



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 363 685**

51 Int. Cl.:

C01G 23/00 (2006.01)

C01G 49/14 (2006.01)

C01G 49/00 (2006.01)

C01G 23/053 (2006.01)

C01G 23/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06809756 .7**

96 Fecha de presentación : **15.10.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1957408**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.08.2008**

54 Título: **Procedimiento de producción de productos de titanio.**

30 Prioridad: **11.10.2005 IL 171363**
11.10.2005 IL 171364
05.10.2006 IL 178477

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
11.08.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
11.08.2011

73 Titular/es: **JOMA INTERNATIONAL AS.**
7898 Limingen, NO
ASHER VITNER Ltd.

72 Inventor/es: **Vitner, Asher;**
Eyal, Aharon y
Mali, Revital

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 363 685 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de producción de productos de titanio

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de productos de titanio. Más particularmente, la presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de productos de titanio a partir de una solución de titanio de una corriente de baja calidad.

La producción industrial de titanio normalmente incluye una fase de cloración o sulfonación, en la que se usan minerales de titanio de alta calidad. En el procedimiento de cloración se usa HCl/Cl₂ para extraer el titanio de los minerales y el cloruro de titanio se destila; de esta manera, se produce un titanio altamente purificado. Sin embargo, la desventaja principal de este procedimiento es el alto coste de la destilación y purificación del cloruro de titanio.

10 El dióxido de titanio se usa ampliamente como un pigmento blanco con un mercado de aproximadamente 7 millones de dólares al año.

15 El óxido de titanio, que es un pigmento blanco, normalmente se produce a partir de minerales de titanio de alta calidad. El producto tiene que satisfacer niveles estrictos de contenido de impurezas, tamaño de partícula y distribución del tamaño de partícula. El tamaño de partícula de las partículas de óxido de titanio varía de varios nanómetros a varios cientos de nanómetros. El coste de la materia prima para la producción de estos productos es alto.

El procedimiento descrito en la presente divulgación posibilita la producción de óxido de titanio a partir de una corriente de titanio de baja calidad, usando una fase de purificación en la que se produce una sal doble de titanio.

20 El titanio metálico se produce a partir de minerales de titanio de alta calidad. El producto tiene que satisfacer niveles estrictos de contenido de impurezas. El coste de la materia prima para la producción de este producto es alto. Los minerales de titanio de baja calidad, o las corrientes de solución de baja calidad obtenidas a partir de procedimientos industriales, no se usan para la producción de estos productos.

25 Los procedimientos descritos en la presente divulgación sugieren la producción de productos de titanio a partir de una corriente de titanio de baja calidad, usando una fase de purificación en la que se produce una sal doble de titanio.

Una sal doble se define como un cristal que consiste en dos cationes y/o aniones diferentes. Normalmente, se caracteriza por una solubilidad significativamente menor, en comparación con las sales simples de sus componentes.

30 Goroshchenko, Ya. G (Double titanium and ammonium sulfates) Doklady Akademii Nauk SSSR (1956), 109 532-4 han estudiado la precipitación de una sal doble de Ti(IV) a partir de soluciones puras, y encontraron que se observa un efecto de salificación a altas concentraciones de sulfato de amonio o H₂SO₄, y la solubilidad de la doble sal se reduce.

35 La patente BR 20012509, autorizada por SILVA HELIO JOSE en 2003, separa el óxido de titanio de los otros cationes polivalentes presentes en la limenita, u otros minerales que contienen titanio. En este procedimiento propuesto, el Fe y Al se separan de la sal de titanio antes de la precipitación del Fe(III) en forma de una sal doble de amonio. La adición de sulfato de amonio a una solución obtenida lixiviando limenita con ácido sulfúrico, induce la precipitación de sales binarias (NH₄)Fe(SO₄)₂·12H₂O, (NH₄)₂TiO(SO₄)₂·H₂O, y (NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O juntas.

Las sales dobles pueden producirse a partir de un gran número de cationes polivalentes. Tanto titanio, como Fe(III) y Fe(II) producen sales dobles; y estas sales dobles normalmente precipitan juntas.

40 Dicha patente y artículos enseñan que las sales dobles de cationes polivalentes precipitan fácilmente, pero tienden a co-precipitar para formar un producto de baja pureza. La precipitación de la sal a bajas temperaturas puede disminuir la solubilidad de las sales dobles, aumentando de esta manera el rendimiento de precipitación de la sal doble de titanio, aunque se espera que disminuya la pureza del producto. El resultado es que no hay un procedimiento industrial para la purificación de sales de titanio usando la tecnología de sal doble.

45 De acuerdo con la presente invención, se descubrió sorprendentemente que una sal doble de titanio puede precipitarse en una solución que contiene una alta proporción de catión polivalente y, especialmente, Fe(II) y Fe(III), a un alto rendimiento y alta selectividad, para producir un producto con alta proporción de titanio a cationes polivalentes.

50 Se descubrió, sorprendentemente, que con el agua madre en la que la concentración de aniones es mayor del 20%, y en las que la proporción de catión monovalente a anión es entre 0,2 y 1,4, el rendimiento de cristalización es muy alto, mientras que la pureza de la sal doble es muy alta. Se descubrió también, sorprendentemente, que la sal doble producida podía lavarse con muy pocas pérdidas de titanio, para proporcionar un producto de una calidad suficiente para la producción de titanio metálico, materia prima para el titanio metálico u otros productos metálicos de alta pureza y de óxidos de titanio y sales de titanio. Esta alta pureza se obtiene a pesar del hecho de que tanto Fe(III)

como Fe(II) están presentes en grandes cantidades en la solución, y son capaces de formar sales dobles similares. A una mayor proporción de catión monovalente a anión la sal doble de hierro co-precipita con la sal doble de titanio, reduciendo de esta manera la pureza del producto.

5 La presente invención proporciona un procedimiento de purificación altamente eficaz, de bajo coste, en el que se consumen corrientes de titanio de baja calidad para la producción de titanio de alta calidad, materias primas para la producción de dióxido de titanio de alta calidad, titanio metálico de alta calidad y otros productos de titanio, tales como cloruro de titanilo, sulfato de titanilo y otras sales de titanio.

Divulgación de la invención

10 Con este estado de la técnica en mente, se proporciona ahora, de acuerdo con la presente invención, un procedimiento para la purificación industrial de una corriente de suministro de titanio de baja calidad, de pureza P1, mediante la formación de un precipitado de sal doble de titanio, de pureza P2, y una solución de titanio con pureza P3, en el que $P2 > P1 > P3$, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

15 i. formar, a partir de dicho suministro, un medio que comprende agua, ión titanio, un catión seleccionado entre el grupo que consiste en amonio, cationes de metales alcalinos, protones y una combinación de los mismos, y un anión seleccionado entre el grupo que consiste en OH, SO₄, HSO₄, haluros y una combinación de los mismos, medio formado que se caracteriza adicionalmente por la presencia de (a) un precipitado de doble sal que comprende ión titanio, al menos uno de dichos cationes y al menos uno de dichos aniones; y (b) una solución de titanio; y en el que la concentración de dicho anión en dicha solución de titanio es mayor del 15% y la proporción entre las concentraciones de dicho catión a dicho anión, en dicha solución de titanio, es mayor de 20 0,2 y menor de 1,6; y

ii. separar al menos una parte de dicho precipitado de dicha solución.

