

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
FACULTAD DE QUIMICA



---

APORTACION AL ESTUDIO DE UN MINERAL PRO-  
CEDENTE DE LA MINA LA PLAZUELA DEL MUNI-  
CIPIO DE PEÑA BLANCA DEL EDO. DE QUERETARO  
PARA SER PROCESADO EN UN HORNO DE  
TOSTACION CONTINUA

T E S I S

Que Para Obtener el Título de  
INGENIERO QUIMICO  
P r e s e n t a

JUAN MANUEL TINOCO FRAGOSO

México, D. F.

1979



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.

CLAS TESIS 1979  
ABO M.T. 339.33  
FONDA 342  
PREC \_\_\_\_\_  
• \_\_\_\_\_



JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: PROF. ALBERTO OBREGON PEREZ  
VOCAL: PROF. RENAN PEREZ PRIEGO  
SECRETARIO: PROF. HUMBERTO RODRIGUEZ CALDERA  
1er. SUPLENTE: PROF. GUILLERMO ALCAYDE LACORTE  
2do. SUPLENTE: PROF. CARLOS RODRIGUEZ CALDERA

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA

-Centro de Investigación de Materiales de la UNAM.

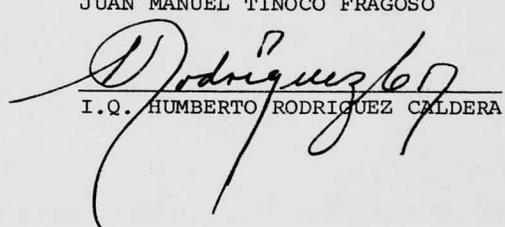
-Museo de Geología de la UNAM.

Instituto de Geología de la UNAM.

SUSTENTANTE

  
\_\_\_\_\_  
JUAN MANUEL TINOCO FRAGOSO

ASESOR

  
\_\_\_\_\_  
I.Q. HUMBERTO RODRIGUEZ CALDERA

" CON PROFUNDO AMOR Y

AGRADECIMIENTO A MIS PADRES

A CUYO SACRIFICIO DEBO TODO "

QUIERO MANIFESTAR MI AGRADECIMIENTO A LAS -  
SIGUIENTES PERSONAS.

AL. I.Q. HUMBERTO RODRIGUEZ CALDERA A QUIEN  
LE DEBO LA DIRECCION Y ASESORAMIENTO DEL --  
TRABAJO REALIZADO.

AL PROF. EDUARDO SCHMITTER V. POR LAS FACI-  
LIDADES Y CONSEJOS BRINDADOS DURANTE EL DE-  
SARROLLO DEL TRABAJO.

Y A TODAS AQUELLAS PERSONAS QUE ME BRINDA--  
RON SU ORIENTACION Y APOYO DURANTE MI FOR--  
MACION, Y PARA QUE TODOS LOS QUE CON SU CO-  
LABORACION HICIERON POSIBLE LA REALIZACION-  
DE ESTE TRABAJO.

# I N D I C E

	Pág.
CAPITULO I	
INTRODUCCION.	1
OBJETIVO.	2
CAPITULO II	
GENERALIDADES.	3
A. PRINCIPALES MINERALES QUE CONTIENEN MERCURIO	
A.1 CINABRIO.	3
A.2 METACINABRIO	3
A.3 CALOMEL	3
A.4 MERCURIO NATIVO	4
A.5 TETRAEDRITA	4
A.6 LIVINGSTONITA	4
A.7 BARCENITA	5
A.8 AMALGAMA DE PLATA	5
A.9 EGLESTONITA	5
A.10 KLEINITA	6
A.11 GUADALCAZARITA	6
A.12 TERLINGUAITA	6
A.13 MONTROIDITA	6

B. PROPIEDADES FISICAS DEL MERCURIO	7
C. PROPIEDADES QUIMICAS DEL MERCURIO	11

### CAPITULO III

MUESTREO	13
A.1 PREPARACION DE MUESTRAS	14
A.2 MUESTREO AL AZAR	14
A.3 MUESTREO PROGRESIVO	15
A.4 AMONTONADO Y CUARTEO	15
A.5 MUESTREO A PALADAS	16
A.6 MUESTREO CON UN TUBO	16
A.7 MUESTREO MECANICO	17
B. METODO UTILIZADO PARA EL MUESTREO DEL MINERAL	18

### CAPITULO IV

DENSIDAD	19
A. DETERMINACION DE LA DENSIDAD	20
B. METODO BASADO EN EL PRINCIPIO DE ARQUIMEDES	22
C. METODO DEL PICNOMETRO	23
D. METODO DE LAS SUSPENSIONES	25
E. METODO USADO EN LA DETERMINACION DE LA DENSIDAD DEL MINERAL EN ESTUDIO.	27

CAPITULO V

ANALISIS QUIMICO	29
A. ANALISIS QUIMICO CUALITATIVO	29
A.1 ANALISIS CUALITATIVO PARA IDENTIFICAR MERCURIO	
A.2 Con solución de cloruro estannoso	29
A.3 Con solución de hidroxido de sodio	30
A.4 Con solución de hidroxido de amonio	30
A.5 Con solución de yoduro de potasio	30
A.6 Con cobre	30
A.7 Análisis por via seca	31
B. ANALISIS QUIMICO CUANTITATIVO	31
B.1 METODO VOLUMETRICO DE SEAMON'S	31
B.2 OTROS METODOS VOLUMETRICOS	32
B.3 DETERMINACION DE MERCURIO EN AMALGAMA DE ZINC	33
B.4 SEPARACION DE MERCURIO DE HIERRO Y -- ZINC Y LOS GRUPOS ALCALINO Y ALCALINO TERREOS	34
B.5 SEPARACION DE MERCURIO A PARTIR DE -- COMPUESTOS DE ARSENICO, ANTIMONIO Y - TITANIO	34
B.6 DETERMINACION DE MERCURIO POR PRECIPITACION CON SULFURO DE AMONIO	35
B.7 SEPARACION DE MERCURIO EN MATERIA ORGANIZA POR MEDIO DEL METODO DE CARIUS	36

B.8	DETERMINACION DE MERCURIO POR ELECTROLISIS	38
B.9	METODO VOLUMETRICO DE TIOCIANATO	38
B.10	ANALISIS CUANTITATIVO PARA IDENTIFICAR <u>MERCURIO</u> METODO GRAVIMETRICO	40
C.	PROCEDIMIENTO USADO EN EL ANALISIS DE LA MUESTRA	41
D.	RESULTADOS DEL ANALISIS QUIMICO CUANTITATIVO	43
CAPITULO VI		
	ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL	48
A.	GENERALIDADES	48
B.	APARATOS Y TECNICAS EXPERIMENTALES	52
C.	POSIBILIDADES Y LIMITACIONES	56
D.	APARATOS COMERCIALES	59
E.	PROCEDIMIENTO USADO EN EL ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL DE LA MUESTRA	61
F.	RESULTADOS OBTENIDOS EN EL ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL	63
CAPITULO VII		
	CONCLUSIONES	66
	BIBLIOGRAFIA	68

LISTA DE DIAGRAMAS:

	Pág.
1.- Diagrama completo de un aparato para el A. T. D.	50

LISTA DE FIGURAS:

	Pág.
Fig. 1 Amontonado y Carteo.	18
Fig. 2 Balanza de Kraus-Jolly para la determi- nación de densidades.	24
Fig. 3 Picnometro	25
Fig. 4 Determinación de la densidad	28
Fig. 5 Análisis Químico	44
Fig. 6 Determinación de mercurio	44
Fig. 7 Crisoles para la muestra y material de- referencia colocados directamente sobre la conexión de los termopares diferen- ciales	54
Fig. 8 Base con horno y aparato completo para- A.T.D.	59
Fig. 9 Aparato completo de A.T.D. para investi- gaciones a bajas temperaturas.	60
Fig. 10 Aparato portatil para el A.T.D.	64
Fig. 11 Operación del aparato portatil para el- A.T.D.	64

LISTA DE GRAFICAS:

	Pág.
Gráfica. 1 .- Resultado de el analisis químico del tamaño de muestra malla 2.	45
Gráfica. 2 .- Resultado de el análisis químico del tamaño de muestra malla 4.	46
Gráfica. 3 .- Resultado de el analisis químico del tamaño de muestra malla 10	47
Gráfica. 4 .- Curva para A.T.D.	51
Gráfica. 5 .- Resultado de el A.T.D.	65

CAPITULO I

INTRODUCCION Y OBJETIVOS.

## INTRODUCCION:

La política actual que se observa hacia los recursos no renovables que posee un país, consiste no solamente en explotarlos en forma tradicional, sino que esta explotación se debe planificar de acuerdo a las necesidades del país.

El CIM ha desarrollado un programa para mejorar la tecnología para la obtención de mercurio a partir de cinabrio y ha diseñado y contruido un prototipo de horno continuo para -- tostación de éste mineral; el programa se encuentra en la fase experimental y por consiguiente es necesario determinar algunas características del mineral que pueden afectar el proceso.

**OBJETIVO:**

El objetivo de esta tesis es el coadyuvar al estudio de un mineral de cinabrio procedente de la mina la Plazuela del -- Municipio de Peña Blanca, del Estado de Querétaro.

Este mineral será usado en el proceso de tostación en un prototipo de horno continuo de el Centro de Investigación de Materiales, por lo que se hace necesario determinar algunas características del mineral que puedan afectar el proceso.

Se efectuarán los siguientes estudios en el mineral.

- Muestreo
- Análisis del mineral
- Análisis térmico diferencial.

CAPITULO II  
GENERALIDADES.

## GENERALIDADES.

## PRINCIPALES MINERALES DEL MERCURIO.

El mercurio se deriva primordialmente del mineral de cinabrio, aunque hay cerca de 20 minerales que contienen trazas de este metal. Los principales son:

## A-1 CINABRIO (HgS):

Es el mineral más importante por su abundancia. Es un sulfuro de color rojo brillante. Por lo general se presenta en una condición roja granular maciza, pero también a veces se encuentra formando cristales que pertenecen al sistema romboidal. Tiene su raspadura roja y fractura concoidea. Su dureza varía de 2 a 2.5 y su gravedad específica es de 6.7 a 8.2. Su composición en por ciento por peso es: 86% de mercurio y 24% de azufre. También se presenta en venas silíceas, calcita, masas de caliza alterada, rocas, permeables, brechas colcánicas y lavas andesíticas de origen siluriano a plioceno. (12)

## A-2 METACINABRIO (HgS):

Generalmente se conoce como metacinabrita. Es un sulfuro negro de mercurio con la misma composición química que el cinabrio. Cristaliza en tetraedros del sistema isométrico, pero a veces es amorfo, gravedad específica es de 7.7 se encuentra en la parte superior de depósitos de mercurio

A-3 CALOMEL ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ):

Es un cloruro mercurioso que se encuentra en Idria-Yugoslavia, en Italia y en Almaden, España, como uno de los minerales de menor importancia. Tiene lustre adamantino, fractura concavoidea, color blanco ligeramente amarillento ó gris cenizo -- tiene dureza de 1 a 2, gravedad específica es de 6.48, tetragonal. (12)

## A-4 MERCURIO NATIVO (Hg):

Es algo raro, Pequeños globulos se encuentran diseminados en el cinabrio o en la roca de la matriz, principalmente en Almaden, España; Idria, Carniola, en Yugoslavia; y monte Amiata en Italia, donde hay criaderos de mercurio. Es de origen secundario, e intimamente asociado el cinabrio. (12)

## A-5 TETRAEDRITA

Es realmente una variedad de mineral de cobre; algunas veces es fuente comercial de mercurio (como en Bosnia, Turquía y en el Palatinado, Alemania), pero más bien es visto como un mineral raro. Su dureza es de 3 y su gravedad específica 7.81; su fractura es subconcoidea o desigual, de una raspadura negra y posee un lustre metálico. (12)

A-6 LIVINGSTONITA ( $\text{HgSb}_4\text{S}_7$ ):

Es un sulfuro de antimonio y mercurio que se presenta --

en cristales prismáticos de color grisáceo en forma maciza columnar. Es el mineral de mercurio primario, en Huitzúco, Guerrero, en donde se ha explotado por largo tiempo. Se encuentra también mezclado con yeso, y azufre en Guadalcazar, -- San Luis Potosí. (16)

A-7 BARCENITA:

Es un mineral secundario complejo, derivado de la livingstonita y se ha encontrado únicamente en Huitzúco. En el siglo pasado fué considerado como una mezcla de óxido de antimonio. Se presenta en masas de color gris oscuro ó casi negro, con raspadura gris ceniza, ligeramente verdosa. Dureza de 5.5.

