calibración. Además, las titulaciones suelen ser rápidas, lo que conduce a una alta productividad analítica. La titulación termométrica es un solucionador de problemas para muestras difíciles que no se pueden titular potenciométricamente.

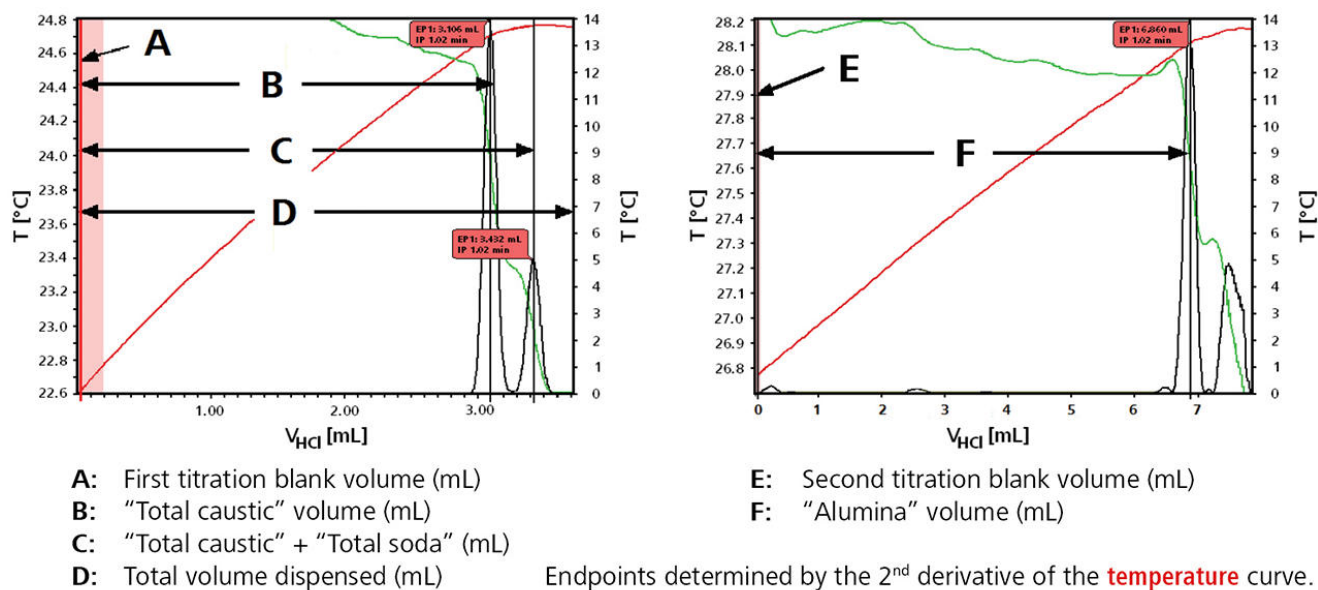
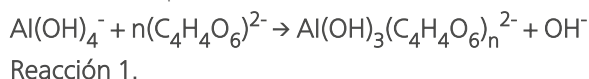


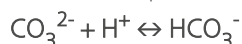
Figure 2. Gráficos termométricos de titulación de la determinación de sosa cáustica total, total y alúmina de una muestra de licor de aluminato de sodio.

APLICACIÓN

El licor de aluminato de sodio se diluye con agua desionizada y se compleja con tartrato de sodio y potasio, liberando un mol de hidróxido por cada mol de aluminato presente (reacción 1).



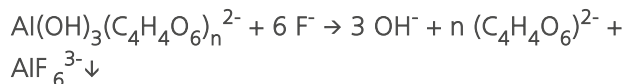
El contenido de hidróxido total del licor (cáustico total) y el contenido de carbonato (sosa total) se determinan por titulación con HCl (reacción 2).



Reacción 2.

Luego se agrega una solución de fluoruro de potasio para destruir el complejo de aluminotartrato, formando fluoruro de potasio, sodio y aluminio insoluble y liberando tres moles de hidróxido

(también determinado por HCl) por cada mol de aluminato (reacción 3).



Reacción 3.

Luego se realiza una segunda titulación automática e inmediatamente para determinar el contenido de aluminato (como «alúmina»). La sosa cáustica total se define como el contenido total de hidróxido del licor que comprende iones de hidróxido no asociados y un ion de hidróxido de los cuatro que se encuentran en el aluminato $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ anión. La sosa total se define como la suma del contenido cáustico total más el contenido de carbonato del licor.



Figure 3. 2060 TI Process Analyzer de Metrohm Process Analytics.



Figure 4. 2035 Analizador Potenciométrico - Termométrico.

Tabla 1. Diferentes parámetros medidos en línea con valoración termométrica durante el monitoreo del Proceso Bayer.