La expresión sal doble de titanio, como se usa en la presente memoria descriptiva, se refiere a un cristal que consiste en un anión y dos cationes diferentes, en el que uno de dichos cationes es titanio.

25 El término catión, como se usa en la presente memoria descriptiva, se refiere al catión monovalente presente en la sal doble.

El término anión, como se usa en la presente memoria descriptiva, se refiere al anión presente en la sal doble.

30 El término pureza, o P, se definirá como la proporción en peso entre el titanio y los metales polivalentes totales, en el que la pureza se presenta en varios casos en términos de porcentaje, por ejemplo P1, como se usa en la presente memoria descriptiva, se refiere a la pureza de la solución de suministro de titanio, y P2 se refiere a la pureza de la sal doble de titanio, y P3 se refiere a la pureza de la solución de titanio (que es el agua madre formada en la producción de la sal doble de titanio).

La expresión titanio metálico, usada en la presente memoria descriptiva, se denominará en la presente divulgación como titanio elemental, tal como en esponja de titanio, o cualquier otro producto metálico de titanio.

35 La expresión productos de titanio, usada en la presente memoria descriptiva, se refiere a diversos productos que contienen titanio, tales como hidróxido de titanio, oxihidróxido de titanio, cloruro de titanio, oxiclورو de titanio, sulfato de titanio, oxisulfato de titanio y otras sales orgánicas o inorgánicas de titanio.

40 De acuerdo con una realización de la presente invención, dicho suministro de titanio podría ser una solución de corriente de baja calidad de titanio, que se forma lixiviando minerales de titanio usando una solución ácida. De acuerdo con otra realización, dicho suministro de titanio comprende un ácido seleccionado entre el grupo que consiste en haluros de ácido, ácido sulfúrico, ácido nítrico o cualquier combinación de los mismos.

De acuerdo con otra realización de la presente invención, dicha solución de suministro comprende una corriente residual de procedimientos industriales y, en otra realización, dicho suministro de titanio comprende una corriente residual de un procedimiento de producción de titanio.

45 La presente invención proporciona, por lo tanto, un procedimiento altamente eficaz para la purificación de una corriente de suministro de titanio y, especialmente, de corrientes de titanio de baja calidad.

De acuerdo con otra realización, la presente invención comprende, adicionalmente, la etapa de procesar dicho precipitado para producir óxido de titanio.

Entre los productos de óxido de titanio están anatasa, rutilo y brookita.

50 De acuerdo con otra realización, la presente invención comprende adicionalmente la etapa de procesar dicho precipitado para producir productos de titanio distintos de óxido de titanio.

Entre los productos están Ti(OH)₄, TiOCl₂, TiOCl₂, TiCl₄, TiOSO₄, TiO(NO₃)₂, otras sales inorgánicas de titanio y

sales orgánicas de titanio.

En otras realizaciones preferidas de la invención, se proporciona un procedimiento que comprende la etapa adicional de procesar dicho precipitado para producir titanio metálico.

5 En realizaciones preferidas de la presente invención, dicha corriente de suministro de titanio es una solución residual acuosa.

En realizaciones preferidas de la presente invención, dicho suministro de titanio se forma lixiviando minerales de titanio, usando una solución ácida.

10 En una realización, la pureza de dicho suministro de titanio P1 está en el intervalo de entre aproximadamente el 10% y aproximadamente el 90%. Preferentemente P1 es menor del 60%. En realizaciones especialmente preferidas, P1 es menor del 50% y en otra realización preferida P1 es menor del 45%.

De acuerdo con una realización, dicho suministro de titanio incluye hierro, con una proporción Fe/Ti de al menos 0,25, y el precipitado de sal doble de titanio contiene una proporción Fe/Ti de menos de 0,02.

En realizaciones preferidas de la presente invención, P1 es menor de 70% y P2 es mayor de 95%.

15 En realizaciones especialmente preferidas de la presente invención, dicha corriente de suministro de titanio comprende protones y al menos un anión, seleccionado entre el grupo que consiste en haluros, sulfato, nitrato y una combinación de los mismos.

En realizaciones preferidas de la presente invención, dicha corriente de suministro de titanio comprende una corriente residual de un procedimiento industrial.

20 En algunas realizaciones preferidas de la presente invención, dicha corriente de suministro de titanio incluye hierro, y la proporción molar entre el hierro y el titanio en dicha corriente de baja calidad está en un intervalo de entre aproximadamente 0,2:1 y aproximadamente 3:1.

En dichas realizaciones preferidas, preferentemente la proporción molar entre titanio y hierro en dicha sal doble es mayor que la proporción en dicha corriente de suministro en un factor de al menos 5.

En algunas realizaciones preferidas de la presente invención, dicho catión en dicha sal doble es amonio.

25 En otras realizaciones preferidas de la presente invención, el catión en dicha sal doble se selecciona entre el grupo que consiste en sodio y potasio.

En algunas realizaciones preferidas de la presente invención, el anión en dicha sal doble se selecciona entre el grupo que consiste en OH, SO₄, HSO₄ y haluros.

30 En realizaciones preferidas de la presente invención dicho precipitado se selecciona entre el grupo que consiste en sales dobles de titanio y sales dobles básicas de titanio.

Preferentemente, dicho precipitado contiene al menos el 80% del titanio presente originalmente en dicha solución de corriente de baja calidad.

En realizaciones preferidas de la presente invención, la proporción P2/P3 es mayor de 2.

35 En una realización más preferidas de la presente invención, el precipitado contiene más del 85% del titanio presente en el suministro de titanio, y la proporción entre las impurezas polivalentes, es decir (1-P3)/(1-P2), es mayor de 10.

En una realización especialmente preferida de la presente invención, la proporción P2/P3 es mayor de 10.

En realizaciones preferidas de la presente invención, la temperatura de dicho medio formado está en el intervalo entre 0-80°C.

40 En realizaciones especialmente preferidas de la presente invención, la temperatura a la que se realiza dicho contacto está en el intervalo de 10-50°C.

En una realización más preferida de la presente invención, la temperatura a la que se realiza dicho contacto está en el intervalo de 20-40°C.

45 En realizaciones preferidas de la presente invención, dicha solución de titanio está modificada para formar productos seleccionados entre el grupo que consiste en hierro metálico, óxido de hierro y productos de otros cationes polivalentes presentes en dicha solución de suministro de titanio, en la que una de las fases de modificación es cristalización.

En dichas realizaciones preferidas, dicho producto que contiene hierro se selecciona preferentemente entre el grupo

de sal doble de hierro, óxido de hierro e hidróxido de hierro.