A-8 AMALGAMA DE PLATA:

Usualmente llamada solo amalgama (contiene proporciones variables de plata y mercurio); se ha encontrado en ciertas minas de Chile y se dice que se presenta en el Palatinado, Alemania. En las minas de mercurio esta presente también en los minerales de plata y de cobalto en Ontario, Canadá. (12)

A-9 EGLESTONITA ( $\text{Hg}_4\text{Cl}_2\text{O}$ ):

Se encuentra en cristales pequeños de color amarillo -- pardusco. Su lustre resinoso oscurece rápidamente al ponerse al sol. Dureza 3, gravedad específica es de 8.3. (12)

## A-10 KLEINITA:

Es un mineral secundario y se encuentra con la terlinguaita. Es principalmente un cloruro de mercurio y de amonio que cristaliza en el sistema hexagonal. El color varía de amarillo o anaranjado que se oscurece en la intemperie. Dureza de 3 a 4, su gravedad específica es de 8.0. (14)

## A-11 GUADALCAZARITA:

Este mineral es de composición semejante a la metacinabrita, pero tiene zinc, de 2 a 4% y cantidades mayores de selenio. Se presenta en masas con cinabrio y cuarzo en Guadalcazar, San Luis Potosí. (12)

A-12 TERLINGUAITA ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_{10}$ );

Se presenta en forma de pequeños cristales de color amarillo de azufre, su color se oscurece al contacto con el aire y pasa a verde olivo. Dureza de 2 a 3., su gravedad específica es de 8.7. (14)

A-13 MONTROIDITA ( $\text{HgO}$ ):

Se presenta en cristales aciculares, de color naranja, con lustre vítreo. Dureza menor de 2.

Otros minerales raros de mercurio son: La tlemanita -- ( $\text{HgSe}$ ), onofrita ( $\text{Hg}(\text{SSO})$ ), coloradita ( $\text{HgTe}$ ), lehrbachita (sel

cinuro de plomo y mercurio), y la yodirita, yoduro raro de plata y mercurio encontrado solamente en Chile. (14)

El mercurio se empleaba todavía a fines del siglo pasado en la amalgamación para obtener la plata de sus minerales y se recuperaba el mercurio al concluir la amalgama que se formaba por su empleo. Pero no todo era recuperado. Este mineral conocido como jale, se emplea sobre todo en México, para la recuperación de mercurio. (16)

#### B PROPIEDADES FISICAS DE MERCURIO

Simbolo y fórmula	Hg
Número atómico	80
Configuración electrónica	5d <sup>10</sup> , 6s <sup>2</sup>
Color	blanco plateado
Forma cristalina	Sistema romboedral
Peso atómico	200.59
Peso específico	113.546 <sup>+</sup>
Punto de fusión	-38.9°C
Punto de ebullición	359.95°C
Calor de fusión	2.7 ( $\frac{\text{kcal}}{\text{kg}}$ )
Calor de vaporización	73.267 ( $\frac{\text{kcal}}{\text{kg}}$ ) <sup>+</sup>
Calor específico	0.0334 ( $\frac{\text{cal}}{\text{g}}$ )

Indice de refracción	1.6 a 1.9 (120°)
volumen atómico	14.81 ( $\frac{\text{cm}^3}{\text{átomo-g}}$ )
Primer potencial de ionización	10.434 (e. u.)
Segundo potencial de ionización	18.75 (e. u.)
Potencial de electrodo	0.85 (V) <sup>+</sup>
Radio covalente	1.49 (A)
Electro negatividad	1.9
Conductividad Térmica	1.99 ( $\frac{\text{cal}}{\text{cm-sg-}^\circ\text{c}}$ )
Resistencia eléctrica	95.8 x 10 <sup>-6</sup> (ohm-cm) <sup>+</sup>
Tensión superficial	4.803 ( $\frac{\text{dina}}{\text{cm}}$ )
Radio metálico	1.305 (A)
Radio iónico	1.10 (A)
Equivalente electroquímico	1.03943
Densidad del líquido	13.546 (g/cm <sup>3</sup> ) <sup>+</sup>
Densidad de sólido	14.17 (g/cm <sup>3</sup> ) (-38.9°C)
Calor de atomización	14.54 ( $\frac{\text{kcal}}{\text{átomo-g}}$ ) 25°C
Presión de vapor	segun N. B. S. de E. U. A. - - (0.013 mm) <sup>+</sup>
Coefficiente de expansión cúbica	1.7929 x 10 <sup>-4</sup> (-38.8°C)
Velocidad	0.16 (g/cm-sg) <sup>+</sup>
Estados de oxidación	+1, +2

Temperatura crítica	1677°C
Presión crítica	732 (atm)
Densidad crítica	5 (g/cm)

+Valores tomados a 20°C.

El mercurio es un elemento que pertenece al grupo II de la tabla periódica, en la misma familia con el zinc y el cad--mio. Tiene isótopos estables, de los cuales su peso atómico y su abundancia es como sigue: 196, 0.15 %.; 198, 10%; 199, 16.9 - 200, 23.1 %; 201, 13.2%; 202, 29.8%; 204, 6.8%. (2)

Asímismo el mercurio es el único metal que es líquido a través de todo el rango ordinario de temperaturas. Sin embargo, esta característica no es peculiar, ya que a temperaturas de 83.3°C. y 85.6°C, el cesio y el galio se transforma en lí--quidos. Dos características importantes del mercurio son primero, que es un líquido muy denso aproximadamente 13.6 veces más que el agua, y segundo, que posee una presión de vapor muy baja. Estas propiedades físicas del mercurio, facilitan su -- uso en la construcción de barómetros, manómetros y medidores de vacío. El hecho de que el mercurio permanezca líquido en un -- rango bastante amplio (desde su punto de fusión a - 38.9°C, al punto de ebullición a 356.6°C) y la característica de su coeficiente constante de calor sobre un rango de temperaturas desde 0°C hasta 300° C, sumados con la propiedad de que el mercurio

no moja las paredes del vidrio a causa de su gran tensión superficial, lo hacen un metal muy útil para ser usado en los termómetros. Una amalgama de mercurio y Talio, al 8.5% tiene un punto de fusión muy bajo, y puede ser usada en termómetros hasta una temperatura de 60°.

Otra propiedad física particular es la capacidad para disolver todos los metales comunes, a excepción del Fierro y del platino con los que forman aleaciones. Estas aleaciones llamadas amalgamas pueden ser sólidas ó líquidas. Probablemente la propiedad más característica de las amalgamas es que bajan la reactividad química del metal disuelto. Esta propiedad ha sido explotada en la industria, en la cual se utiliza el método de la celda de mercurio para producir sosa cáustica y cloro. El mercurio metálico no es un buen conductor de calor comparado con otros metales comunes, pero es relativamente buen conductor de electricidad y esto explica sus amplios usos en la industria eléctrica y de instrumentos de control Otra característica del mercurio es su insolubilidad para la mayoría de los gases, porque muchos otros metales en el estado líquido absorben grandes cantidades de gas.

Una prueba muy clara de la insolubilidad de gases en el mercurio es la de algunos barómetros que poseen la misma exactitud que cuando nuevos, después de 25 años de uso.

El mercurio es tóxico para los humanos, y los sistemas-

en donde se use el mercurio deben incluir precauciones muy elaboradas para evitar el escape de los vapores de mercurio a los alrededores. (1.2)

#### C PROPIEDADES QUIMICA DEL MERCURIO

El mercurio puro es muy estable y a temperatura ambiente no es afectado por los anhídridos sulfuroso y sulfúrico, aire, bióxido de carbono, óxido nítrico y oxígeno. Por este último es sólo atacado en caliente y con lentitud. El nitrógeno así como el fósforo, el boro y el carbono, no actúan sobre él.

El mercurio líquido reacciona con muchas disoluciones alcalinas, como la de  $\text{KMnO}_4$ , a temperatura ordinaria, y si es a la temperatura de ebullición se forma el óxido mercurico.

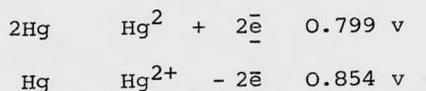
Los halogenuros y el azufre se combinan rápidamente con el metal, pero es moderadamente activo con los ácidos minerales y ni el agua ni los álcalis reaccionan con él.

Mezclado con el azufre forma sulfuro de mercurio negro que a temperatura superior se sublima dando la variedad roja o cinabrio.

El mercurio tienen dos electrones en los orbitales 6s, lo cual contribuye para que sea bivalente en su más alto estado de oxidación, formando compuestos mercúricos. El mercurio también puede existir en el estado univalente, formando una serie de compuestos bien definidos. En este estado, el electrón

restante del orbital 6s, se usa en la asociación de dos moléculas. La transformación química de intercambio de electrones -- ocurre en forma natural  $\text{Hg}_2^{2+} = \text{Hg} + \text{Hg}^{2+}$ .

Al mercurio se le considera como un metal noble por su poca actividad química, como se deduce de los potenciales de oxidación y del lugar que ocupa en la serie de actividad de los metales. Los potenciales de óxido reducción para las dos reacciones son.



Los compuestos solubles de mercurio son fácilmente reducidos. Así, la plata y el cobre metálico desplazan al mercurio de sus soluciones. El zinc y el estaño lo desplazan rápidamente.

La capacidad del mercurio de formar compuestos complejos, de oxidarse, y de transformarse a estados químicos explica en parte la amplia migración geoquímica de este elemento en el medio ambiente.

El mercurio tiene una gran capacidad de formar compuestos con radicales orgánicos.

CAPITULO III

MUESTREO

**MUESTREO.**

El muestreo o la preparación de una muestra consiste en obtener una pequeña cantidad del material que represente tan - aproximadamente como sea posible la masa global del mismo.

Este proceso se hace en varias etapas:

1).- recogida de una cantidad relativamente grande del material seleccionado de una manera sistemática de distintas - partes de la masa.

2).- si el material se compone de partículas sólidas, - la trituración y la molienda de la porción recogida tal como - se indica en 1, con objeto de reducir el tamaño de las mismas - y conseguir una cierta mezcla.

3).- La separación de dos partes de esta porción relativamente grande por una subdivisión en partes, como por cuar- - teos de modo que una de ellas proporcione el material suficiente para el análisis o la prueba a efectuar y que, al mismo - - tiempo tenga la misma composición media de la porcion grande - antes de subdividirla. (11)

Puesto que la muestra final se ha de utilizar en la ma- yor parte de los casos para hacer pruebas o ensayos, cuyos re- sultados decidiran el uso que se dará a toda la masa de mate-- rial es evidente que estan justificadas todas las precauciones que contribuyan a hacer que la muestra en cuestión represente- lo mejor posible a aquella.

#### A-1 PREPARACION DE MUESTRAS.

La preparación de muestras se lleva a cabo por dos métodos generales: a mano y por procedimientos mecánicos o automáticos. El primero, como su nombre indica, implica la toma de la muestra por una persona utilizando una herramienta sencilla para tal fin. Este método es lento y costoso cuando se trata de grandes cantidades de material y en todos los casos carga una gran responsabilidad sobre la persona que toma la muestra. Por el procedimiento mecánico se toma continuamente a intervalos regulares una cierta cantidad, previamente fijada, del material.

#### A-2 MUESTREO AL AZAR.

Este es el método más sencillo para preparar una muestra, pero también el menos exacto. Consiste en tomar pequeñas porciones iguales, al azar o a intervalos regulares, a mano o con un cucharón o una pala. Las ventajas del muestreo al azar son su economía y la rapidez con que se lleva a cabo. El inconveniente principal es la dificultad de conseguir que todos los componentes esten verdaderamente representados cuando se toman pequeñas porciones, particularmente si el material tiene terrones o el tamaño de las partículas no es uniforme. Cuando más pequeñas sean las partículas del material muestreado por este método tanto más exacta será la muestra.