Parámetros	Gama
Cáustico total	17–150 g/L (como Na ₂ O)
Soda total	1–155 g/L (como Na ₂ O)
Alúmina	17–170 g/L (como Al ₂ O ₃)

COMENTARIOS

Los licores altamente concentrados pueden necesitar un tamaño de muestra reducido y cantidades de titulante modificadas para complejar efectivamente todo el aluminato con el reactivo de tartrato. Los licores muy diluidos pueden valorarse directamente.

También se producen soluciones de aluminato de sodio puro para su uso en la purificación de agua, la fabricación de papel y de zeolitas sintéticas; el método descrito aquí también es adecuado para estas soluciones.

CONCLUSIÓN

El 2060 TI Process Analyzer y el 2035 Process Analyzer - Termométrico de Metrohm Process Analytics no solo pueden medir la concentración de alúmina, sino también la concentración total de hidróxido y carbonato en licores de aluminato mediante

titulación termométrica. Este método es la solución preferida ya que es adecuado para matrices agresivas, no requiere mantenimiento del sensor y es una técnica de análisis altamente sensible.

NOTAS DE APLICACIÓN RELACIONADAS

[AN-PAN-1037 Medición en línea del índice de acidez \(AN\) en aceites con titulación termométrica](#)
[Folleto: Analizador de procesos 2060 – Máxima flexibilidad para los desafíos más difíciles en el análisis](#)

[de procesos](#)
[Folleto: 2035 Process Analyzer – Analizador multipropósito para el monitoreo en línea de procesos industriales y aguas residuales](#)

BENEFICIOS DE LA VALORACIÓN TERMOMÉTRICA EN PROCESO

- Detectar alteraciones del proceso mediante análisis automatizado
- Mayor rendimiento del producto, reproducibilidad, tasas de producción, dosificación de productos químicos y rentabilidad
- Diagnóstico totalmente automatizado – alarmas automáticas para cuando las muestras están fuera de los parámetros de especificación



CONTACT

Metrohm Hispania
Calle Aguacate 15
28044 Madrid

mh@metrohm.es

CONFIGURACIÓN



2035 Process Analyzer: termométrico

El 2035 Process Analyzer para titulación termométrica realiza titulaciones automatizadas con un sensor de temperatura muy sensible y de respuesta rápida. En vez del potencial electroquímico, el punto final se determina mediante entalpía, es decir, cambiando la temperatura de la solución durante la titulación. La titulación termométrica es con diferencia el método de titulación más robusto del mercado y es excelente para aplicaciones de procesos que funcionan las 24 horas del día y los 7 días de la semana, como la monitorización de banos de decapado. No se necesita calibrar el sensor y hay menos pasos de limpieza. Se puede realizar un análisis rápido con esta técnica; las mezclas de ácidos, p. ej., se pueden analizar en menos de tres minutos.

La titulación termométrica puede usarse para una amplia gama de análisis de titulación y está indicada para ocuparse de matrices de muestras agresivas debido al robusto sensor termométrico. El sensor no necesita mantenimiento porque las impurezas y otras interacciones no deseadas son muy reducidas, y no hay problemas de membrana ni diafragmas como sucede en otros métodos de titulación. La titulación termométrica es una solución ideal para muestras difíciles que no se pueden titular de forma potenciométrica, y también es la técnica de preferencia en situaciones en las que hay HF en las muestras.



2060 Process Analyzer

El 2060 Process Analyzer es un instrumento de análisis de química húmeda online que sirve para innumerables aplicaciones. Este instrumento de análisis de procesos ofrece un nuevo concepto de modularidad que consiste en una plataforma central, denominada "armario básico".

El armario básico consta de dos secciones. La sección superior contiene una pantalla táctil y un ordenador industrial. La sección inferior contiene la parte húmeda flexible donde se aloja el hardware para el análisis propiamente dicho. Si la capacidad básica de la parte húmeda no es suficiente para resolver un desafío analítico, entonces el armario básico puede ampliarse a hasta cuatro armarios más de parte húmeda para asegurar el espacio suficiente para resolver incluso las aplicaciones más difíciles. Los armarios adicionales pueden configurarse de tal manera que cada armario de parte húmeda puede combinarse con un armario de reactivos con detección de nivel integrada (sin contacto) para aumentar el tiempo de funcionamiento del instrumento de análisis.

El 2060 Process Analyzer ofrece diferentes técnicas de química húmeda: titulación, titulación Karl Fischer, fotometría, medida directa y métodos de adición de patrón.

Para cumplir con todos los requisitos del proyecto (o para satisfacer todas sus necesidades) se pueden proporcionar sistemas de preacondicionamiento de muestras para garantizar una solución analítica robusta. Suministramos prácticamente cualquier sistema de preacondicionamiento de muestras, como sistemas de refrigeración o calentamiento, reducción de presión y desgasificación, filtración, etc.