En dichas realizaciones preferidas, el anión de dicha sal de hierro doble se selecciona preferentemente entre el grupo que consiste en aniones monovalentes, aniones divalentes, aniones haluro, aniones sulfato y bisulfato y una combinación de los mismos.

- 5 En dichas realizaciones preferidas, el segundo catión de dicha sal de hierro doble se selecciona preferentemente del grupo que consiste en amonio, sodio y potasio.

En dichas realizaciones preferidas, dicho compuesto de catión polivalente se selecciona preferentemente entre el grupo que consiste en sales dobles neutras, sales dobles básicas, óxidos metálicos y un hidróxido metálico de dicho catión polivalente.

- 10 En algunas realizaciones preferidas de la presente invención, dicho procedimiento incluye adicionalmente una fase de lavado del precipitado con una solución, para formar un precipitado lavado purificado con una pureza P4, y una solución de lavado con una pureza P5, en el que $P4 > P2 > P5$.

- 15 De acuerdo con una realización preferida, dicha solución de lavado comprende el mismo anión y catión presentes en la sal doble de titanio, en la que el catión se selecciona entre el grupo que consiste en amonio, metales alcalinos y una combinación de los mismos, y el anión se selecciona entre el grupo que consiste en SO_4 , HSO_4 y haluros y una combinación de los mismos, y en la que la concentración de dicho anión es mayor del 15% y la proporción entre las concentraciones de dicho catión a dicho anión en dicha solución de titanio es mayor de 0,2 y menor de 1,6.

En dichas realizaciones preferidas, dicho lavado es, preferentemente, con una solución que comprende protones, amonio e iones sulfato.

- 20 En dicha realización preferida, la pureza del precipitado lavado es mayor del 99%.

En otras realizaciones preferidas de la presente invención, dicho procedimiento comprende adicionalmente la etapa de recristalizar dicho precipitado, opcionalmente prelavado, para formar un precipitado con una pureza de P6 y un agua madre con una pureza P7, en el que $P6 > P2 > P7$.

- 25 En dicha realización preferida, la pureza del precipitado recristalizado es mayor del 99% y, más preferentemente, mayor del 99,9%.

Preferentemente, dicha cristalización se induce mediante una acción seleccionada entre el grupo que consiste en adición de una sal de catión monovalente, adición de una base de catión monovalente, aumento de temperatura, dilución y una combinación de las mismas.

- 30 Preferentemente, dicha recristalización usa una solución que comprende, al menos, un catión y al menos un anión seleccionado entre los grupos de los mismos mencionados anteriormente en el presente documento.

En algunas realizaciones preferidas de la presente invención, para la producción de un óxido de titanio a partir de dicha solución de sal doble de titanio por precipitación de óxido de titanio, el procedimiento comprende las etapas de:

- 35 a. disolución de una sal doble de titanio en solución acuosa; y
 b. inducción de un cambio de las condiciones para precipitar óxido de titanio de dicha solución, en el que dicho cambio se selecciona entre el grupo que consiste en dilución, elevación de temperatura, aumento de pH y una combinación de los mismos.

En dicha realización preferida, preferentemente la proporción en peso entre la cantidad de titanio en dicho óxido de titanio y la que hay en dicha sal doble de titanio es mayor de 0,8.

- 40 En dichas realizaciones preferidas, dicha elevación de temperatura se refiere a aumentar la temperatura por encima de 80°C.

Preferentemente, la pureza de dicha sal doble de titanio (P2) es mayor del 80%.

En realizaciones especialmente preferidas de la presente invención, la pureza de dicha sal doble de titanio (P2) es mayor del 85%.

- 45 En una realización más preferida de la presente invención, la pureza de dicha sal doble de titanio (P2) es mayor del 95%.

En otras realizaciones preferidas de la presente invención, el procedimiento de procesar dicho precipitado incluye una fase de producción de óxido de titanio, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

- a. disolver una sal doble de titanio en solución acuosa; y

b. inducir un cambio de las condiciones, para formar la precipitación de hidróxido de titanio a partir de dicha solución, en el que dicho cambio se selecciona entre el grupo que consiste en dilución, elevación de temperatura, aumento de pH y una combinación de las mismas.

c. transformar el ácido titánico en óxido de titanio.

- 5 En dicha realización preferida, preferentemente dicho óxido de titanio contiene al menos el 70% del titanio que estaba presente en dicho suministro de titanio.

Preferentemente, el óxido de titanio está en forma de nano-partículas en el intervalo medio de 5-100 nanómetros.

En una realización preferida de la presente invención, el óxido de titanio está en forma de nanopartículas en el intervalo medio de 100-300 nanómetros.

- 10 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el suministro de titanio está compuesto por, entre otras cosas, cationes polivalentes y también Fe.

De acuerdo con algunas realizaciones preferidas, la concentración residual de sulfato de amonio está por encima del 20%, y la proporción de NH_4/SO_4 residual en la solución de titanio está en el intervalo de 0,2:1 a 3,1:1 y, más preferentemente, en el intervalo de entre 0,2:1 y 1,4:1 y aún más preferentemente en el intervalo de 0,2:1 a 0,7:1.

- 15 Preferentemente, el precipitado formado se selecciona entre el grupo que consiste en sales dobles de titanio y sales dobles básicas de titanio. Se prefieren especialmente realizaciones en las que dicho precipitado contiene al menos el 80% del titanio que estaba presente en dicho suministro de titanio, más preferentemente al menos el 85%.

En una realización preferida, el suministro de titanio contiene una proporción Fe/Ti de al menos 0,25 y el precipitado de sal doble de titanio contiene una proporción Fe/Ti de menos de 0,04 y, más preferentemente, de menos de 0,02.

- 20 En una realización preferida, P1 es menor del 70% y P2 es mayor del 95%.

Tanto Ti(IV), como Fe(II) y Fe(III) forman sales dobles, y tienden a co-precipitar juntos. Solo al final de la concentración de la segunda sal, presente en la sal doble, en la que el catión es amoníaco o álcali, y el anión es un anión de sal doble.

- 25 En una solución de titanio, que es mayor del 10%, y a una segunda proporción de catión a anión de entre 0,1 y 1,6, la sal doble de titanio se precipita a alta pureza. A proporciones fuera de ese intervalo el Fe(III) y, especialmente, el Fe(II), co-precipitan con la sal doble de Ti. Esta condición específica posibilita la precipitación de la sal doble de titanio a un alto rendimiento. El rendimiento de precipitación aumenta con el aumento de la concentración de la segunda sal residual y la pureza es la mayor en el estrecho intervalo de proporción catión/anión entre 0,2 y 0,8.

- 30 Preferentemente, la pureza de dicho precipitado, P2, es mayor del 80%. En realizaciones especialmente preferidas, la pureza es mayor del 90% y, más preferentemente, es de una pureza P2, mayor del 95%.

De acuerdo con una realización preferida, el medio comprende iones sulfato, en el que la proporción molar entre el catión (amoníaco o metales alcalinos) a SO_4^- es mayor de 0,2 y menor de 1,4 y, de acuerdo con otra realización preferida, mayor de 0,4 y menor de 0,8.