En general, el muestreo al azar solo deberá aplicarse -- cuando el material sea muy homogéneo y únicamente cuando bastan resultados no muy exactos. (11)

#### A-3 MUESTREO PROGRESIVO.

Por este método se toma un tercio de la muestra bruta, - después que haya quedado al descubierto una gran superficie del material que estaba a 1.5 ó 1.8 m. Una vez que las cuchillas - de mandíbulas hayan sacado todo el material que puedan alcanzar, se toma una segunda serie de muestras que comprendan los dos -- tercios de la muestra bruta a lo largo de la superficie o las - superficies que queden al descubierto. (11)

#### A-4 AMONTONADO Y CUARTEO.

El método del amontonado y cuarteo es uno de los más empleados para el muestreo a mano y se utiliza por lo general para subdividir una muestra bruta con el fin de obtener la por- - ción que se requiere. Puede emplearse con lotes de material -- que no excedan de 50 Tm en los que las partículas tengan un diá- metro no mayor de 5 cm. El procedimiento es el siguiente: El material a muestrear se amontona en una pila cónica que luego - se extiende para formar una torta circular. Esta torta se divi- de en cuartos, y dos de los cuartos opuestos diagonalmente se - toman como muestra mientras que los otros dos se rechazan. Los-

dos cuartos tomados como muestra se mezclan y se repite el procedimiento de amontonado y cuarteo hasta que se obtiene un lote del tamaño deseado. (11)

#### A-5 MUESTREO A PALADAS.

Este procedimiento se aplica cuando se embarca o expide un material o cuando se traslada de un sitio a otro. El método consiste en tomar para la muestra una palada de cada dos, tres, cuatro, cinco, etc. la práctica corriente es tomar la quinta palada o la décima para la muestra. Este procedimiento puede emplearse también para subdividir la muestra bruta con el fin de obtener una muestra del tamaño apropiado para su análisis.

Las ventajas del muestreo a paladas son que puede aplicarse a grandes lotes de material, que es más barato, más rápido y exige menos espacio que el de amontonado y cuarteo, y que tiende a ser más exacto por el hecho de que toma más porciones para reunir la muestra. Sus inconvenientes son que está sujeto a la manipulación del muestreador y que no puede emplearse si los trozos del material son de más de 5 cm. de diámetro. (11)

#### A-6 MUESTREO CON UN TUBO.

Con este método se emplea un tubo para preparar la muestra. Se obliga al tubo a penetrar en el material del cual hay que obtener la muestra y al extraerlo saca en su interior -

un núcleo de material para la muestra. Este procedimiento sólo es aplicable a los materiales finamente divididos que permitan al tubo penetrar dentro de la masa. Una herramienta típica de esta clase es el aparato utilizado para sacar muestras de granos. Consiste en dos tubos de metal, uno de los cuales encaja exactamente dentro del otro. Los dos tubos tienen una ranura - de 1.27 cm. de anchura en un costado todo a lo largo del mismo - haciendo girar el tubo inferior las ranuras se separan o se juntan abriéndose o cerrándose a voluntad. El tubo termina en punta y se introduce en la masa del material con las ranuras cerradas. Una vez que ha penetrado hasta la profundidad deseada, se abren las ranuras y el material penetra dentro. Después se cierran aquellas y se retira el tubo llevando en su interior una - muestra de una sección transversal del material en cuestión.

#### A-7 MUESTREO MECANICO

Este procedimiento ofrece ventajas cuando se manipula de una manera continua grandes cantidades de materiales de una misma clase. El método usual de muestreo mecánico consiste en tomar de tiempo en tiempo una porción de material mas bien que -- una parte de material continuamente, debido a la falta de uni--formidad de la corriente del material.

En un tipo de aparato, se pasa a través de la corriente del material, a valocidad uniforme, una cubeta de boca estrecha.

El número de veces que la cubeta debe cortar la corriente por hora depende de la uniformidad del material y del tamaño de la muestra deseada. Si el tamaño de ésta se ha de reducir después dividiéndola, debe triturarse el material y mezclarse entre cada división a menos que este ya finamente dividido antes de tomar la muestra. Los métodos expuestos para preparar muestras son aplicables a los materiales sólidos. (11)

#### B METODO UTILIZADO PARA EL MUESTREO DEL MINERAL.

El método utilizado fué el de amontonado y cuarteo, debido a que la cantidad del mineral no excedía de 50 Tm y con tamaño de partículas menor de 5cm. Además de ser un método manual y sencillo. FIG. 1.



FIG. 1.- AMONTONADO Y CUARTEO.

CAPITULO IV

DENSIDAD

## DENSIDAD.

Con frecuencia se utilizan los términos de densidad y peso específico, aunque en realidad son diferentes. En la mayoría de los países se conviene en denominar densidad a la masa por -- unidad de volumen, y se suele expresar en gramos por centímetro-cúbico o en libras por pie cúbico. En cambio, el peso específico es la relación numérica entre el peso de un cuerpo y el peso de igual volumen de agua, es decir, la relación entre la densidad de la sustancia en cuestión y la del agua. (10)

La densidad de una sustancia está determinada en principio por su estructura cristalina y por su composición química si bien varía algo con la temperatura y la presión, ya que los cambios de estos factores provocan la expansión o la contracción -- del mineral. Así pues, la densidad de una sustancia pura de composición química fija y que cristaliza con una estructura específica debe ser constante a temperatura y presión dadas. Cuando -- la composición de una sustancia es variable, pero cristaliza con una estructura específica, su densidad depende esencialmente de la masa de sus átomos. Resulta, pues, que la densidad de una -- sustancia refleja la naturaleza de los átomos que entran en la -- estructura, así como el modo de estar agrupados y empaquetados.

Es posible calcular la densidad midiendo las dimensiones de la celda unidad y el número y clases de los átomos que forman la estructura cristalina.

El método con los rayos X tiene la gran ventaja de que no se necesita especial cuidado en la preparación del material a utilizar, puesto que las medidas no están afectadas por los agujeros o grietas ni por la existencia de inclusiones sólidas-líquidas o gaseosas, aparte que requieren cantidades muy pequeñas de sustancia. Las densidades obtenidas con los rayos sirven de control para las deducidas por otros métodos y recíprocamente, estas últimas pueden utilizarse para comprobar la exactitud de una fórmula química o de una estructura. (10, 14)

#### A- DETERMINACION DE LA DENSIDAD

En una sustancia cristalina, la densidad es una propiedad fundamental y característica de ella, siendo como tal una cualidad valiosa para el diagnóstico, por lo que debe determinarse cuidadosamente. La valoración exacta de la densidad de un mineral requiere considerable atención, ya que hay que precaverse contra numerosas causas de error. Los más importantes son: errores inherentes al método empleado, errores derivados de la no homogeneidad de la muestra y errores debidos al observador.

Como sea que algunos de los métodos son más precisos que otros, es importante escoger bien la técnica más apropiada para obtener resultados congruentes con el mineral de que se dispone. La segunda causa de error merece más atención de la que usual-

mente se le presta: con frecuencia es difícil disponer de trozos grandes de material homogéneo, aunque existan cantidades considerables de él, y ello se debe a la inclusión de sustancias extrañas. En general, los mejores resultados se obtienen trabajando con trozos pequeños cuidadosamente elegidos, de preferencia gránulos cuya pureza se pueda comprobar con el microscopio.

Los materiales porosos de grano fino ofrecen muchas dificultades para trabajar con ellos, como por ejemplo los materiales arcillosos, ya que el aire atrapado en sus poros hace que se obtengan un valor falso de la densidad.

Con estos materiales se deben tomar ciertas precauciones tendientes a eliminar el aire: generalmente, hervir la sustancia en agua o en el líquido de desplazamiento utilizado. En cuanto a los errores del observador, se pueden evitar trabajando con cuidado. (10)

De los métodos apropiados para determinar densidades de sólidos, son útiles en los minerales los siguientes:

1.- La masa se mide directamente; el volumen se obtiene aplicando el principio de Arquímedes.

2.- La masa se mide también directamente; el volumen se deduce de la masa de agua desplazada en un picnómetro.

3.- Se obtiene la densidad directamente por comparación del material con los líquidos pesados: método de las suspensiones.

nes.

B METODO FUNDADO EN EL PRINCIPIO DE ARQUIMEDES.

En este método se determina el volumen por la pérdida -- aparente de peso que experimenta un fragmento de mineral al sumergirlo en un líquido apropiado. El fragmento desplaza una -- cantidad de líquido de igual volumen que el suyo, y su peso disminuye aparentemente en el peso del líquido desplazado. Si llamamos  $W_1$  al peso del fragmento en el aire y  $W_2$  al peso del mismo en un líquido de densidad  $L$ , la densidad  $G$  será:

$$G = \frac{W_1}{W_1 - W_2} \times L$$

A menudo se utiliza el agua como líquido de desplazamiento debido a su fácil disponibilidad y a que su densidad es  $1$  o próxima a  $1$ , lo que permite prescindir del factor  $L$  en las de--terminaciones. Sin embargo, no es el agua el líquido más conveniente cuando se exige mucha precisión, pues su tensión superficial es demasiado grande y, por ello, no moja con facilidad a -- los sólidos, dando por resultado que se adhieran fuertemente a -- estos burbujas de aire y así la densidad obtenida queda por de--bajo de su verdadero valor. Mucho más apropiados son algunos -- líquidos orgánicos de densidad conocida y elevado grado de pureza, como tolueno o tetracloruro de carbono, cuya tensión superficial es la tercera o cuarta parte de la del agua.

Este método es uno de los más sencillos para determinar la densidad de los minerales y también uno de los más precisos, siempre que se disponga de piezas homogéneas de tamaño suficiente. Existen varios tipos de balanzas especiales destinados a averiguar directa y rápidamente las densidades fundandose en el principio de Arquímedes. La más conocida es la balanza de Jolly perfeccionada por Kraus (fig. 2), aunque cualquier balanza química ordinaria es perfectamente utilizable. (10)

#### C - METODO DEL PICNOMETRO.

Si el mineral está en forma de granos, o pequeños fragmentos, la densidad puede obtenerse por medio del picnómetro. Este aparato es un frasco de vidrio tapado, de pequeño tamaño y capaz de contener un volumen fijo de un líquido de referencia del cual se conoce su densidad y se ha determinado su peso. Fig. el volumen de un peso conocido del mineral problema se halla pesando el líquido por él desplazado. Sean:

$G$  = densidad del sólido;

$L$  = densidad del líquido utilizado;

$W_1$  = peso del picnómetro vacío;

$W_2$  = peso del picnómetro con el sólido;

$W_3$  = peso del picnómetro lleno de líquido con el sólido;

$W_4$  = peso del picnómetro lleno de líquido.

$$G = \frac{L(W_2 - W_1)}{(W_4 - W_1) - (W_3 - W_2)}$$

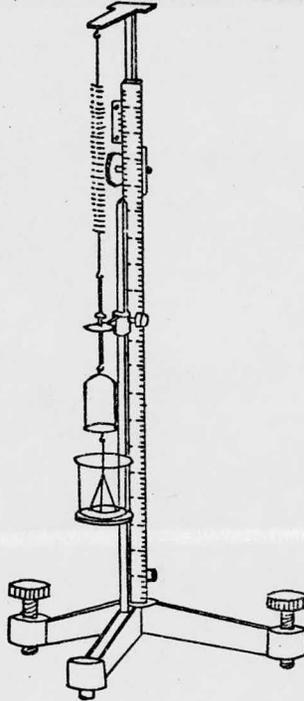


Figura 2 Balanza de Kraus-Jolly para la determinación de densidades.

Este método exige una buena técnica si se quiere obtener un resultado exacto. Debe cuidarse de que los granos de sólido no atrapen aire, así como de que el volumen del picnómetro no varíe, causa frecuente de error, en virtud de la distinta pro--

fundidad a que se coloque el tapón al meterlo con mayor o menor fuerza. También se precisa, si se desea un buen resultado, disponer de bastante cantidad de material problema homogéneo. En general, debe prescindirse del método del picnómetro siempre -- que se pueda utilizar cualquier otro que garántice la suficiente exactitud. Hay, sin embargo, ciertos materiales, como las arcillas friables de grano fino, que se prestan de modo casi exclusivo al método picnométrico. (10)



Figura 3 Picnómetro.

#### D METODO DE LAS SUSPENSIONES.

El principio en que se funda es el siguiente: se colocan los granos del mineral problema en un líquido convenientemente-elegido y se observa si flotan o se hunden. So flotan, se va -- diluyendo el líquido utilizando otro miscible con él y de menor densidad hasta que los granos permanezcan en suspensión, sin -- flotar ni irse al fondo, una vez que la mezcla sea uniforme. En

el caso de que los granos empiecen por hundirse en el líquido escogido, se va haciendo a este cada vez más denso añadiéndole otro miscibe con él y de densidad más alta hasta que se produzca la suspensión. Cuando este estado de equilibrio se consigue, se determina la densidad del líquido, por lo general con la balanza de Westphal o por el procedimiento análogo a él, de pesar una bola de plomo en el aire, en el agua y en el líquido. Una ventaja inherente al método de las suspensiones es que se pueden utilizar granos pequeños y compararse entre sí varios de ellos al mismo tiempo; si algunos fuesen impuros, la impureza se revelaría al instante por la diferencia de densidades entre ellos y los demás granos.

Entre los líquidos apropiados para la determinación de densidades por suspensión estan los siguientes:

Bromoformo,  $\text{CHBr}_3$ ;  $G = 2.9$ .

Tetrabromoetano,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$ ;  $G = 2.96$ .

Yorudo de metileno,  $\text{CH}_2\text{I}_2$ ;  $G = 2.3$ .

Solución Clerici, que es una solución acuosa saturada con cantidades iguales de malonato de talio y formiato de talio;  $G = 4.2$ .

Para variar sus densidades los líquidos orgánicos se pueden diluir con acetona o con solución Clerici acuosa.

La Balanza de Westphal consiste esencialmente en un brazo graduado de romana, en uno de cuyos extremos está suspendida

una plomada de vidrio con un alambre delgado.

El brazo está cargado en el otro extremo, a manera de -- que la plomada este balanceada exactamente y el brazo esté horizontal. Una probeta de vidrio que contenga el líquido cuyo peso específico se va a determinar, se coloca de manera que la -- plomada se sumerja en el líquido. Con objeto de volver a balancear el brazo, se colocan pesos en forma de caballete sobre el brazo graduado. Estos deben ajustarse de manera que la plomada quede libremente suspendida en el líquido dado, mientras que el indicador en el otro extremo del brazo señala el cero de la escala e indica que el brazo está horizontal. La graduación, por lo general, permite que el peso específico se lea directamente sin calcularlo. (10)

#### E METODO USADO EN LA DETERMINACION DE LA DENSIDAD DEL MINERAL EN-ESTUDIO.

Para la determinación de la densidad se aplico el método basado en el principio de Arquímedes, usando la balanza de -- kraus-Jolly, se seleccionaron tamaños uniformes de la muestra -- representativa, llevándose a cabo varias determinaciones, se -- uso como líquido de desplazamiento agua. (fig. 4)

Las muestras fueron tratadas previamente con un baño de cera, para evitar de esa manera que las mismas absorvieran -- agua:

RESULTADO DE LA DETERMINACION DE LA DENSIDAD.

Densidad Relativa = 2.68

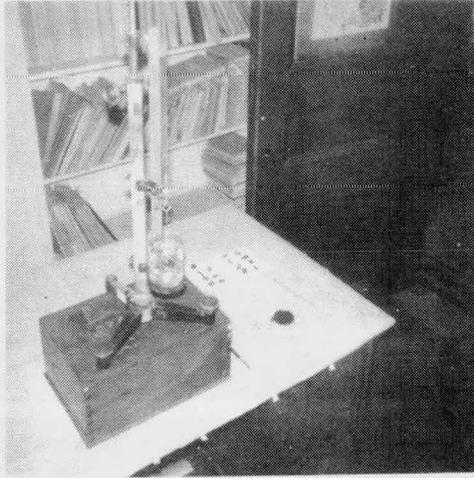


FIG. 4 DETERMINACION DE LA DENSIDAD

CAPITULO V

ANALISIS QUIMICO

## ANALISIS QUIMICO.

## A. ANALISIS QUIMICO CUALITATIVO.

El análisis químico cualitativo tiene por objeto identificar los componentes de una substancia, mezclas de substancias o soluciones, y en que forma el elemento componente o grupos de elementos estan combinados entre sí. (1)

## A.1. ANALISIS CUALITATIVO PARA IDENTIFICAR MERCURIO.

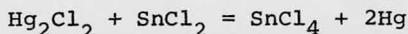
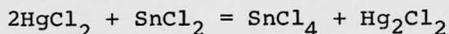
Análisis por vía húmeda.- El cinabrio es sulfuro de Hg- y éste es insoluble en agua, en ácido nítrico diluído caliente- y en soluciones de hidróxidos alcalinos y de sulfuro de amonio. Con ácido nítrico concentrado, caliente, se convierte en el nitrato  $2\text{HgS} \cdot \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ .

El sulfuro de mercurio es fácilmente soluble en agua regia o en una mezcla de ácido clorhídrico concentrado y un poco de clorato de potasio.

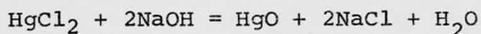


El cloruro mercúrico así obtenido es tratado con distintas soluciones para la identificación de mercurio. (17).

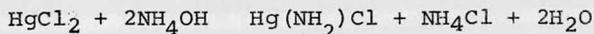
A.2.- Solución de cloruro estannoso: se obtiene primero- un precipitado blanco de cloruro mercurioso,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , que por exceso de reactivo se reduce a mercurio elemental gris obscuro. - (17).



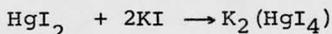
A.3.- Solución de hidróxido de sodio: se obtiene un precipitado inicialmente pardo rojizo de cloruro básico que se convierte, por exceso de álcali, en óxido mercúrico amarillo (17).



A.4.- Solución de hidróxido de amonio: se obtiene un precipitado blanco de cloruro amino mercúrico,  $\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}$ , denominado "precipitado blanco, infusible", porque se volatiliza sin fundir. (17)



A.5.- Solución de yoduro de potasio: se produce un precipitado rojo (inicialmente amarillo) de yoduro mercúrico,  $\text{HgI}_2$ , soluble en exceso del precipitante debido a la formación de la sal compleja de mercuri-yoduro de potasio,  $\text{K}_2(\text{HgI}_4)$ . (17)



A.6.- Cobre: cuando una lámina de cobre, brillante si es necesario se limpia con papel de esmeril o sumergiéndola en ácido nítrico diluido se introduce en una solución de cloruro mercúrico, se cubre de una película gris de mercurio que adquiere,

al frotarla, una apariencia plateada. (17)



.A.7.- Análisis por vía seca.- Todos los compuestos de mercurio cuando se calienta en un pequeño tubo de ensaye con exceso de carbonato de sodio anhidro (7-8 veces su volumen) dan un espejo gris constituido de finas gotas de mercurio, en la parte superior del tubo. Los globulillos se juntan cuando se frotan con una varilla de vidrio. (1, 17)

#### B. ANALISIS QUIMICO CUANTITATIVO PARA IDENTIFICAR MERCURIO

El análisis químico cuantitativo le conciernen los métodos para la determinación de las proporciones relativas de los componentes. (17)

Existen varios métodos para la determinación cuantitativa del mercurio; a continuación se describen:

##### B.1. METODO VOLUMETRICO DE SEAMON'S.

Se pesa 0.5 de muestra y se colocan en un matraz erlenmger, se le agrega 5 ml. de ácido clorhídrico ( $d = 1.19$ ) y se deja reaccionar 10 minutos a un temperatura de  $40^\circ\text{C}$  se le agregan -- 3 ml. de ácido nítrico (1.4) y se deja otros 10 minutos. El -- mercurio debe de estar en solución y si se presenta plomo se -- agregan 5 ml. de ácido sulfurico concentrado; este paso puede ser omitido y de esta manera diluir con 5 ml. de agua y agregar

amoníaco cuidadosamente hasta que la solución este ligeramente alcalina. Si esta presenta bismuto este precipitara. La solución se acidula debilmente con ácido nítrico se filtra y el filtrado se lava varias veces para los análisis.

Al filtrado se le adiciona 1 ml. de ácido nítrico (1:4)- el cual debe de dar color cafe a la exposición de la luz y titular con solución standard de yoduro de potasio hasta que una gota del líquido cafe en contacto con una gota de almidón de una coloración azulada. En un portamuestras de porcelana para tener la aproximación de mercurio y se agrega en cada una solución de yoduro de potasio hasta el punto de color azulado se toma la lectura del gasto de yoduro de potasio se usa como indicador licor de almidón. La solución por litro, esta se standardiza con cloruro de mercurio puro un mililitro de solución de yoduro de potasio debería contener 8.3 gramos de sal un mililitro de solución de yoduro de potasio equivale a 0.005 gramos de mercurio o sea 1% de mercurio sobre la base de 0.5 gramos de muestra que se usa en el experimento. (15)

#### B.2.- OTROS METODOS VOLUMETRICOS.

El ión mercurioso puede ser oxidado por permangato de potasio ó sulfato cérico en exceso. El yoduro de potasio puede ser usado para la oxidación directa de calomel bajo la condición de ión monoclóruo. El mercurio puede ser precipitado con

solución de yodo.

El mercurio mercurioso puede ser titulado con solución de cloro ó bromo usando bromofenol azul como indicador de absorción. El cloruro mercúrico puede ser titulado con yoduro de potasio dando la apariencia de un turbidez roja permanente.

El ión mercúrico puede ser precipitado como bicromato mercúrico y pesado, o bien el bicromato puede ser titulado por los métodos convencionales.

### B.3.- DETERMINACION DE MERCURIO EN AMALGAMA DE ZINC.

El método es aplicable para la determinación de mercurio en baterías de zinc, en las cuales el mercurio se encuentra presente de 1-3%.

Procedimiento.- Se pesan 5 g. de la mezcla finalmente dividida y se colocan en un recipiente, se disuelve agregando 75 ml. de HCl diluido (1:1) y se calienta suavemente por espacio de 3 horas. El zinc permanecerá en solución, en la cual el plomo y mercurio permanecen sin disolverse como metales con agua destilada se coloca en un crisol de porcelana previamente pesado, y se pesa. Ahora suavemente se iniciara durante un periodo de 3-5 minutos, se enfria en desecador y se pesa el peso que se pierde es debido a la volatilización del mercurio. (15)

B.4.- SEPARACION DE MERCURIO DE HIERRO Y ZINC Y LOS GRUPOS ALCALINO Y ALCALINO TORREOS.

El mercurio es precipitado como sulfuro, de una solución de una sal de mercurio por la adición de ácido sulfhídrico y -- también por la adición de los compuestos del grupo del sulfuro de hidrogeno. Se debe agregar bastante ácido para evitar la -- precipitación de sulfuro de zinc el hierro, Al, Cl, Mn, Co, Ni, Zn, los metales alcalinos y alcalino terreos quedan en solución (15)

B.5.- SEPARACION DE MERCURIO A PARTIR DE COMPUESTOS DE ARSENICO, ANTIMONIO Y TITANIO.

Los sulfuros obtenidos por el peso de sulfuro de hidrogeno dentro de una solución ácida, preferentemente de cloruros, -- son recogidos con una solución amarilla de sulfuro de amonio. -- El arsenico, antimonio y titanio son disueltos, mientras que -- el sulfuro de mercurio permanece insoluble.

Los sulfuros de los alcalinos dificultan la solución de mercurio como también de arsenico, antimonio y titanio, de esta manera no puede ser usado como una separación efectiva.

Separación de mercurio desde Pb, Bi, Cu, y Cd; estos elementos permanecen con el mercurio sobre la supresión de As, Ti, como estos sulfuros son insolubles en sulfuro de amonio ( $\text{CuS}$  li

geramente soluble). Los sulfuros precipitados se colocan en -- una cápsula de porcelana y calentados con  $\text{HNO}_3$  diluido y finalmente con agua. Si existe mucho plomo en solución este puede -- contaminar el residuo por una porción existente oxidada de sulfato de plomo y permanece insoluble.

En este caso el residuo es tratado con agua regia, la solución diluida y el cloruro de mercurio se filtran cuidando en el residuo el  $\text{PbSO}_4$  y azufre.

El mercurio se determina como  $\text{HgS}$  por el método de sulfuro de amonio. (15)

#### B.6.- DETERMINACION DE MERCURIO POR PRECIPITACION CON SULFURO - DE AMONIO.

El siguiente método, sugerido por Volhard es aplicado generalmente para la determinación de mercurio. El elemento es -- precipitado por sulfuro de amonio  $\text{HgS}$ . El precipitado se di--suelve en sosa caustica y se vuelve a precipitar por la adición del nitrato de amonio de la solución la tio Sal de mercurio. -



Procedimiento: La solución acida de la sal de Hg es casi neutralizada por  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y entonces se calienta con un ligero -- exceso de sulfuro de amonio reactivo recientemente preparado. Se le agrega solución de  $\text{NaOH}$  hasta que el color oscuro del -

líquido se aclare. La solución se calienta a ebullición y se --  
le adiciona más NaOH hasta que el líquido sea claro. Si se pre  
senta Pb este permanecera sin disolver y deberá de ser filtrado.