- 35 En una realización preferida adicional, la sal doble de titanio es sulfato de amonio y titanio, y dicha tercera solución usada para lavar el precipitado comprende protones, amoníaco y sulfato a una proporción de amoníaco a SO_4 de entre 0,2 a 1,4. De acuerdo con otra realización preferida, la solución contiene también titanio.

Preferentemente, dicha solución para disolver dicho precipitado comprende un catión que se selecciona entre el grupo que consiste en amonio y metales alcalinos y una combinación de los mismos, y un anión seleccionado entre el grupo que consiste en OH, SO_4 , HSO_4 , haluros y haluros de ácido y una combinación de los mismos.

- 40 De acuerdo con otra realización preferida, dicha solución comprende agua.

En una realización preferida, la proporción final de anión a catión en la solución de lavado es entre 0,2 y 1,4.

El precipitado puede disolverse en agua o cualquier otra solución, y la sal que contiene el anión y el catión presentes en la sal doble, se añade para crear una concentración final de sal mayor del 10% y, más preferentemente, mayor del 20% y, aún más preferentemente, mayor del 30% y proporciones de catión a anión de entre 0,2 y 1,4.

- 45 En realizaciones especialmente preferidas de la presente invención, procesar dicho precipitado incluye una fase de producción de cloruro de titanio, que comprende las etapas de:

- i. disolución de una sal doble de titanio y una sal de Cl en un disolvente o cantidad mínima de agua; y
- ii. destilación del TiCl_4 de dicha solución.

En otra realización preferida adicional, la sal doble de titanio se pone en contacto con una base a una temperatura menor que para precipitar el ácido titánico. El precipitado se lava y se disuelve en ácido.

5 En una realización preferida, el ácido es HCl y el producto es cloruro de titanilo. En otra realización preferida, el ácido es H_2SO_4 y el producto es sulfato de titanilo y en otra realización preferida el ácido es un ácido orgánico o cualquier ácido inorgánico.

En otra realización preferida adicional, dicho cloruro de titanio contiene al menos el 70% del titanio que estaba presente en dicha solución de suministro de titanio, y más preferentemente al menos el 85%.

Además, de acuerdo con una primera realización preferida, dicho cloruro de titanio o cloruro de titanilo se usan adicionalmente para la producción de titanio metálico.

10 De acuerdo con otra realización preferida, el titanio metálico se produce a partir de cualquier sal de titanio que se produzca y, más preferentemente, directamente a partir de la solución de sal doble de titanio, por reducción usando el procedimiento de Kroll, con Na o Mg como agentes reductores, o cualquier otro procedimiento de reducción convencional.

15 De acuerdo con una realización preferida, el producto es titanio elemental, tal como esponja de titanio o lingotes de titanio, o cualquier otro producto de titanio elemental.

De acuerdo con una realización preferida, dicha solución de titanio se modifica por cristalización para formar productos seleccionados entre el grupo que consiste en hierro metálico, óxido de hierro y productos de otros cationes polivalentes presentes en dicho suministro de titanio.

20 De acuerdo con otra realización preferida, dicho producto que contiene hierro se selecciona entre el grupo que consiste en una sal de hierro doble, óxido de hierro e hidróxido de hierro.

De acuerdo con una realización preferida, el anión que comprende dicha sal de hierro doble se selecciona entre el grupo que consiste en aniones monovalentes, aniones divalentes, aniones de haluro, aniones sulfato y bisulfato y una combinación de los mismos.

25 De acuerdo con otra realización preferida, el segundo catión de dicha sal de hierro doble se selecciona entre el grupo que consiste en amonio, sodio y potasio.

De acuerdo con una realización preferida, dicha segunda solución se modifica mediante una fase de cristalización para formar productos de otros cationes polivalentes presentes en dicho suministro de titanio, seleccionados entre el grupo que consiste en sales dobles neutras de su catión, sales dobles básicas, óxidos metálicos o hidróxidos metálicos de su catión.

30 De acuerdo con otra realización preferida, dicha fase de cristalización se induce mediante una etapa seleccionada entre el grupo que consiste en adición de sal de catión monovalente, adición de una base de catión monovalente, aumento de temperatura, dilución y una combinación de las mismas.

35 En otro aspecto más de la presente invención, se proporciona ahora un procedimiento para la producción de titanio metálico a partir de una solución de sal doble de titanio, por reducción de la sal doble de titanio, que comprende las etapas de:

- i. disolución de una sal doble de titanio en solución;
- ii. inducción de condiciones de reducción, para reducir el titanio en la sal doble de dicha solución; y
- iii. procesamiento adicional del metal elemental.

40 De acuerdo con una realización preferida, la proporción entre la cantidad de titanio total en dicho titanio metálico, o cloruro de titanio, es mayor de 0,8 de la cantidad inicial y, más preferentemente, mayor de 0,95.

De acuerdo con una realización preferida, dichos procedimientos de reducción se refieren a aumentar la temperatura por encima de 80°C. En realizaciones especialmente preferidas, dicha elevación de temperatura se refiere a aumentar la temperatura por encima de 200°C y, más preferentemente, aumentar la temperatura por encima de 250°C.

45 Aunque la invención se describirá ahora en conexión con ciertas realizaciones preferidas en los siguientes ejemplos y con referencia a las figuras adjuntas, de manera que los aspectos de la misma se entiendan y aprecien mejor, no se pretende limitar la invención a estas realizaciones particulares. Al contrario, se pretende cubrir todas las alternativas, modificaciones y equivalentes que puedan incluirse dentro del alcance de la invención como se define mediante las reivindicaciones adjuntas. De esta manera, los siguientes ejemplos, que incluyen realizaciones preferidas, servirán para ilustrar la práctica de la presente invención, entendiéndose que las situaciones particulares mostradas son a modo de ejemplo y únicamente para fines de análisis ilustrativo de las realizaciones preferidas de

50

la presente invención, y se presentan para proporcionar lo que se cree que es la descripción más útil y más fácilmente entendida de los procedimientos de formulación, así como de los principios y aspectos conceptuales de la invención.

En los dibujos:

5 Las Figuras 1-3 presentan diagramas de flujo de realizaciones de la presente invención.

La Figura 1 presenta un diagrama de flujo de uno de los procedimientos preferidos de acuerdo con las realizaciones de la presente invención. En la Fase 1, los minerales de titanio se lixivian usando una solución ácida para formar una solución de suministro de titanio, de sal de titanio, en la que el ácido se selecciona entre el grupo que consiste en haluros de ácido, ácido sulfúrico, ácido nítrico o cualquier combinación de los mismos. Por simplificación, el ácido en la presente figura se eligió para que fuera ácido sulfúrico. Salen dos corrientes de la fase de lixiviado: una corriente residual, que contiene sólidos sin disolver, y una corriente definida como el suministro de titanio, que entra en la Fase 2 - la fase de precipitación.

Como alternativa al procedimiento en el que el suministro de titanio se forma en la fase de lixiviado, en otra realización preferida de la presente invención, una corriente residual de un procedimiento de producción de titanio, o corrientes residuales de un procedimiento de producción de hierro, se introduce en la Fase 2 a la fase de precipitación.

En la Fase 2 (la fase de precipitación), dicho medio se forma mezclando el suministro de titanio con un reactivo seleccionado entre el grupo que consiste en un anión y un catión monovalente, en el que el catión de la sal se elige entre el grupo que consiste en amonio, metales alcalinos y una combinación de los mismos, y el anión de la sal se selecciona entre el grupo que consiste en OH, SO₄, HSO₄, haluro y una combinación de los mismos, para formar una sal doble de titanio que precipita y un agua madre que se denomina aquí solución de titanio.

Para simplificación, la Figura 1 demuestra la adición de una solución que contiene (NH₄)₂SO₄ a la Fase 2.

En una realización preferida, esta fase se realiza en un intervalo de temperatura de 0-80°C, en otra realización preferida, esta fase se realiza en un intervalo de temperatura de 10-50°C y, en otra realización preferida adicional, en el intervalo de 20-40°C.

Dos corrientes salen de la fase de precipitación: la sal doble de titanio formada, que precipita, y la solución de titanio. La proporción molar entre el amoníaco y el SO₄⁻ en el agua madre, en una realización preferida, es mayor de 0,2 y menor de 1,4 y, en otra realización preferida, es mayor de 0,4 y menor de 0,8.

En la presente figura, el segundo catión en dicha sal doble de titanio es amonio, mientras que en otra realización preferida más se selecciona entre el grupo que consiste en sodio, potasio o cualquier metal alcalino.

Esta fase es muy eficaz. En una realización preferida, dicha sal doble de titanio comprende, al menos, el 80% del titanio que estaba presente en dicho suministro de titanio, más preferentemente al menos el 85%.

Además, esta fase se caracteriza por la formación de una sal doble de titanio muy pura en su interior, siendo su pureza (P2) mayor del 80%, preferentemente mayor del 85%, más preferentemente mayor del 90% y, en la realización más preferida, es mayor del 95%, en el que la proporción P2/P3 es mayor de 2, más preferentemente mayor de 5 y aún más preferentemente mayor de 10.

Dos corrientes salen de la fase de precipitación: la sal doble de titanio formada, que precipita, y una solución que entra en la Fase 5.

Al menos una parte de la sal doble de titanio formada, que precipita en la Fase 2, se separa de dicha solución y entra en la Fase 3 para una fase de lavado. En esta fase, la sal doble se lava con una tercera solución para formar un precipitado purificado de sal de titanio, con una pureza de titanio de P4 y una solución de lavado con una pureza de P5, en la que P4 > P2 > P5.

La tercera solución comprende el mismo catión y anión usados en la fase de precipitación (Fase 2). En una realización preferida, y como se indica en la presente Figura, esta solución contiene NH₄HSO₄ y H₂SO₄, en la que en una realización preferida específica la proporción molar SO₄/HSO₄ es menor de 2.

La Figura 1 muestra que dicha tercera solución es una corriente de reciclado que sale de la Fase 4. Además, esta figura muestra que dicha solución de lavado sale de la fase de lavado y una parte de la misma se recicla de vuelta a la Fase 2, con la adición de NH₄OH y otra parte de su reciclado de vuelta a la fase de lixiviado, Fase 1, con la adición de H₂SO₄.

50 El precipitado de sal doble de titanio se introduce después en las fases de disolución y re-precipitación (Fase 4) para formar el precipitado de sal de titanio purificada, con una pureza de titanio de P6 y una segunda solución de lavado, con una pureza de titanio P7, en la que P6 > P2 > P7.

En una realización preferida, la solución en esta fase comprende el mismo catión y anión usados en la Fase 2. De acuerdo con otra realización, dicha solución comprende NH_4HSO_4 y H_2SO_4 , que se recicla de vuelta a la Fase 3. De acuerdo con otra realización, y como se describe en la Figura 1, dicha solución es agua.

5 En una realización preferida, la fase de recristalización se induce mediante una etapa seleccionada entre el grupo que consiste en dilución, calentamiento, aumento de pH o una combinación de los mismos. El producto de titanio que sale de la fase de recristalización contiene, al menos, el 70% del titanio que estaba presente en dicha solución de fuente de baja calidad, más preferentemente al menos el 85%. En otra realización preferida, el producto de titanio es cloruro de titanio o cloruro de titanilo, de una pureza suficiente para producir titanio metálico.

10 En una realización preferida, dicha segunda solución que sale de la Fase 2 se modifica para formar productos seleccionados entre el grupo que consiste en hierro metálico, óxido de hierro y productos de otro catión polivalente presentado en la fuente de baja calidad de suministro de titanio.

15 La Figura 2 presenta un diagrama de flujo de uno de los procedimientos preferidos de acuerdo con las realizaciones de la presente invención. Esta figura es muy similar a la Figura 1, sin embargo, en lugar de la fase de Lavado de la sal doble de titanio (Fase 3) esta figura presenta etapas de Disolución y Re-Cristalización para la purificación final de la sal doble de titanio.

La Figura 3 presenta un diagrama de flujo de uno de los procedimientos preferidos de acuerdo con la presente invención, para un procedimiento de la producción de un metal de titanio a partir de la solución de sal doble de titanio, que comprende las etapas de disolución de una sal doble de titanio en solución, e inducir las condiciones para destilar cloruro de titanio a partir de dicha solución.

20 De acuerdo con una realización preferida del procedimiento; el anión de la sal doble de titanio es cloruro y el cloruro de titanio se destila fuera de la sal, tal cual, o después de la adición de agua y/o disolvente.

De acuerdo con otra realización preferida del procedimiento, el anión de la sal doble de titanio es sulfato y el cloruro de titanio o cloruro de titanilo se producen mediante la adición de sal cloruro o HCl y agua y/o disolvente.

25 De acuerdo con otra realización preferida del procedimiento, la sal doble de titanio se reduce mediante el procedimiento de Kroll para producir titanio elemental.

La Fase 1 presenta disolución de una sal doble de titanio en una solución acuosa. Por simplificación, se indicó que esta corriente en esta figura era agua.

Descripción de las realizaciones preferidas

EJEMPLO 1 (Referencia)

30 Se añadieron diversas cantidades de la solución obtenida lixiviando limenita con ácido sulfúrico, diversas cantidades de amoníaco y de $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$ en matraces. Los matraces se agitaron a 25°C durante 20 minutos o 1,5 horas. Se formó un precipitado. La composición de la solución de limenita lixiviada se presenta en la Tabla 1 y la del precipitado y la solución de titanio en las Tablas 2 y 3.