Se le adiciona el nitrato de amonio a la solución en ex-  
ceso y la mezcla se calienta hasta que la gran cantidad de amo-  
nio es insoluble.

El líquido claro se decanta del precipitado a través de-  
un crisol gooch y el precipitado se lava por decantación con --  
agua caliente y finalmente transferido a un crisol y lavado dos  
ó tres veces más. El sulfuro de mercurio se seca a 110°C y pe-  
sado como HgS.

Cálculos:  $\text{HgS} \times 0.8622 = \text{Hg}$  o bien

$\text{HgS} \times 0.9310 = \text{Hg O}$  (15)

#### B.7.- SEPARACION DE MERCURIO EN MATERIA ORGANICA POR MEDIO DEL- METODO DE CARIUS.

El compuesto se descompone por el método de Carius por -  
el calentamiento de la muestra de un tubo cerrado con ácido ní-  
trico concentrado ( $d=1.42$ ). La cantidad de ácido nítrico no de  
be exceder de 3 ml. en un tubo de 50 ml. para evitar una explo  
sión.

La solución acida se neutraliza por la adición de hidró-  
xido de sodio en exceso.

Se le agrega cianuro de potasio en cantidad suficiente -

para disolver el óxido de mercurio precipitado y la solución se satura con  $H_2S$  gaseoso.

Se adiciona acetato de amonio y la solución se calienta para evaporar el  $NH_3$ ; se precipita el  $HgS$  y se filtra lavandose el residuo con agua caliente y con ácido clorhídrico diluido y finalmente con agua. El precipitado se seca a  $110^\circ C$  y se pasa como sulfuro de mercurio  $HgS$ . (15)

#### B.8.- DETERMINACION DE MERCURIO POR ELECTROLISIS

El mercurio es depositado como un metal de soluciones ligeramente acidas de sus sales.

Procedimiento: La solución neutra o ligeramente acida - de sales mercuricas o mercuricas es diluida en un vaso de preci pitados a 150 ml. con agua y 2 ó 3 ml. de ácido nítrico. La solución es electrolizada con una corriente de 0.1 a 0.5 amperes y una fuerza electromotriz de 3.5 a 5 volts.

Es recomendable tener una gada en el cátodo o un disco - de platino con superficies interiores opacas un gramo de Hg pue de ser acortado al rededor de tres horas por el incremento en - la corriente de 0.6 a 1 amperes.

El metal se lava con agua sin interrumpir la corriente y en tal caso con alcohol se filtra con papel, el cátodo es colo cado en un desecador conteniendo potasa fundida y un pequeño -- disco de mercurio. El objeto de este mercurio es prevenir de -

el depósito por vaporización.

El incremento de paso en el cátodo es debido al mercurio metálico.

El mercurio puede ser electrolizado desde sus soluciones de tiosel obtenidas al disolver sus sulfuros en sulfuro de sodio concentrado. (15)

#### B.9.- METODO VOLUMETRICO DE TIOCINATO

Una muestra conteniendo 0.1 a 0.5 gramos de mercurio se coloca en un vaso y se descompone por la adición de 10 ml. de ácido sulfurico diluído (1:1) y 0.5 gramos de  $KMnO$  en cristales. La mezcla se agita y se calienta a baño maria. La solución se enfria y se diluye con 50 ml. de agua fria luego se calienta y el  $MnO_2$  disuelve por la adición de pocos cristales de ácido oxálico.

Se filtra la solución y el residuo se lava con ácido sulfurico diluído (1:10).

El grupo sulfuro es precipitado con  $H_2S$  y filtrado.

El precipitado se separa y coloca en un vaso y se disuelve con  $HNO_3$  diluído (2:1). La solución se diluye con agua caliente y filtrada el  $HgS$  que queda en el residuo se lava con  $HNO_3$  (1:1).

El residuo que es  $Hg$  se le agrega un poco de agua caliente y 5 ml. de  $H_2SO_4$  más 0.5 gramos de  $KMnO_4$  y se calienta la-

mezcla a baño maría, se le agregan cristales de ácido oxálico - hasta que el  $MnO_2$  se disuelva y se calienta la mezcla de nuevo en baño maria para destruir el exceso de ácido oxálico.

La solución se enfria y se diluye a 100 ml.

5ml. de una solución saturada de sulfato férrico acidifi cada con  $HNO_3$  se agrega y la solución normalizadora con solu - ción de tiocinato 0.1N (15)

1 ml. de tiocinato 0.1N = 0.01003 g. Hg.

Soluciones Usadas.

Indicador férrico.- Se prepara una solución saturada de sulfato férrico de amonio se le agrega suficiente ácido nítrico para aclarar la solución son usados en la determinación por este método.

El nitrato férrico puede ser usado en lugar del sulfato férrico.

Reactivo de Tiocinato.- Un decimo de solución normal -- puede ser hecha al disolver 7.4 gramos de  $NH_4CNS$  ó 9.2 gramos - de  $KCNS$  en agua diluyendo un poco.

La solución puede ser normalizada con una solución de -- plata conteniendo 0.01074 gramos de plata por ml. 40 ml. de esta solución de plata son tomados y se diluyen a 100 ml. El indicador férrico es agregado y la solución se normaliza con la - solución de tiocinato cada adición de tiocinato producira tempo ralmente color rojo hasta tener la coloración leve pero perma--

nente por la adición extra de una gota.

El tiosulfato así preparado puede ser utilizado en el método descrito anteriormente. (15)

#### B.10.- ANALISIS CUANTITATIVO PARA IDENTIFICAR MERCURIO METODO - GRAVIMETRICO.

La determinación cuantitativa del mercurio en los minerales que lo contienen se efectúa generalmente por el procedimiento de Eschka, que consiste en descomponer en un crisol el cinabrio mediante el hierro metálico y recoger los vapores de mercurio en la tapa del mismo, que es de oro y se mantiene enfriada con agua. Para ello se pesan según su riqueza, de 0.5 a 10 gramos de mineral pulverizado, se mezclan con limaduras de hierrobien desengrasado y el conjunto se cubre con una capa de limaduras y otra de óxido de zinc; encima del crisol se dispone una tapadera de oro, previamente pesada de forma cóncava, que ajuste perfectamente al mismo, y cuya parte superior de crisol protegiendo la tapa mediante una arandela de amianto para que los gases calientes del mechero no actúen sobre ella; se apaga la llama se deja enfriar, se expulsa el agua de la tapadera y, despues de sacarla al baño maría, se pesa; el aumento de peso de la cantidad de mercurio de la muestra ensayada. Cuando se trata de sales volátiles de mercurio, como los cloruros y sulfatos se emplea generalmente el aparato de Rose, que consiste en un -

tubo de combustión de 40 centímetros de largo y unos 15 milímetros de diametro cerrado por un extremo el cual se carga primeramente con una capa de unos 3 a 5 centímetros de magnesia groseramente pulverizada, después con una mezcla de mineral y cal viva y finalmente con la cal viva sola, manteniendo el conjunto en un sitio mediante un tapón de aminato; el extremo abierto -- del tubo se estira en punta y se dobla de manera que pueda sumergirse en una matracito lleno de agua. Se calienta fuertemente en el tubo, primero la cal viva y después la mezcla del mineral con la cal y finalmente la magnesita, produciendose la descomposición de las sales de mercurio cuyos vapores se desprenden y son expulsados luego por el gas carbónico que desprende la magnesita. En el fondo del vaso se recogen unas gotitas de mercurio que pueden pesarse, o amalgamarse y pesar la amalgama obtenida. El mercurio disuelto en las aguas de condensación se determina agregando ácido clorhídrico y precipitando el mercurio con ácido fosforoso en estado de cloruro mercurioso, el cual, -- junto con las demás impurezas que también pudieran precipitar -- se recoge por filtración y en el precipitado obtenido se determina el mercurio mediante el procedimiento Eschka. (3)

#### C. PROCEDIMIENTO USADO EN EL ANALISIS CUANTITATIVO DE LA MUESTRA.

Para analizar en forma cuantitativa el mercurio de la --

muestra, se hizo una variación al método de eschka, que a cont  
nuación se describe:

Material utilizado:

1 mechero para altas temperaturas.

1 crisol de fierro

1 refrigerante de cobre

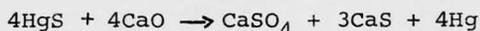
1 lámina de plata

(FIGS. 5 y 6)

Técnica:

Se pesan 0.5 gramos de mineral finalmente pulverizado, -  
pasando a través de un tamíz de 100 mallas y 1 gramo de óxido -  
de calcio (CaO) que actúa como fundente y usado también para fi  
jar cualquier sulfuro que podría ser volatizado; se colocan en-  
el crisol; este es tapado con la lámina de plata, previamente -  
pesada, cuidando que quede perfectamente tapado el crisol, so--  
bre la lámina de plata se coloca el sistema refrigerante el - -  
cual es necesario para condensación y la amalgamación se coloca  
sobre el mechero durante un tiempo determinado en el cual se fi  
ja experimentalmente para cada espécimen de mena. (3,12)

Reacción efectuada:



Calculos:

- a).- Pesar la lámina de plata antes de la reacción.
- b).- Pesar la lámina de plata después de la reacción.

c).- Se obtiene la diferencia entre las dos pesadas.

d).- Se divide entre el peso de la muestra y se multiplica por-  
100 dándonos el por ciento de mercurio.

$$\% \text{ Hg} = \frac{(\text{peso placa de plata-mercurio}) - (\text{peso placa de plata}) \times 100}{\text{peso de la muestra}}$$

#### D- RESULTADOS DEL ANALISIS QUIMICO CUANTITATIVO

Se analizó el mineral previamente clasificado en 3 tama-  
ños distintos obteniéndose los resultados del por ciento de mer-  
curio.

MALLA	% DE MERCURIO
2	6.046
4	6.533
10	7.253

Además se determinó el tiempo de residencia, que es el -  
tiempo promedio en el que un paquete de reactivos permanece en-  
el reactor en este caso crisol; obteniéndose los resultados que  
se muestran en las siguientes gráficas. 1, 2 y 3