Tabla 1

$\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	FeSO_4
%p	%p	%p
11,0	2,0	8,17

35

Tabla 2 Resultados después de 1,5 horas a TA

Nº	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ %p	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ %p Final	$\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ %p en solución	$\text{Fe}^{+3}_2(\text{SO}_4)_3$ %p en solución	$\text{Fe}^{+2}\text{SO}_4$ %p en solución	Fe^{+2}/Ti en los cristales mol/mol
1	24	9,59	1,3	2,5	2,76	0,88
2	21	6,01	2,2	2,3	4,80	0,60

Tabla 3 Resultados después de 20 minutos

Nº	(NH ₄) ₂ SO ₄ %p	(NH ₄) ₂ SO ₄ %p Final	Ti(SO ₄) ₂ %p en solución	Fe ⁺³ ₂ (SO ₄) ₃ %p en solución	Fe ⁺² SO ₄ %p en solución	Fe ⁺² /Ti en los cristales mol/mol
4	20	4,73	1,9	2,3	3,37	0,83
5	24	8,34	1,0	2,7	2,11	0,96
6	28	13,14	0,8	2,4	0,98	1,1

5 El ejemplo nos enseña que los cationes Fe y los cationes titanio co-precipitan en forma de sales dobles a concentraciones de titanio y Fe residuales bajas, o concentraciones de sulfato de amonio residuales bajas para formar una sal doble impura.

EJEMPLO 2

Se añadieron diversas cantidades de soluciones obtenidas lixiviando limenita con ácido sulfúrico, amoniaco y (NH₄)₂SO₄ en matraces. Los matraces se agitaron a 25°C durante 1,5 horas. Se formó un precipitado. La composición del precipitado y la solución se presentan en la Tabla 4.

10

Tabla 4 Resultados después de 1,5 horas a TA

Nº	(NH ₄) ₂ SO ₄ %p	(NH ₄) ₂ SO ₄ %p Final	Ti(SO ₄) ₂ %p en solución	Fe ⁺³ ₂ (SO ₄) ₃ %p en solución	Fe ⁺² SO ₄ %p en solución	Fe ⁺² /Ti en los cristales mol/mol
3	17	4,79	3,7	2,6	7,92	0,05

El ejemplo nos enseña que la precipitación de la sal de titanio de alta pureza puede obtenerse incluso en una solución en la que la concentración de Fe residual es mucho mayor que la de Ti.

EJEMPLO 3

15 Se añadieron diversas cantidades de soluciones obtenidas lixiviando limenita con ácido sulfúrico, amoniaco y (NH₄)₂SO₄ en matraces. Los matraces se agitaron a 25°C durante 1,5 horas. Se formó un precipitado. La composición del precipitado y la solución se presentan en la Tabla 5.

Tabla 5

Nº	Inicial		Final				Fe ⁺² /Ti en los cristales mol/mol
	Ti(SO ₄) ₂ %p en solución	(NH ₄) ₂ SO ₄ , %p	(NH ₄) ₂ SO ₄ %p Final Calculado	Ti %p	Fe ₂ (SO ₄) ₃ %p	FeSO %p	
7	20,5	23	16	1,5	3,8	1,7	0,41
8	20,5	19	12	2,7	4,0	5,8	0,09
9	20,5	13	7,3	9,0	4,3	7,0	0,00
10	20,5	16	8,8	3,9	3,9	6,7	0,02

20 El ejemplo nos enseña que la proporción entre amoniaco residual y sulfato residual tiene un efecto drástico sobre la pureza de la sal doble.

EJEMPLO 4

25 Se añadieron diversas cantidades de soluciones obtenidas lixiviando limenita con ácido sulfúrico y (NH₄)₂SO₄ en matraces. Los matraces se agitaron a 30°C durante 20 minutos. Se formó un precipitado. La composición de la solución inicial se presenta en la Tabla 6 y la de los resultados en la Tabla 7.

Tabla 6 Condiciones iniciales

Nº	Concentración en las soluciones de lixiviado			
	(NH ₄) ₂ SO ₄ %p	Ti(SO ₄) ₂ %p	Fe ₂ (SO ₄) ₃ %p	FeSO ₄ %p
1	14,8	6,5	5,3	6,3
2	14,4	12,1	5,1	6,1
3	14,4	18,1	4,9	5,9

Tabla 7 Resultados

(NH ₄) ₂ SO ₄ %p en solución (añadido)	Ti(SO ₄) ₂ %p en solución	Fe ₂ (SO ₄) ₃ %p en solución	FeSO ₄ %p en solución	Fe ⁺² /Ti en cristales mol/mol
13	6,7	6,2	6,01	0,00
10	5,1	6,0	5,62	0,02

- 5 El ejemplo nos muestra que a la proporción NH₄/SO₄ residual correcta, el precipitado está prácticamente libre de Fe, incluso a una proporción Fe/Ti muy alta en solución.

EJEMPLO 5.1

- 10 Se añadieron diversas cantidades de soluciones obtenidas por lixiviado de limenita con ácido sulfúrico, amoníaco y (NH₄)₂SO₄ en matraces. Los matraces se agitaron a 25°C durante 1,5 horas. Se formó un precipitado. La composición del precipitado y la solución se presentan en la Tabla 8.

Tabla 8

Nº	Inicial		Final (calculado para la solución inicial)				Fe ⁺² /Ti en los cristales, calculado, mol/mol
	Ti(SO ₄) ₂ %p en solución	(NH ₄) ₂ SO ₄ , %p	(NH ₄) ₂ SO ₄ %p Final	Ti %p	Fe ₂ (SO ₄) ₃ %p	FeSO ₄ %p	
1	20,5	23	16	1,5	3,8	1,7	0,41
2	20,5	22	13	2,5	4,0	5,4	0,19

EJEMPLO 5.2

- 15 El cristal obtenido en el Vial Nº 2 y la solución de NH₄HSO₄ al 20% se añadieron a un vial. El vial se agitó durante 20 minutos a 30°C. La composición del sólido se presenta en la Tabla 9.

Tabla 9

Nº	Inicial			Final en el sólido		
	Ti(SO ₄) ₂ %p en solución	NH ₄ HSO ₄ %p en solución	Fe(II)/Ti %p	Fe ₂ (SO ₄) ₃ %p	FeSO ₄ %p	Fe ⁺² /Ti en los cristales, calculado, mol/mol
1	20,5	20	0,41	~0	0,01	0
2	20,5	20	0,19	~0	0,03	0,02

EJEMPLO 5.3

Se disolvieron 2,0 g de la sal doble obtenida en el Ejemplo 5.2 en 10 g de agua. La solución se calentó a 169°C. Se formó un precipitado. La concentración de Ti en la solución restante era de aproximadamente el 0,05%.

EJEMPLO 6

- 5 Se disolvieron 2,0 g de la sal doble obtenida en el Ejemplo 5.1 en 2 g de agua. Se añadió una solución de NaOH 0,2 M, lentamente, a un pH de 4,2. Se formó un precipitado. El precipitado se separó y se lavó, y se encontró que era ácido titánico.

Se añadió una solución de HCl 4 N a la solución para formar una solución de cloruro de titanilo.

EJEMPLO 7

- 10 Se disolvieron 2,0 g de sal doble obtenida en el Ejemplo 5.2 en 2 g de agua. Se añadió una solución de NaOH 0,2 M, lentamente, a un pH de 4,2. Se formó un precipitado. El precipitado se separó y se lavó, y se encontró que era ácido titánico.