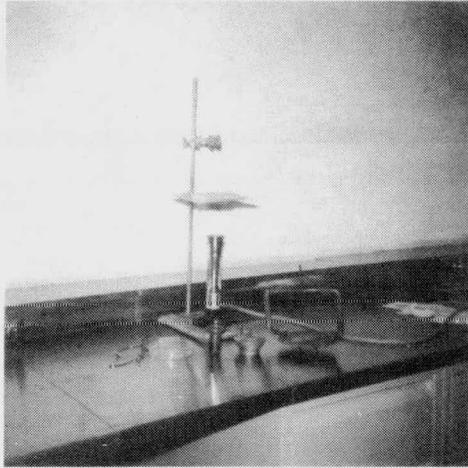


FIG. 5 ANALISIS QUIMICOS

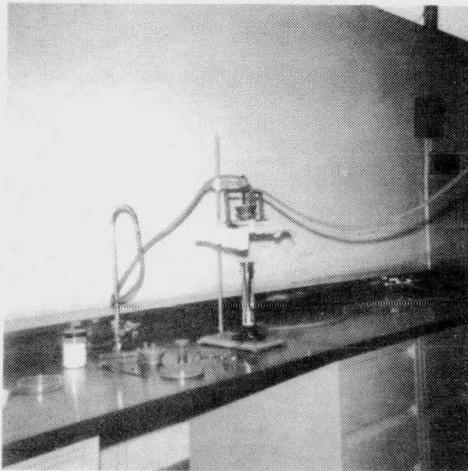
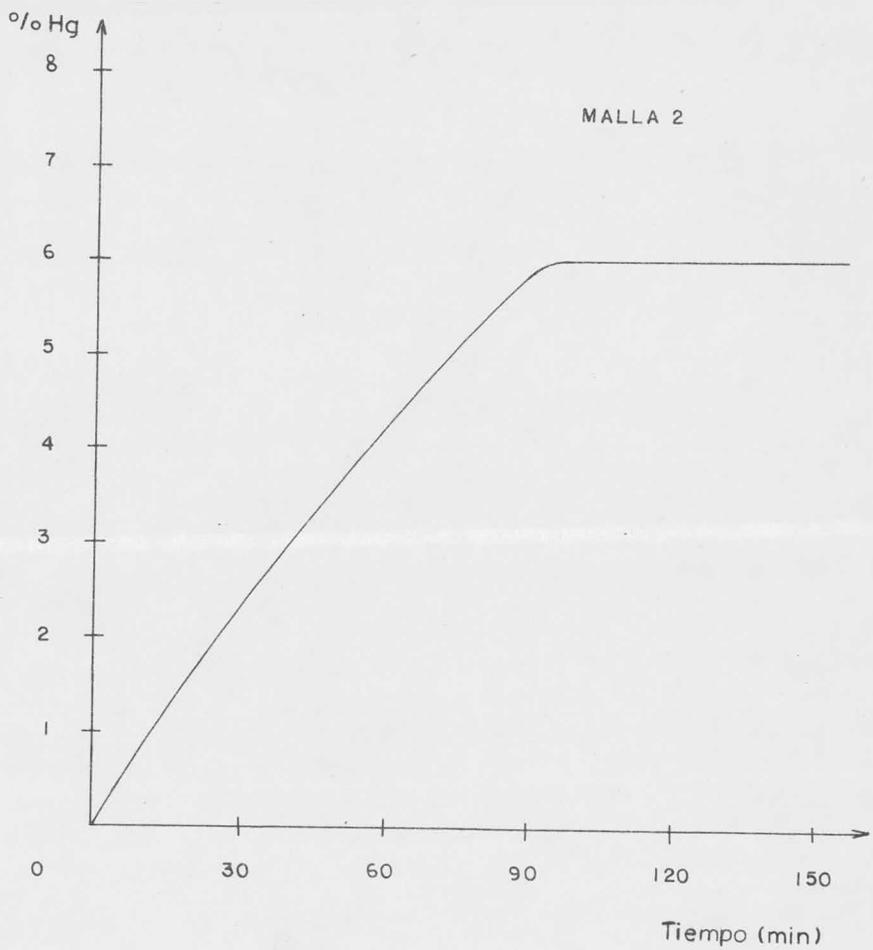
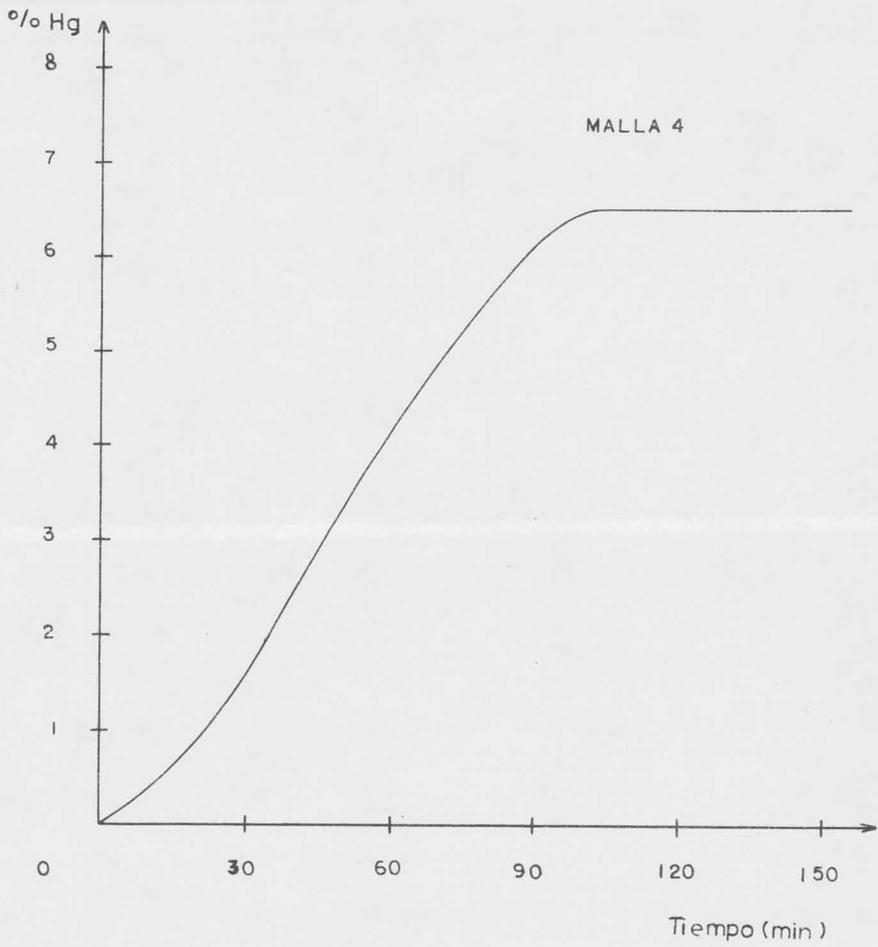


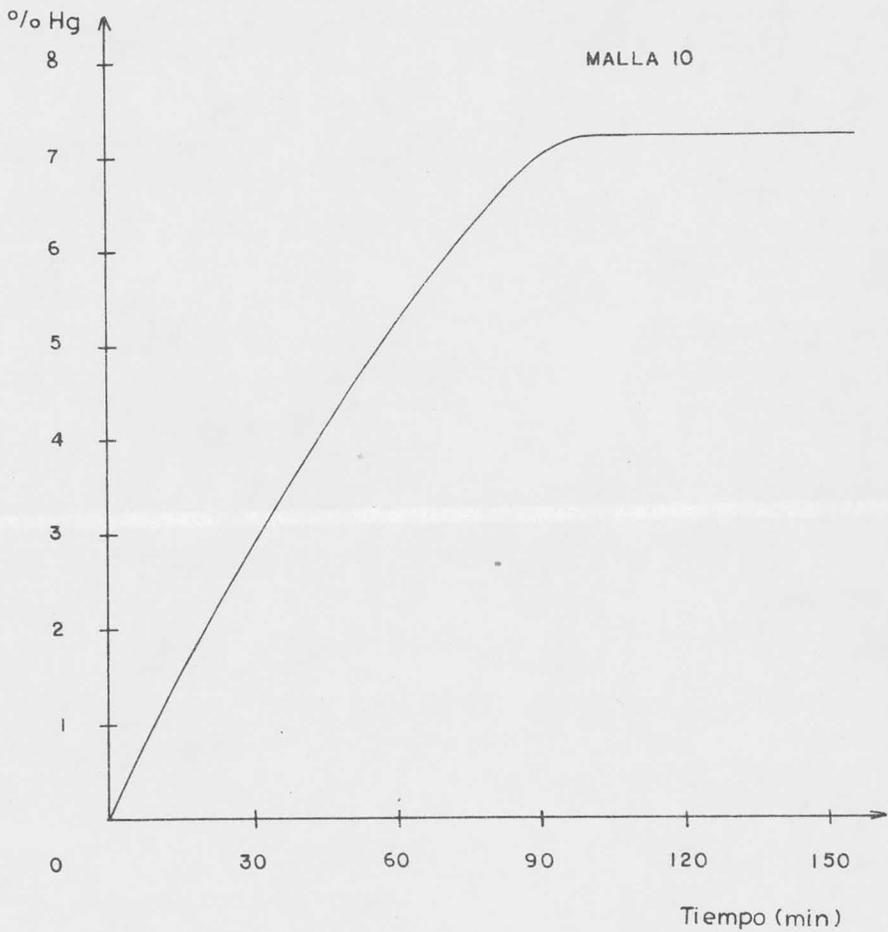
FIG. 6. DETERMINACION DE MERCURIO



GRAFICA 1



GRAFICA 2



GRAFICA 3

CAPITULO VI

ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL

## ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL.

## A. GENERALIDADES.

Principio.- Esta basado en la determinación de absorción ó liberación de energía como función de la temperatura comparando con una sustancia de referencia bajo las mismas condiciones.

Ventajas.- Rápida caracterización por medio de una -- temperatura de reacción específica de muy diversos materiales -- con un aparato sencillo de bajo costo de inversión, mediante el cual es posible tener datos calorimétricos cuantitativos.

Desventajas.- En trabajos cuantitativos los resultados son poco más o menos sensitivos a las condiciones de preparación de las muestras, los límites impuestos al método pueden ser por evaporación, combustión o reacción de la muestra con el crisol. (9)

Sensibilidad.- Se pueden detectar impurezas en concentraciones de más de 2%.

Constitución.- Un horno que contiene dos termopares-diferenciales (algunos con tres), un programador, un registrador doble y un canal provisto de un preamplificador. (9)

Aplicaciones.- La principal aplicación es la comprobación de la estabilidad térmica de los compuestos, la comprobación de las identidades de los compuestos y para asegurar, -- que en una reacción específica, se ha formado un nuevo compues-

to y que el producto no sea simplemente el material original - sin reaccionar y en general, el A.T.D. se continua usando en - la solución de problemas químicos de síntesis y análisis; cerá- micos; sustancias orgánicas, catálisis, cementos, yesos, meta- les y combinaciones metálico-cerámicas, tierras blanqueadoras, silicones, operaciones industriales, materiales asociados con- los programas de energía nuclear, mineralógicos, petrográficos y en el área de los polímeros. (9)

Introducción.- El Análisis Térmico Diferencial (A.T. D.) es una técnica en la cual una sustancia se caracteriza por medio de una reacción térmica que ocurre cuando ésta es sometida a un cambio gradual de temperatura, una cantidad de calor - se suministra o se absorbe de los alrededores y de acuerdo a - las dos funciones, la reacción en estudio es exotérmica o endo- térmica. (7)

Historicamente hablando esta forma de análisis ins- trumental se deriva de la termogravimetría, que es un procedi- miento en el cual (también como resultado de un cambio en la - temp) en la que se determina la ganancia o pérdida de peso y - no la absorción diferencial, ni la emisión de calor. En 1978- Hannay y Ramsay hicieron experimentos de esta manera sobre va- rios hidróxidos.

Las bases del Análisis Térmico Diferencial, fueron - asentadas en 1887 por Lechatelier durante una investigación --

sistemática sobre arcillas. Lechatelier determinó directamente sobre la muestra. Este principio de determinación ha estado -- sin cambio hasta la fecha, pero el proceso experimental ha sido mejorado por numerosos investigadores, de quien Smother y Yao - Chiang publicaron una extensa lista en 1958. Un importante mejoramiento ha sido la eliminación de factores externos en la de terminación, primero realizada por medio del circuito diferencial de termopares de Roberts-Austen (1889). Un diagrama de la forma usual del aparato de A.T.D. está dada en el diagrama 1 .

En el A.T.D. cualitativo, la temperatura en la cual - una reacción endotérmica o exotérmica toma lugar se observa con exactitud por referencia a la temperatura correspondiente de -- los picos máximos eso es posible la caracterización de la sustancia. (9)

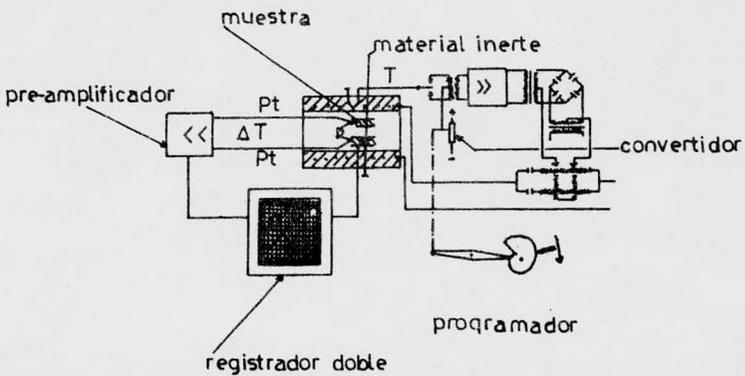


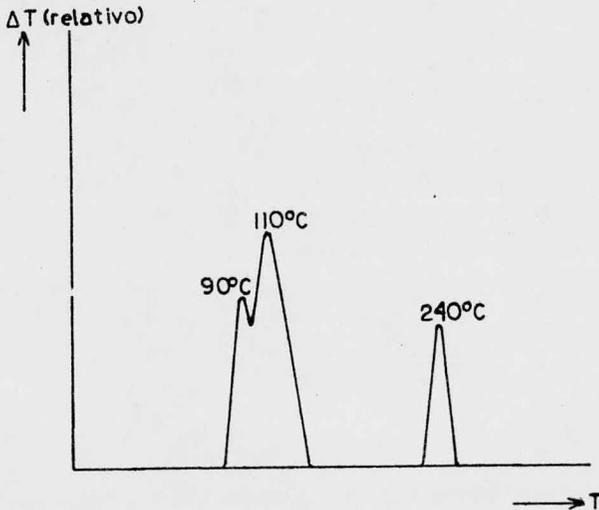
Diagrama 1 completo de un aparato para el A.T.D.