Se añadió una solución de H₂SO₄ 4 N a la solución para formar una solución de sulfato de titanilo.

EJEMPLO 8

- 15 Se disolvieron 2,0 g de la sal doble obtenida en el Ejemplo 5,2 en 2 g de agua. Se añadió una solución de NaOH 0,2 M, lentamente, a un pH de 4,2. Se formó un precipitado. El precipitado se separó y se lavó, y se encontró que era ácido titánico. El precipitado se lavó con propanol.

Se añadió una solución concentrada de H₂SO₄ a la solución para formar una solución de sulfato de titanilo. Se añadió Mg metálico a la solución. El titanio metálico precipitó mientras se formaba la sal de magnesio.

- 20 **EJEMPLO 9**

Se disolvieron 2,0 g de la sal doble obtenida en el Ejemplo 5.2 en 2 g de agua. Se añadió una solución de NaOH 0,2 M, lentamente, a un pH de 4,2. Se formó un precipitado. El precipitado se separó y se lavó, y se encontró que era ácido titánico.

Se añadió una solución de sulfonato de laurilo a la solución para formar una sal de titanilo orgánica.

- 25 Resultará evidente para los expertos en la materia que la invención no se limita a los detalles de los ejemplos ilustrativos anteriores, y que la presente invención puede realizarse en otras formas específicas, sin alejarse de los atributos esenciales de la misma y que, por lo tanto, se desea que las presentes realizaciones y ejemplos se consideren en todos los aspectos como ilustrativos y no como restrictivos, haciéndose referencia a las reivindicaciones adjuntas, en lugar de a la descripción anterior, y todos los cambios incluidos dentro del significado y el intervalo de equivalencia de las reivindicaciones, por lo tanto, se pretende que estén abarcados en las mismas.
- 30

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la purificación industrial de una corriente de suministro de titanio, de pureza P1, mediante la formación de un precipitado de sal doble de titanio, de pureza P2, y una solución de titanio con pureza P3, en el que $P2 > P1 > P3$, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:
 - 5 i. formar, a partir de dicho suministro, un medio que comprende agua, ión titanio, un catión seleccionado entre el grupo que consiste en amonio, cationes de metales alcalinos, protones y una combinación de los mismos, y un anión seleccionado entre el grupo que consiste en OH, SO₄ y H₂SO₄, haluros y una combinación de los mismos, medio formado que está **caracterizado** adicionalmente **por** la presencia de (a) un precipitado de sal doble que comprende ión titanio, al menos uno de dichos cationes y al menos uno de dichos aniones; y (b) una
 - 10 solución de titanio; y en el que la concentración de dicho anión en dicha solución de titanio es mayor del 15% y la proporción entre las concentraciones de dicho catión y dicho anión en dicha solución de titanio es mayor de 0,2 y menor de 1,6;
 - ii. separar al menos una parte de dicho precipitado de dicha solución y, opcionalmente
 - 15 iii. procesar dicho precipitado para producir óxido de titanio, un producto de titanio distinto de óxido de titanio o titanio metálico.
2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha corriente de suministro de titanio se selecciona entre un grupo que consiste en el producto del lixiviado de minerales de titanio con una solución ácida; una solución residual acuosa; una solución que comprende una corriente de subproducto de un procedimiento industrial; y una solución que comprende protones y, al menos, un anión seleccionado entre el grupo que consiste
 - 20 en haluros, sulfato, bisulfato, nitrato y una combinación de los mismos.
3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que P1 es menor del 50%.
4. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que P1 es menor del 70%, P2 es mayor del 95% o ambos.
5. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la corriente de suministro de titanio comprende
 - 25 hierro con una proporción molar Fe/Ti de al menos 0,25 y en el que dicha proporción en dicho precipitado de sal doble de titanio es menor de 0,02.
6. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha corriente de suministro de titanio comprende hierro, y en el que la proporción molar Fe/Ti en dicha corriente de suministro está en un intervalo entre aproximadamente 0,2:1 y aproximadamente 3:1, o comprende al menos un 2% en peso de cationes hierro.
7. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que dicha corriente de suministro de titanio comprende hierro, y en el que la proporción molar Fe/Ti en dicha corriente de suministro está en un intervalo entre
 - 30 aproximadamente 0,2:1 y aproximadamente 3:1 y en el que la proporción molar Fe/Ti en dicho precipitado de sal doble es menor que la proporción en dicha corriente de suministro en un factor de al menos 5.
8. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho precipitado contiene, al menos, el 80% del titanio presente originalmente en dicha corriente de suministro.
9. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la proporción P2/P3 es mayor de 10.
10. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la temperatura de dicho medio formado está en el intervalo de entre 20-40°C.
11. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende adicionalmente al menos uno de:
 - 40 a. la etapa de lavar dicho precipitado por separado, para formar el precipitado lavado con una pureza de P4, y una solución de lavado con una pureza de P5, en el que $P4 > P2 > P5$; y
 - b. la etapa de recristalizar dicho precipitado, opcionalmente pre-lavado, para formar un precipitado con una pureza de P6 y un agua madre con una pureza de P7, en el que $P6 > P2 > P7$.
12. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende adicionalmente las etapas de:
 - 45 a. disolver una sal doble de titanio en solución acuosa; y
 - b. inducir la precipitación de óxido de titanio a partir de dicha solución, mediante una acción seleccionada entre el grupo que consiste en dilución, elevación de temperatura, aumento de pH y una combinación de los mismos.
13. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho óxido de titanio comprende nanopartículas, en un intervalo de tamaño medio de 5-100 nanómetros, o nanopartículas en un intervalo de tamaño medio de 100-
 - 50 300 nanómetros.

14. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho óxido de titanio contiene, al menos, el 70% del titanio que estaba presente en dicha solución de corriente de suministro de titanio.

5 15. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende adicionalmente una etapa de procesar dicha solución de titanio para formar un producto seleccionado entre el grupo que consiste en hierro metálico, óxidos de hierro, sal doble de hierro, hidróxido de hierro distinto del producto de hierro, productos de otros cationes polivalentes presentes en dicha solución de suministro de titanio y sus combinaciones, comprendiendo dicho procedimiento cristalización.