Por integración del área entre el pico y la línea cuantitativa, se pueden obtener los datos calorimétricos.

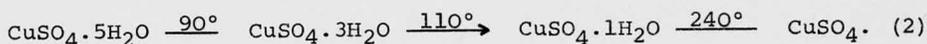
El proceso se puede enfocar hacia la calorimetría dinámica; y la absorción o liberación de calor es determinado como -- una variable de la temperatura. La única dificultad esta en encontrar el número de calorías correspondientes a una cierta -- área.

Los cálculos involucrados con este objeto se pueden llevar a cabo pero son innecesarios para el uso un calibrador simple.

Una curva típica de A.T.D. se muestra en la gráfica 4 varias fases de transición toman lugar por calentamiento de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  se puede distinguir con claridad (9) .



Gráfica 4 Curva para A.T.D.



## B. APARATOS Y TECNICAS EXPERIMENTALES

El aparato requerido para ATD. consta de dos pequeños vasitos uno de los cuales contiene la sustancia bajo investigación y el otro el material de referencia o inerte. Estos vasitos son colocados en un horno que es calentado o enfriado en un rango constante. La diferencia en temperatura entre la muestra y la sustancia de referencia se registra con la temperatura del horno

Si los resultados obtenidos son comparables todos los experimentos deben ser hechos en el mismo vasito. Su forma, dimensión peso y el material del cual están hechos todos los factores que pueden afectar las curvas, y debe ponerse especial atención en este punto particularmente en ATD, cuantitativo.

En la técnica de ATD. la preparación de la muestra también requiere gran cuidado. El calor liberado o absorbido a una cierta temperatura debe ser removido o remplazado tan rápidamente como sea posible por la masa de la muestra.

Sobre esta explicación, la distribución del tamaño de grano tiene una influencia distinta sobre la posición del pico máximo en la curva. El experimento de Caillere (1939) Speil (1945)-Kulp (1951) y otros sobre varias arcillas minerales han demostrado claramente este efecto.

El grado de cristalinidad de la muestra también tiene -- una influencia sobre la reproducibilidad.

La diferencia en la densidad del material puede causar -- discrepancias similares, ganando para su influencia sobre la -- transferencia de calor al termopar. Este efecto se observa mas marcadamente en una temperatura baja donde la transferencia es -- principalmente debido a la conducción; en una temperatura más -- alta la influencia tiende a desaparecer ganando la transferen-- cia por radiación. Las curvas de ATD. más reproducible toman-- do la mínima porción en la línea cero, se pueden obtener por el uso de métodos estandard de comprensión de la muestra y la sus-- tancia de referencia.

Como regla se coloca un block sólido de un metal tomando -- su alta conductividad térmica (níquel, cobre, o platino), para-- evitar el gradiente termal en este block. Debe ser notado siem-- pre, que en muchos casos la capacidad térmica de el termopar -- tiene un efecto más largo que el block muestra. La posición y-- tamaño de los hoyos en el block tienen también una influencia -- sobre las curvas obtenidas., generalmente la geometría del hor-- no debe ser los más simetrica posible.

En algunos casos puede ser aconsejable cubrir los hoyos-- del block durante el calentamiento para prevenir el calentamien-- to desigual de la muestra por radiación directa con un movimien-- to consecuente en la linea cero. En el caso de reacción asocia--

da con un cambio de peso. De cualquier manera cubriendolo, -- puede resultar considerable el cambio en el pico máximo, y causar la relativa intensidad del pico, para ser más alto o más bajo de acuerdo a los cambios que involucran el aumento o disminución del peso respectivamente.

Un arreglo muy usado es uno en el cual los termopares -- son encajados en dos vainas cerámicas cubiertas con dos hojas -- de platino delgadas conteniendo respectivamente el material activo y el inerte.

Este método produce un pico alto relativo en la curva de ATD. De cualquier manera se debe dar preferencia al método de Borma. Dos pequeños crisoles de níquel o platino son colocados sobre las conecciones de los termopares (fig. 7) de esta manera se evita que no esten en contacto directo con la sustancia examinada. (3 y 7).

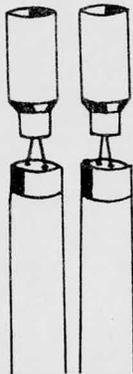


Fig. 7 Crisoles para la muestra y material de referencia colocados directamente sobre la conexión de los termopares diferenciales.

Con este arreglo no solamente los polvos pueden ser examinados, sino también líquidos y fundidos. La liberación de - calor, (aquí depende únicamente de la cantidad de material) es- te se lleva afuera directamente a las conexiones del termopar en conexión con los aparatos registradores.

La diferencia potencial se beneficia por los dos termo- pares en oposición y se registra por un aparato ad hoc usa un- registrador doble. El segundo es empleado para registrar tem- peraturas. La tensión diferencial producida por los termopa-- res es de una magnitud de microvolts para que los registradores comerciales disponibles, los cuales tienen una sensibilidad de unos pocos milivolts y para que pueda ser usado es necesario - adaptarle un preamplificador en este canal.

Para obtener y reproducir satisfactoriamente las curvas de A.T.D. es esencial tener un programador de temperaturas. Nu- merosos investigadores han demostrado que esto puede tener una importancia influencia. Un intervalo restringido de calenta-- miento disminuye el efecto de la reacción exotérmica. Un au- mento en el intervalo de operación lo aumenta, ambos, la tempe- ratura en la cual la reacción comienza y aquella en la cual el pico máximo esta situado. Un buen ajuste en el programador de temperatura (usualmente de 10-12.5°/min.) por medio de un - - transmisor de calor indispensable para el trabajo exacto del - A.T.D.

Para determinaciones cuantitativas calorimétricas la integración de la superficie del pico pueden ser sacados con un planímetro. Un aparato desarrollado para el mismo propósito -- es el Ball And Disc. Integrator (Dis. Instruments Inc. Santa Anna, Cal. U.S.A.) .

Una técnica simple para encontrar la correlación entre el número de calorías liberadas por la muestra y la integración de la superficie correspondiente consiste en remplazar el porta muestras por un cuerpo calibrado. Este aparato consta de un pequeño vaso similar provisto con una resistencia calibrada a través de la cual una corriente conocida es pasada durante un tiempo definido. Para usar la fórmula  $Q = 0.24 I^2 R t$  para la cantidad de calor Q (en KCal) producida por una cierta corriente I, uno puede calcular el número de calorías equivalente a una cierta superficie en la temperatura en cuestión. (6, 7, 9).

#### C.- POSIBILIDADES Y LIMITACIONES.

La selección de la sustancia de referencia para el análisis es importante y algunas reglas generales para seleccionarla pueden ser útiles.

La sustancia de referencia en ningún caso debe sufrir -- una reacción en el intervalo de la temperatura investigada, en otras palabras debe ser inerte. Además su características de temperatura (especialmente su capacidad de calor y su conducti-

vidad térmica) debe ser tan cercana a aquellas de las sustancias examinadas como sea posible.

El óxido de aluminio y los caolines calcinados son usados frecuentemente. En algunos casos esto puede ser de beneficio para diluir la reacción material a una cierta extensión (25 a 50%) con la sustancia inerte empleada. De esta manera por un lado., la característica térmica de las sustancias en dos crisoles son traídas más cerca de una a otra, por otro lado se pueden evitar los picos excesivamente largos en las curvas de ATD. - - (particularmente en las reacciones exotérmicas) son evitadas. - - Una selección minuciosa debe ser siempre hecha antes de cada de terminación.

El intervalo de temperatura en el cual el ATD. es practicado esta determinado solamente por la naturaleza de la sustancia a ser examinada y el equipo disponible.

Para el estudio de la ignición propia de los componentes y mezclas y para investigaciones en una atmósfera arbitraria especialmente para aparatos designados para ATD estan hechos en los cuales la muestra puede ser probada en un controlador estático o en una atmósfera dinámica, o en un vacío.

Originalmente el ATD fué empleado particularmente para investigaciones mineralógicas. Numerosos procesos estándar y caracterizaciones han resultado de este hecho especialmente en la industria cerámica.

Para un incremento y extensión en el estudio de diversas sustancias su valor es relativamente barato y las técnicas experimentales están encontrando aplicaciones en otros campos, desde un principio es posible el estudio de ATD de todos fenómenos asociados con un cambio en el contenido de calor.

En química orgánica e inorgánica numerosas investigaciones se han realizado por este método. Estas incluyen el estudio de reacciones entre sólidos o entre sólidos gases, transformaciones de fase, la determinación de impurezas (1-2%) en minerales de arcilla (caolines, montmorilita, vermiculita etc.) La caracterización de carbonatos y óxidos hidratados de hierro y aluminio y la síntesis de varios minerales.

En muchos casos las curvas del ATD proveen completa información acerca de los materiales estudiados. En otros casos el ATD ha sido acoplado directamente con gran éxito con otras técnicas analíticas instrumentales varios instrumentos combinados han sido producidos. Mencionamos solamente el registro simultáneo de la curva del ATD y el dato termogravimétrico, cromatografía de gases, dilatogramas y conductividades eléctricas. Una interpretación del resultado junto con aquellas investigaciones de rayos X experimentos químicos y metalúrgicos etc. con frecuencia muestra la cabal caracterización del mineral. (6,7,9)

## D.- APARATOS COMERCIALES.

En el mercado competitivo se coloca una serie de aparatos para el A.T.D. conteniendo el crisol y el termopar montado en -- una armadura adecuada, el registrador doble ( $X_1X_2$  o XY) con un -- amplificador preliminar para el canal de T, el horno con un -- programador y el alimentador por medio de un transistor.

Un modelo conocido para el trabajo de A.T.D. producido -- por Linseis, es colocado en el mercado por Gebr. Netsch, Abt. -- Prüfgräte, Selb, Germany. Posteriormente Linseis (Selb, Germa- ny) hace este aparato por su propia cuenta. Como resultado de- investigaciones sistemáticas el aparato para A.T.D. de Linseis- ha sido altamente versatil (fig. 8).

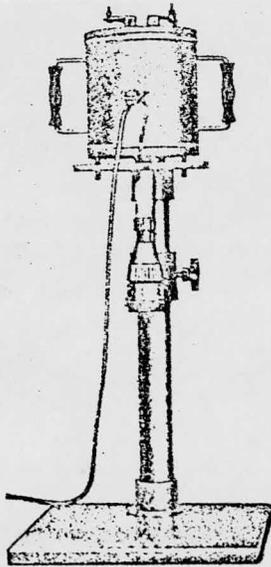


Fig. 8) Base con horno y aparato completo para A.T.D. (Linseis).

Se tienen especiales de este aparato para trabajar en --  
temperaturas moderadas ( $- 40^{\circ}$  a  $+ 400^{\circ}$ ), bajas temperaturas --  
(aire líquido o helio, fig. 9) y los intervalos hasta  $1500^{\circ}$  --  
horno SIC), hasta  $1750^{\circ}$  horno con revestimiento de Rodio), has-  
ta  $2200^{\circ}$  (horno de carbón).

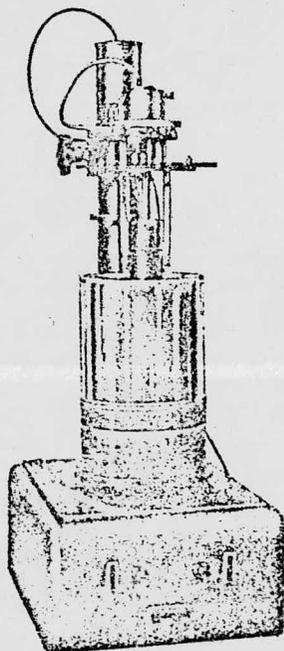


Fig. (9) Aparato completo de A.T.D. para investigaciones e bajas  
temperaturas (Linseis).