FIGURA 1

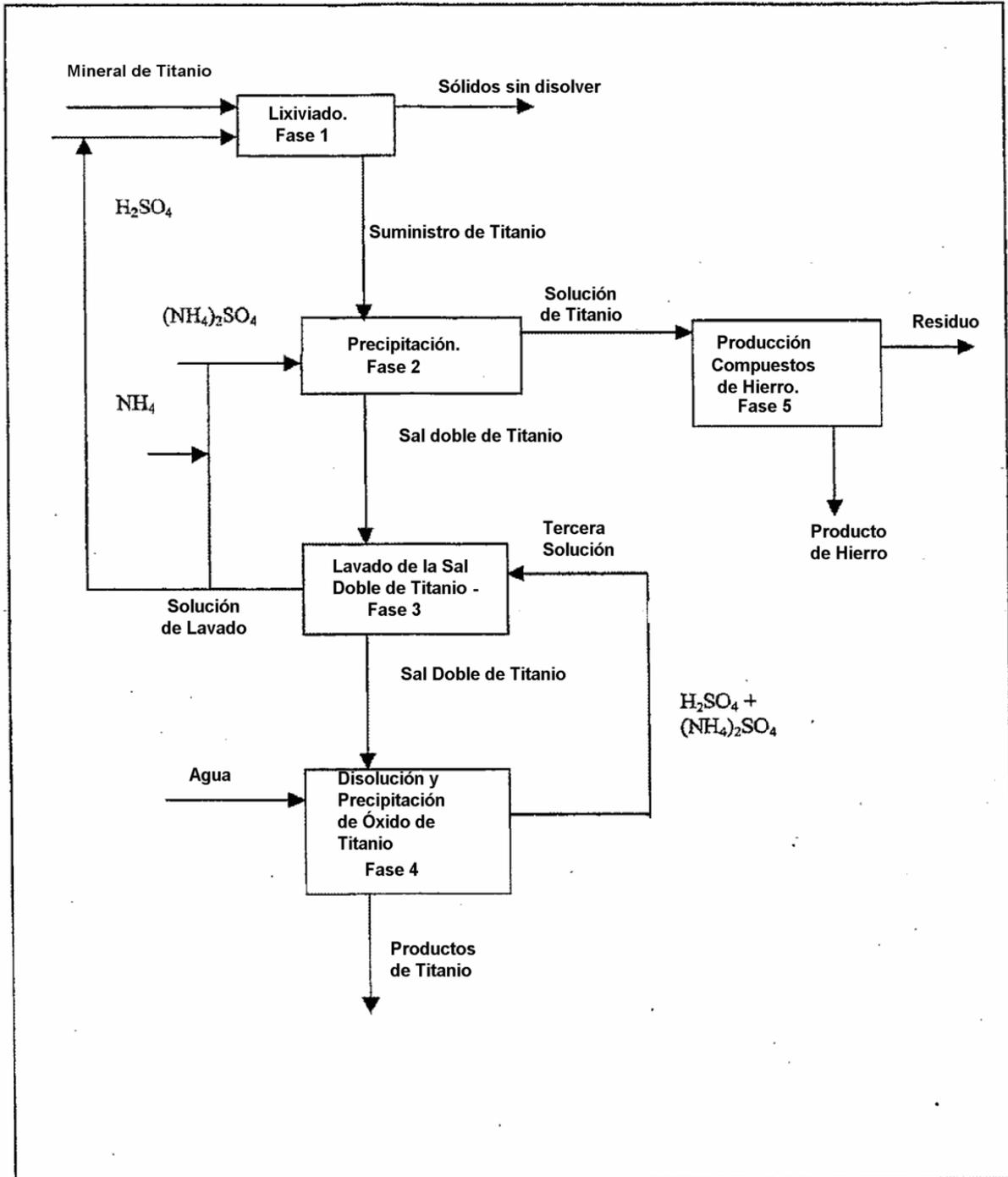


FIGURA 2

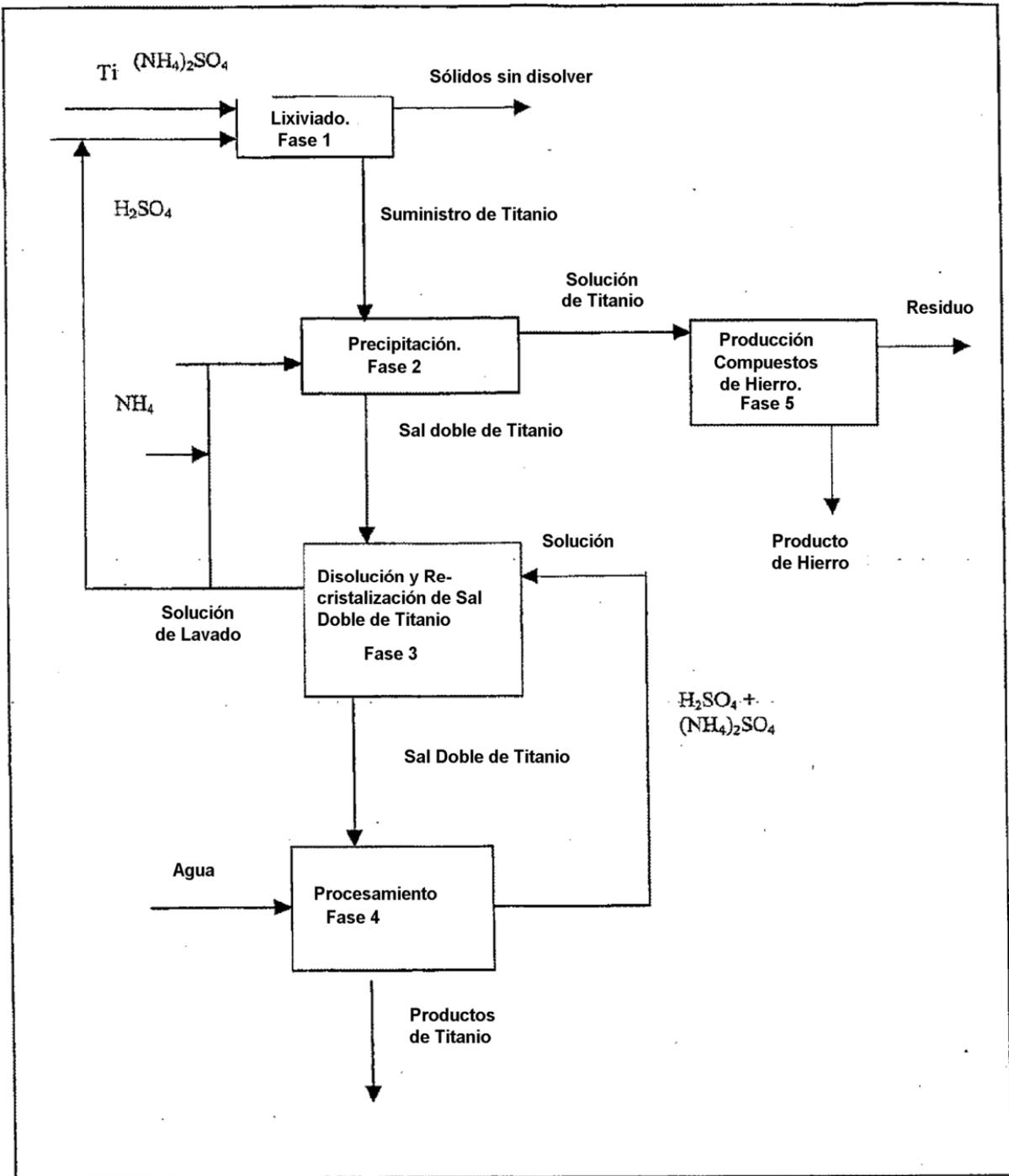


FIGURA 3