Las siguientes firmas americanas son también activas en-  
el campo del A.T.D.:

Eberbach Corporation, Ann Arbor, Michigan; Technical - - Equipment Corporation of Denver, Colorado; Perkin-Elmer, Instrument Division, Norwalk, Connecticut (estos instrumentos registran directamente el número de calorías liberadas o absorbidas. De acuerdo a las especificaciones técnicas una cantidad de 0.4-mg. de material es suficiente para un análisis cuantitativo. La temperatura máxima es 500°); American Instrument Co. Silver - - Spring, Maryland.

Dupont de Nemours ha colocado recientemente un aparato de A.T.D. en el mercado, producido especialmente para investigaciones de polímeros.

En Francia hay manufactura de Micro-analizadores Térmicos Diferenciales (Licencia CNRS, Bureau de Liaison, Paris), un aparato que tiene una buena sensibilidad y un poder de resolución, el límite de temperatura es de 1250°. (9)

#### E. PROCEDIMIENTO USADO EN EL ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL DE LA MUESTRA

Forma de operar un aparato analizador térmico diferencial. Se inserta un termopar muy delgado dentro de un tubo de muestra disponible, conteniendo de 0.1 a 10 mg. de muestra; en un duplicado del tubo se coloca un material de referencia, o bien puede estar vacío. Los dos tubos se insertan dentro del bloque de la muestra lado a lado y se calientan a una velocidad

uniforme.

Como el análisis térmico diferencial es un método dinámico es esencial que todos los aspectos de la técnica sean estandarizados con el objeto de obtener resultados reproducibles estos incluyen el pretratamiento ó acondicionamiento, tamaño de la partícula y empaçado de la muestra, dilución de la misma y la naturaleza del diluyente inerte. Los materiales cristalinos deben molerse para pasarlos a través de un tamiz de 100 mallas.

Los resultados se interpretan en gráficas del perfil del  $\Delta T$  como una función de T y nos indican ganancias o pérdidas de energía en la muestra bajo investigación.

Cuando ocurre un cambio endotérmico la temperatura de la muestra baja con respecto a la de referencia, debido al calor requerido para llevar a cabo la transición. Cuando esta se ha terminado, la difusión térmica lleva nuevamente a la muestra al equilibrio, el trazo térmico mostrara una aguda depresión seguida por un regreso a un valor casi cero para  $\Delta T$ . (6)

Para el desarrollo del análisis térmico diferencial del mineral en estudio se utilizó el equipo que se describe:  
Aparato portátil para A.T.D. fabricado por Eberbach & Son, Co - Ann Arbor, Michigan, U.S.A.

Horno de tipo vertical con resistencia de tantalio.

Control de calentamiento reóstato y cronómetro.

Bloques portamuestras tres de níquel.

Termoelementos cromel-alumel.

Registro manual.

sustancia de referencia alúmina inerte calcinada.

(Figuras 10, 11).

#### F. RESULTADOS OBTENIDOS EN ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL.

Los resultados se muestran en la gráfica 5 y el estudio de esta gráfica se puede apreciar que el mineral en estudio es cinabrio (sulfuro de mercurio); el cual se detecta en la gráfica por medio de los picos A y B señalados, el pico A corresponde a la inversión de cinabrio en metacinabrio y el pico B nos muestra el cambio de fase (sublimación) de cinabrio; éste último -- cambio entálpico se puede aprovechar para extraer el mercurio -- en estado metálico del mineral (cinabrio) por medio de la reacción del sulfuro de mercurio (HgS) con el oxígeno:



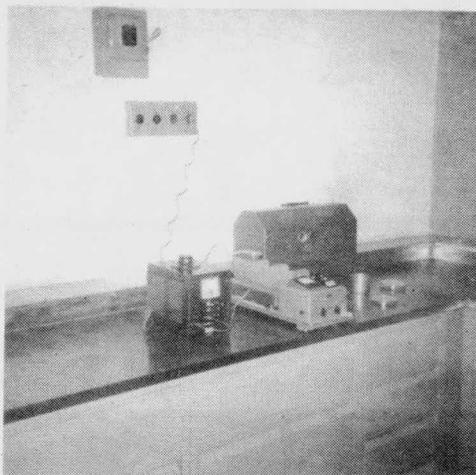
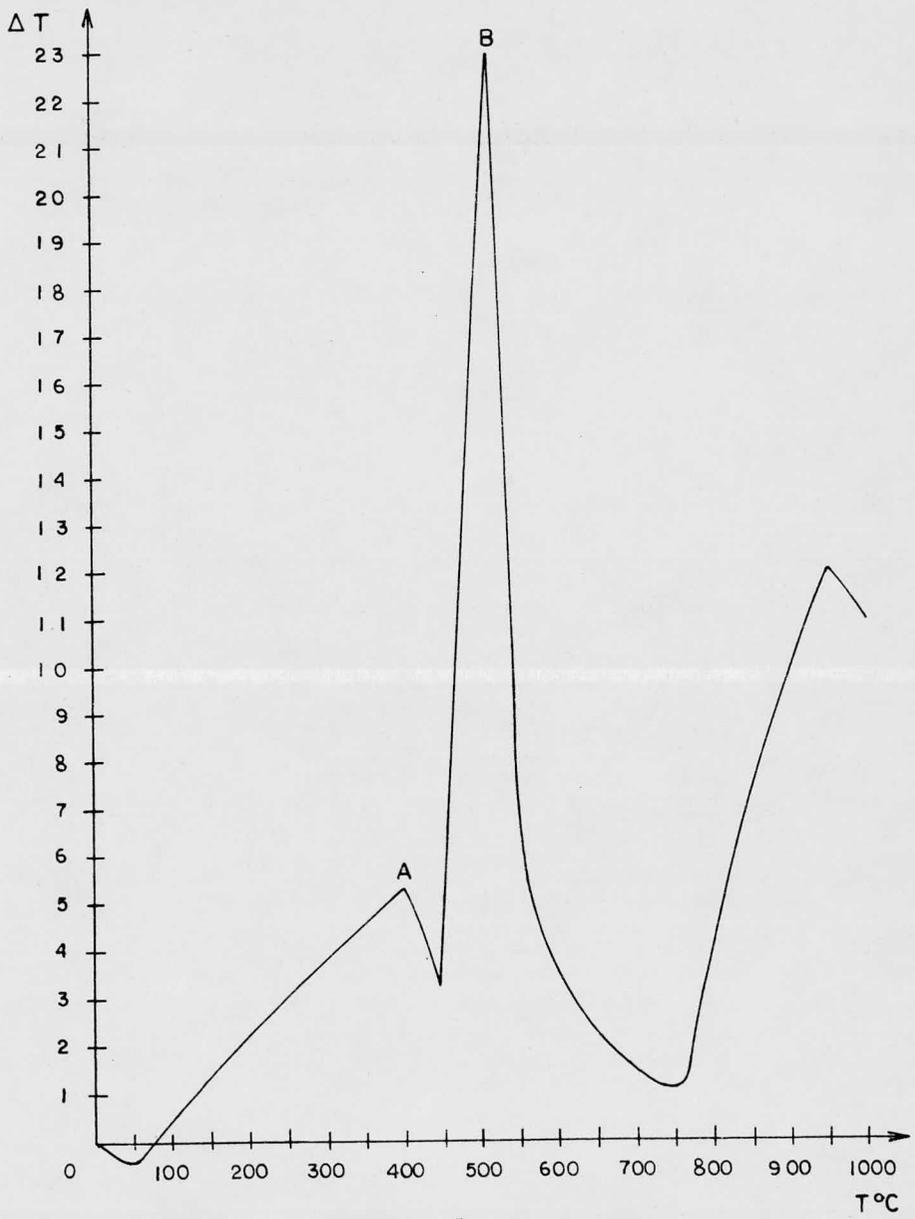


FIG. 10 APARATO PORTATIL PARA EL A.T.D.



FIG. 11 OPERACION DEL APARATO PORTATIL  
PARA EL A.T.D.



GRAFICA 5

CAPITULO VII

CONCLUSIONES.

## CONCLUSIONES:

## MUESTREO:

Para el muestreo del mineral se utilizo el método de amon-tonado y cuarteo, debido a que la cantidad de mineral no excedia de 50 toneladas métricas y el tamaño de particula menor de 5 cm.

## DENSIDAD:

Para la determinación de la densidad del mineral se em-pleo el método basado en el principio de Arquímedes, utilizando-la balanza de Kraus-Jolly, encontrando una densidad relativa de-2.68.

## ANALISIS QUIMICO:

Para el análisis químico se empleo el método Eschka por -ser el más aceptado en análisis industriales por su sencillés y-confiabilidad en los resultados. Los resultados obtenidos se --muestran a continuación:

MALLA	% MERCURIO
2	6.046
4	6.533
10	7.254

## ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL:

De los resultados de los análisis térmicos diferenciales,

se deduce que la muestra proporcionada, para el estudio, sublima a 540°C propiedad que aprovecha en la extracción de mercurio.

BIBLIOGRAFIA

## BIBLIOGRAFIA

- 1.- Ayres G. H. ANALISIS QUIMICO CUANTITATIVO; pág 55-58  
Harper & Roco Publicshers Ine; 1970.
- 2.- Bargalló M. TRATADO DE QUIMICA INORGANICA; Editorial  
Porrúa, S.A. 1962, México D.F.
- 3.- Calvet E. QUIMICA GENERAL APLICADA A LA INDUSTRIA --  
CON PRACTICAS DE LABORATORIO. (6 volúmenes) 3a. edición volumen  
2 pág. 695; Salvat Editores S.A. 1959 México D.F.
- 4.- Careaga, J.A., Cendejas, H.S., Rodríguez, C.H. y Ro-  
driguez C.C. (1974). LA SITUACION DE LA MINERIA EN MEXICO. Mé-  
xico, D.F., Centro de Investigación de Materiales U.N.A.M.
- 5.- Comisión de Fomento Minero; METODOS QUIMICOS PARA EL  
ANALISIS DE MINERALES, boletín número 7 (1954) pág. 57, México  
D.F.
- 6.- Instituto de Geología U.N.A.M.; CONTRIBUCION AL ESTU-  
DIO DE MINERALES Y ROCAS, boletín número 63 (1968), México D.F.
- 7.- Dean J., Merrits L., Willard H.; METODOS INSTRUMENTA  
LES DE ANALISIS; páginas 569-579; Editorial Cecsá; 1968; México  
D.F.

8.- Herrera V., A., Rodriguez C., H. (1974). OPTIMIZACION DE UN HORNO PARA LA TOSTACION DE CINABRIO. Estudio realizado en colaboración con el CONACYT para la Comisión del Rio -- Balsas México D.F., Centro de Investigación de Materiales U.N.-A.M.

9.- Krugers J. and Keulemans A.I.M. (editors); PRACTICAL INSTRUMENTAL ANALYSIS; Páginas 168-176; Esvier Publisching -- Company; 1965; New York U.S.A.

10.- Mason B.; MINERALOGIA; páginas 209-215; Editorial-Aguilar; 1966; México D.F.

11.- Perry H. J. CHEMICAL ENGINEERING HANDBOOK, editorial Mc Graw Hill; 4th Edition; Tokyo.

12.- Quintero N. M. (1975); ESTUDIO TECNICO-ECONOMICO DE UN HORNO DE RETORTA DE MERCURIO SITUADO EN LA MINA EL OCOTAL, - MUNICIPIO DE EL MINERAL DE SAN JOAQUIN, QUERETARO; (Tesis); México D.F.

13.- Rodríguez C. H.; (1972); ESTIMACION DE UN HORNO CONTINUO PARA LA TOSTACION DE CINABRIO; (Tesis); México D.F.

14.- Salisbury D. E. y Ford W. E.; TRATADO DE MINERALOGIA; 4a. Edición; Editorial C.E.C.S.A.; 1972; México D.F.

15.- Scott W. W. Sc. D. STANDARD METHODS OF CHEMICAL - - ANALISIS; Fifth Edition volumen one; páginas 576-583 Editorial D. Van Nostrand Company Inc; 1939; New York, U.S.A.

16.- Segura D. EL MERCURIO EN MEXICO; 1941; Secretaría - del Patrimonio Nacional; Dirección General de Minas y Petróleos; México D.F.

17.- Vogel A. I.; QUIMICA ANALITICA CUALITATIVA; páginas 1-5, 149-152; Editorial Kapeluse; 1969.